

1. ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ-ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Άτομο (άτμητο- α στερητικό + τέμνω) είναι το μικρότερο σωματίδιο ενός χημικού στοιχείου το οποίο διατηρεί τις χημικές ιδιότητές του στοιχείου με την έννοια ότι παραμένει αμετάβλητο κατά την εξέλιξη ενός χημικού φαινομένου (χημική αντίδραση). Η λέξη άτομο αρχικά εννοούσε το μικρότερο δυνατό άτμητο σωματίδιο αλλά στη συνέχεια ο όρος απέκτησε ειδικό νόημα στην επιστήμη όταν βρέθηκε πως και τα άτομα αποτελούνται από μικρότερα υποατομικά σωματίδια. Θεωρούνται τα μικρότερα δυνατά συστατικά κάθε υλικού σώματος που διατηρούν όμως στο ακέραιο τις ιδιότητές του. Αυτό που διαφοροποιεί τα υλικά στοιχεία μεταξύ τους είναι η αναλογία, ποιοτική και ποσοτική των ατόμων τους.

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα που προσπαθούν να περιγράψουν την δομή των ατόμων. Τα μοντέλα αυτά είναι τεχνητά, ονομάζονται **ατομικά πρότυπα** και εξηγούν σε μεγάλο βαθμό την λειτουργία των σωματιδίων αυτών. Κάθε ένα από αυτά έχει διάφορα μειονεκτήματα ανάλογα με την χρονική στιγμή που διατυπώθηκε και τις βασικές παραδοχές του. Γενικά όμως εξηγούν ικανοποιητικά και με μεγάλη ακρίβεια την πραγματικότητα.

Όλα τα άτομα αποτελούνται από τριών ειδών υποατομικά σωματίδια.

Τα **ηλεκτρόνια** που έχουν αρνητικό φορτίο και την μικρότερη μάζα

Τα **πρωτόνια** που έχουν θετικό φορτίο και μάζα 1836 φορές μεγαλύτερη από του ηλεκτρονίου

Τα **νετρόνια** που δεν έχουν φορτίο (ουδέτερα) και η μάζα τους είναι περίπου 1838 μεγαλύτερη από αυτή του ηλεκτρονίου.

Η απόδοση σε μάζα των σωματιδίων αυτών δεν γίνεται με τις συνήθεις μονάδες της καθημερινότητας. Συμβατικά έχει καθοριστεί ως μονάδα μέτρησης η **ατομική μονάδα μάζας με σύμβολο U** (unit = μονάδα). Μια ατομική μονάδα μάζας ισούται με το 1/12 (ένα δωδέκατο) της μάζας ενός ατόμου άνθρακα. Τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν ίση μάζα (1U). Η μάζα του ηλεκτρονίου είναι 1/1836 φορές μικρότερη (πιν 1.1).

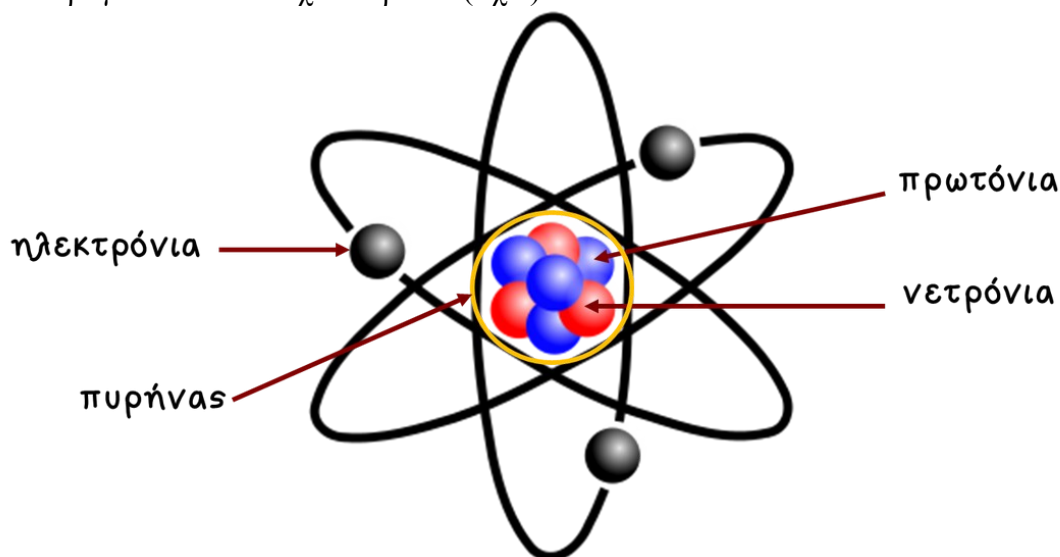
Σωματίδια	Πρωτόνιο	Νετρόνιο	Ηλεκτρόνιο
Σύμβολο	P	n	e
Μάζα	1,007U $1,673 \cdot 10^{-24} \text{g}$	1,009U $1,675 \cdot 10^{-24} \text{g}$	$5,486 \cdot 10^{-4} \text{U}$ $9,1085 \cdot 10^{-28} \text{g}$
Ηλεκτρική Φόρτιση	+1e	0	-1e

Πιν 1.1 (Καφούσιας)

Τα ηλεκτρικά φορτία των υποατομικών σωματιδίων ονομάζονται **στοιχειώδη φορτία** και συμβολίζονται με το σύμβολο **e**. Σε γενικές γραμμές ένα άτομο είναι ουδέτερο από πλευράς φορτίων

Όλα τα άτομα αποτελούνται από ένα **πυρήνα (nucleus)** που περιβάλλεται από ένα **ηλεκτρονιακό νέφος**. Ο συμπαγής πυρήνας αποτελείται από πρωτόνια και νετρόνια

που ονομάζονται **νουκλεόνια** και είναι θετικά φορτισμένοι. Το φορτίο αυτό καθορίζεται από το φορτίο των πρωτονίων. Αυτή η δομή ακολουθείται σε όλα τα άτομα. Μοναδική εξαίρεση το άτομο του «πρώτιου» που είναι ισότοπο (άλλη μορφή) του υδρογόνου και δεν έχει νετρόνια (Σχ 1).



Σχ.1.1 Ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια

Γνωρίζοντας τον αριθμό των ατομικών σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί με ακρίβεια κάθε άτομο.

Ο αριθμός των πρωτονίων λέγεται **ατομικός αριθμός Z** και προσδιορίζει το στοιχείο με ακρίβεια, δηλαδή όλες τις χημικές ιδιότητες και τις περισσότερες από τις φυσικές (ταυτότητα του στοιχείου). Με τον ίδιο αριθμό χαρακτηρίζονται και τα ηλεκτρόνια αφού είναι ίσα σε αριθμό με τα πρωτόνια.

Ο αριθμός των νετρονίων λέγεται **αριθμός νετρονίων N**

Ο αριθμός των νουκλεονίων λέγεται **μαζικός αριθμός A (ατομική μάζα)**.

Άρα $A=Z+N$

Το συνολικό φορτίο του πυρήνα καθορίζεται από αυτό των πρωτονίων και είναι $+Ze$.

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι ίσος με αυτόν των πρωτονίων, άρα και το φορτίο τους είναι ίσο στο μέτρο τους αλλά αντίθετα. Το άτομο λοιπόν συνολικά είναι ουδέτερα φορτισμένο.

Οι αριθμοί αυτοί είναι σταθεροί και αυστηρά καθορισμένοι αποδίδοντας έτσι τις ιδιότητες των στοιχείων. Αλλάζουν μόνο με επεξεργασίες πολύ υψηλής ενέργειας όπως η πυρηνική σχάση και η πυρηνική σύντηξη.

Από την περιγραφή φαίνεται ότι όλη σχεδόν η μάζα του ατόμου συγκεντρώνεται στον πυρήνα αφού η μάζα των νουκλεονίων είναι περίπου 1836 φορές μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων. Η μάζα αυτή είναι συγκεντρωμένη σε μια διάμετρο 10^{-12} cm. Ο χώρος που είναι διαθέσιμος για την κίνηση των ηλεκτρονίων έχει διάμετρο περίπου 10^{-8} cm. Άρα με δεδομένο ότι τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρή διάσταση ο ατομικός χώρος είναι πρακτικά κενός!

Τα ηλεκτρόνια ενός στοιχείου μπορούν να μεταπηδήσουν κάτω από συγκεκριμένες ενεργειακές συνθήκες στο άτομο άλλου στοιχείου και έτσι γίνονται οι χημικές

αντιδράσεις. Όταν άτομα ενός στοιχείου αλληλεπιδρούν με άτομα του ίδιου στοιχείου σχηματίζεται το μόριο του στοιχείου. Όταν η αλληλεπίδραση γίνεται μεταξύ ατόμων διαφορετικών χημικών στοιχείων σχηματίζονται τα μόρια των χημικών ενώσεων. Αν ενωθούν δύο άτομα οξυγόνου σχηματίζουν το μόριο του οξυγόνου ενώ αν ενωθούν δύο άτομα υδρογόνου με ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζουν το μόριο του νερού.

Ένα άτομο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Όμως μπορεί να προσφέρει ή να πάρει ηλεκτρόνια οπότε αποκτά φορτίο. Το άτομο αυτό λέγεται **ión** (ión-iónτος, ουδέτερη μετοχή του ρήματος είμι= πηγαίνω, το οδεύον, αυτό που πηγαίνει προς μια κατεύθυνση). Συμβολίζεται με το σύμβολο του στοιχείου και ένα πρόσημο σε εκθέτη δεξιά. Όταν χάσει ηλεκτρόνια έχει θετικό ηλεκτρικό φορτίο (θετικό íon A^+ , κατίον), ενώ αν πάρει ηλεκτρόνια έχει αρνητικό φορτίο (αρνητικό íon A^- , ανión).

Ο αριθμός Z είναι σταθερός και χαρακτηριστικός για κάθε άτομο. Μπορεί όμως να αλλάξει ο αριθμός των νετρονίων άρα ο A να είναι διαφορετικός. Στοιχεία λοιπόν που έχουν ίδιο Z αλλά διαφορετικό A , εμφανίζουν συγγενή συμπεριφορά και ονομάζονται **ισότοπα**. Κλασικό παράδειγμα είναι ο άνθρακας. Στη φύση υπάρχουν δύο μορφές ατόμων άνθρακα, η μία με 6 νετρόνια και η άλλη με 7 νετρόνια. Τα πρωτόνια όμως και στις δύο μορφές είναι 6. Στην πράξη τα περισσότερα στοιχεία είναι μίγματα ισοτόπων. Για παράδειγμα ο σίδηρος έχει 4, ο άργυρος 2, ο κασσίτερος 10 κλπ.

Το απλούστερο άτομο είναι το ισότοπο του υδρογόνου πρώτιο που έχει ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Έχει δηλαδή ατομικό αριθμό $Z=1$ και μαζικό αριθμό $A=1$. Το ισότοπο του υδρογόνου που έχει δύο νετρόνια λέγεται τρίτιο και είναι ασταθές, έχει δηλαδή $Z=1$ και $A=2$.

Ολοκληρώνοντας την περιγραφή της σωματιδιακής φύσης των ατόμων πρέπει να αναφερθεί η ύπαρξη και των **υποατομικών σωματιδίων**. Τα ατομικά σωματίδια βρέθηκε ότι αποτελούνται από ακόμα μικρότερα σωματίδια, τα **quarks**. Το ηλεκτρόνιο «συνυπάρχει» με το νεutrίνο, σωματίδιο με ελάχιστη μάζα (σχεδόν ανύπαρκτη) και τα δύο μαζί λέγονται λεπτόνια. Υπάρχουν και άλλα υποσωματίδια που περιγράφονται από μοντέλα της κβαντομηχανικής φυσικής και εξηγούν την συμπεριφορά και τις ιδιότητες των υλικών σωμάτων ερμηνεύοντας τα φαινόμενα του μικρόκοσμου (μόρια, άτομα, πυρήνες, στοιχειώδη σωματίδια).

ΑΤΟΜΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ

Για την ερμηνεία των διαφόρων φυσικών και χημικών φαινομένων έχουν αναπτυχθεί διάφορα **ατομικά πρότυπα**, δηλαδή θεωρητικά και πειραματικά μοντέλα που προσπαθούν να περιγράψουν τους μηχανισμούς και τις αντιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Κανένα από αυτά τα πρότυπα δεν εξηγεί πλήρως το σύνολο των φαινομένων. Συνδυάζοντάς τα όμως αναπτύσσεται μια ικανοποιητική εικόνα για τα συμβαίνοντα. Στη συνέχεια θα αναπτυχθούν πολύ βασικές γνώσεις σχετικά με αυτά τα πρότυπα.

Η αρχική περιγραφή από τον Bohr (1913) αφορούσε μια ανάλογη με το πλανητικό σύστημα περιγραφή, που αφορούσε την απλούστερη μορφή ατόμου με ένα

ηλεκτρόνιο. Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε καθορισμένες κυκλικές ή ελλειπτικές τροχιές (Σχ 1.1). Επειδή ο πυρήνας έχει σχετικά πολύ μεγάλη μάζα δεχόμαστε ότι είναι πρακτικά σε σταθερή θέση. Ο θετικά φορτισμένος πυρήνας ασκεί μια κεντρομόλο ελκτική δύναμη (Coulomb) στα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Η δύναμη αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη με την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα. Όσο μεγαλύτερη η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα τόσο τόσο μεγαλύτερη και η ενέργειά του. Αποκτά την μέγιστη τιμή της όταν το ηλεκτρόνιο τείνει να βρεθεί στο άπειρο. **Άρα για να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο από τον πυρήνα απαιτείται κατανάλωση ενέργειας.**

Η επιταχυνόμενη κίνηση των ηλεκτρονίων (φορτίο) δημιουργεί ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Θα έπρεπε λοιπόν κάποια στιγμή να χάνει την ενέργεια του εξαιτίας της εκπομπής αυτής της ακτινοβολίας. Αυτό όμως δεν συμβαίνει. Για να εξηγηθεί αυτό ο Bohr πρότεινε δύο παραδοχές (συνθήκες Bohr) .

Με την πρώτη συνθήκη καθόρισε συγκεκριμένες τροχιές περιφερικά του πυρήνα στις οποίες επιτρέπεται να κινούνται τα ηλεκτρόνια. Κάθε τροχιά αντιστοιχεί και σε συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση (στάθμη) του ηλεκτρονίου. Οι ακτίνες των τροχιών αυτών και οι αντίστοιχες ταχύτητες αντιπροσωπεύονται από έναν χαρακτηριστικό και καθορισμένο ακέραιο αριθμό, τον **κβαντικό αριθμό (n)**. Για $n=1$ η ακτίνα έχει τη μικρότερη τιμή, ενώ για $n=\infty$ αποκτά τη μέγιστη. Η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι το άθροισμα της κινητικής του ενέργειας εξαιτίας της περιστροφής του και της δυναμικής του εξαιτίας της μάζας του.

Η δεύτερη παραδοχή του Bohr αφορά την δυνατότητα του ηλεκτρονίου να εκπέμπει ενέργεια όταν μεταπηδά από τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας σε τροχιά χαμηλότερης ενέργειας. Επιπλέον σε συνθήκες ηρεμίας (μη διέγερσης) τα ηλεκτρόνια τείνουν να καταλαμβάνουν τροχιές όσο γίνεται χαμηλότερες ενεργειακά. (**Αρχή Ελάχιστης Ενέργειας**).

Αν γίνει κάποια ενεργειακή διέγερση (εξωτερική ενέργεια) τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν σε υψηλότερες ενεργειακά τροχιές. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο επιστρέφοντας στην αρχική του θέση εκπέμπει ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας. Η ακτινοβολία αυτή είναι με τη μορφή φωτονίου, ενός σωματιδίου με μάζα 0 και ταχύτητα του φωτός.

Το πρότυπο αυτό δεν μπορούσε να εξηγήσει αρκετά φαινόμενα κι έτσι τροποποιήθηκε με την ανάπτυξη από την κβαντομηχανική της έννοιας της **ενεργειακής στάθμης των ηλεκτρονίων** προσπαθώντας να συμπληρώσει με έννοιες της κβαντομηχανικής φυσικής.

Γενικά σήμερα ισχύουν τα εξής:

Οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων καθορίζουν την χημική συμπεριφορά των ατόμων. Οι τροχιές περιφερικά του πυρήνα είναι προβλέψιμες ηλεκτρονιακές δομές. Προσδιορίζονται από την κβαντομηχανική συμπεριφορά των πυρήνων μέσα στο δυναμικό του πυρήνα. Οι τροχιές αυτές λέγονται **φλοιοί ή στιβάδες** και κάθε φλοιός έχει και **υποφλοιούς ή υποστιβάδες**. Οι φλοιοί περιγράφονται με τα γράμματα K, L, M, N...ενώ οι υποφλοιοί από τα γράμματα s, p,d,f, g, h.... Καθορίζονται έτσι με μεγάλη ακρίβεια οι θέσεις των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην εξώτατη τροχιά λέγονται **ηλεκτρόνια σθένους** ενώ τα άλλα **εσωτερικά (ηλεκτρόνια**

κόρου) . Τα ηλεκτρόνια σθένους επειδή μπορούν πιο εύκολα να μεταπηδήσουν σε άλλα άτομα καθορίζουν και την χημική συμπεριφορά του ατόμου.

Μια ηλεκτρονική τροχιά μπορεί να συγκρατήσει μέχρι $2n^2$ ηλεκτρόνια. Αυτή η **τροχιά (φλοιός) ή στιβάδα λέγεται σθένους**.

Εκτός από τον κυρίως κβαντικό αριθμό ένα ηλεκτρόνιο χαρακτηρίζεται και από άλλους 3 κβαντικούς αριθμούς. Τον **αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό l** (τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου), τον **μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_l** (περιγράφει την διεύθυνση του ανύσματος της στροφορμής) και τον **κβαντικό αριθμό του σπιν m_s** (διεύθυνση εσωτερικής στροφορμής του ηλεκτρονίου) . Η γνώση αυτών των αριθμών καθορίζουν με απόλυτη ακρίβεια την θέση του ηλεκτρονίου και προβλέπουν την συμπεριφορά του σε κάθε συνθήκη. Διαφορετικοί κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν πολύ λεπτές διαφορετικές καταστάσεις του ηλεκτρονίου.

Όταν στο άτομο υπάρχουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια η κατάσταση γίνεται πιο σύνθετη. Προστίθεται στην ενέργεια του κάθε ηλεκτρονίου και η δυναμική ενέργεια (απωστική) από τα άλλα ηλεκτρόνια και αλλάζουν αρκετά τα δεδομένα. Γενικά τείνουν να καταλαμβάνουν θέσεις μικρότερης ενεργειακής στάθμης, άρα να γεμίζουν τις εσωτερικές στιβάδες. Αυτό όμως δεν γίνεται τυχαία. Ισχύουν κάποιοι κανόνες με βασικότερη την **απαγορευτική αρχή του Pauli** , σύμφωνα με την οποία «δεν είναι δυνατό να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με την ίδια ενεργειακή στάθμη» ή διαφορετικά «στο ίδιο άτομο είναι αδύνατον να υπάρχουν ηλεκτρόνια με ίδιους όλους τους κβαντικούς αριθμούς». Έτσι τα ηλεκτρόνια παίρνουν αυστηρά καθορισμένες θέσεις μέσα στο ατομικό σύμπλεγμα.

Γενικά ο συνδυασμός της Απαγορευτικής Αρχής του Pauli και της Αρχής της Ελάχιστης Ενέργειας οδήγησαν στη διατύπωση της **Αρχής της Ανοικοδόμησης ή Δόμησης (Aufbau Principle)** με την οποία προσδιορίζεται εύκολα η πλέον σταθερή ενεργειακά ηλεκτρονική απεικόνιση για τα περισσότερα στοιχεία. Η απεικόνιση αυτή είναι γνωστή και σαν **θεμελιώδης κατάσταση**.

Η επαφή μεταξύ των διαφορετικών ατόμων και ο σχηματισμός μορίων γίνεται με την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στιβάδων, που λέγονται και **στιβάδες σθένους**. Σε αυτή την περίπτωση για τις δυο εξωτερικές στιβάδες ισχύει ο **κανόνας της οκτάδας**. Σύμφωνα με αυτόν η στιβάδα σθένους μπορεί να έχει έως οκτώ ηλεκτρόνια. Άρα ένα άτομο πρέπει ή να πάρει ή να δώσει ηλεκτρόνια προκειμένου να ικανοποιείται αυτή η συνθήκη, οπότε και φορτίζεται θετικά η αρνητικά αντίστοιχα. Για παράδειγμα το οξυγόνο έχει έξι ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους του. Αν δώσει πάρει δύο ηλεκτρόνια φορτίζεται αρνητικά με σθένος -2, ενώ αν δώσει έξι ηλεκτρόνια φορτίζεται θετικά +6.

Για να γίνει αυτή η μετακίνηση (μεταπήδηση ηλεκτρονίου) το άτομο πρέπει να δεχθεί εξωτερική ενέργεια η οποία λέγεται **ενέργεια ιονισμού**. Όταν ένα ηλεκτρόνιο προσληφθεί τότε εκπέμπεται ενέργεια η οποία λέγεται **ηλεκτρονική συγγένεια**.

Τα στοιχεία που έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια λέγονται **ηλεκτραρνητικά**. Αυτά που έχουν την τάση να δίνουν ηλεκτρόνια λέγονται **ηλεκτροθετικά**.

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων είναι μια προσπάθεια να ταξινομηθούν τα στοιχεία με βάση κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Αυτό γίνεται με τη μορφή ενός χαρακτηριστικού πίνακα που βοηθάει στην εύκολη ανεύρεση των πληροφοριών που χρειάζονται.

Πρώτος ο D. Mendeleev (1869) διατύπωσε την **αρχή της περιοδικότητας** προτείνοντας τον πρώτο αξιόπιστο περιοδικό πίνακα. Σύμφωνα με αυτή όταν τα στοιχεία μελετώνται με βάση την αύξηση του ατομικού βάρους, εμφανίζεται μια περιοδικότητα στην ομοιότητα ιδιοτήτων των στοιχείων. Μάλιστα διατάσσοντας τα στοιχεία με αυτό τον τρόπο προέβλεψε την ύπαρξη κάποιων στοιχείων που δεν είχαν ανακαλυφθεί ακόμη αλλά βρέθηκαν αργότερα (σκάνδιο, γάλλιο, γερμάνιο). Αυτό προσέδωσε αξιοπιστία στη φιλοσοφία του πίνακα. Εμφάνιζε όμως και διάφορα προβλήματα. Η έννοια του ατομικού βάρους που είχε ευρεία χρήση τότε ήταν μια σχετική έννοια (βάρος της μάζας του ατόμου σε σχέση με ένα πρότυπο άτομο που ήταν το υδρογόνο). Ακόμη κάποια αρκετά στοιχεία δεν μπορούσαν να ταξινομηθούν με ακρίβεια. Έτσι στην δεκαετία του 1910 ο H. Moseley επαναδιατύπωσε τον **περιοδικό νόμο** χρησιμοποιώντας την έννοια του ατομικού αριθμού και έτσι λύθηκαν πάρα πολλά προβλήματα. Σύμφωνα με αυτό «οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των στοιχείων ακολουθούν μια περιοδικότητα ανάλογα με τον ατομικό τους αριθμό»

Στον περιοδικό πίνακα που χρησιμοποιείται σήμερα τα στοιχεία διατάσσονται με βάση τον ατομικό τους αριθμό Z . Ακόμη παρουσιάζεται η ηλεκτρονική δομή των ατόμων και οι επαναλαμβανόμενες χημικές ιδιότητες των στοιχείων.

Στην κλασική μορφή του πίνακα που λέγεται και **μακρά μορφή** τα στοιχεία κατανέμονται οριζόντια με βάση τον Z . Υπάρχουν 7 οριζόντιες γραμμές που ονομάζονται **περίοδοι** και 18 κάθετες στήλες που ονομάζονται **ομάδες**. Υπάρχουν και δύο ανεξάρτητες οριζόντιες γραμμές στο κάτω τμήμα του πίνακα.

Κάποιες ομάδες έχουν χαρακτηριστικά ονόματα (αλογόνα ή ευγενή αέρια), ενώ οι υπόλοιπες ονομάζονται από το στοιχείο που βρίσκεται στην κορυφή.

Ακόμη υπάρχουν τέσσερις **ορθογώνιοι τομείς**

Ο **τομέας s**, που περιλαμβάνει τις δύο πρώτες από αριστερά ομάδες .

Ο **τομέας p**, που περιλαμβάνει τις 6 ομάδες που βρίσκονται δεξιά στον πίνακα.

Ο **τομέας d**, που περιλαμβάνει τις υπόλοιπες ομάδες του κυρίως πίνακα και

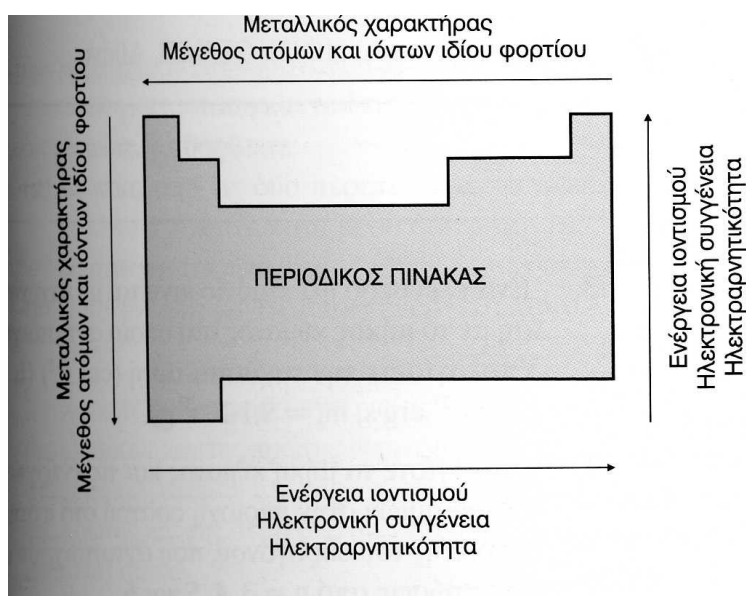
Ο **τομέας f**, που περιλαμβάνει τις δυο κάτω οριζόντιες γραμμές

Τα στοιχεία με ατομικό αριθμό έως 98 υπάρχουν ελεύθερα στη φύση. Αυτά με 99-118 έχουν συντεθεί εργαστηριακά. Αυτά με ατομικούς αριθμούς 113, 115 117 και 118 μένει να επιβεβαιωθούν (είναι πολύ πρόσφατα) (Πιν1.2)

Group→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
			*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Πιν 1.2. Περιοδικός πίνακας των στοιχείων (μακρά μορφή)

Η προσθήκη ηλεκτρονίων με αντίστοιχη αύξηση του φορτίου μεταβάλλει την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων και εμφανίζει μια περιοδικότητα σε αρκετές ιδιότητες συσχετίζοντας τες μεταξύ τους. Βασικές ιδιότητες όπως η ικανότητα πρόσληψης η αποβολής ηλεκτρονίων, ο μεταλλικός χαρακτήρας, η ηλεκτραρνητικότητα ή η ηλεκτροθετικότητα των στοιχείων που εξηγούνται από την ηλεκτρονική κατάσταση εμφανίζουν περιοδικότητα (με κάποιες εξαιρέσεις) (Πιν1.3)



Πιν 1.3. Γενική τάση μεταβολής των ιδιοτήτων των ατόμων και των συνηθέστερων ιόντων τους (Πνευματικάκης)

2. ΑΤΟΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ – ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Κάθε υλικό σώμα αποτελείται από μικρότερες δομικές μονάδες, τα μόρια. Τα μόρια είναι αποτέλεσμα της ένωσης των ατόμων τους. Τα άτομα έρχονται σε επαφή με την ανάπτυξη των **ατομικών δεσμών (atomic bonds)**. Ατομικοί δεσμοί είναι οι μεσοατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων και τα συγκρατούν σε συγκεκριμένη θέση. Η θέση αυτή είναι η χαμηλότερη ενεργειακά θέση και είναι θέση ισορροπίας. Τα άτομα είναι σε συγκεκριμένες αποστάσεις μεταξύ τους, οι οποίες είναι σταθερές και καθορισμένες (ορισμένης διεύθυνσης). Οι μεσοατομικές αυτές δυνάμεις λέγονται **συνεκτικές (cohesive)**. **Η αντοχή των δυνάμεων αυτών και η ικανότητά τους να ξανασηματίζονται μετά την διάσπασή τους καθορίζει τις φυσικές ιδιότητες ενός υλικού.**

Το μέτρο της ισχύος του δεσμού εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων των ατόμων που συγκροτούν το μόριο. Η δυναμική ενέργεια των ατόμων του μορίου είναι μικρότερη από αυτή του ελεύθερου ατόμου. Η διαφορά αυτή καθορίζει το μέτρο του δεσμού. Επίσης επηρεάζονται η διεύθυνση και το είδος των δυνάμεων.

Οι ατομικοί δεσμοί ταξινομούνται σε **πρωτογενείς (primary)** και **δευτερογενείς (secondary)**.

Πρωτογενείς είναι :

- 1.Ομοιοπολικός (covalent)
- 2.Ιοντικός ή ετεροπολικός (ionic)
- 3.Μεταλλικός (metallic)

Δευτερογενείς είναι:

- 1.Δεσμός Υδρογόνου (Hydrogen bonding)
- 2.Δυνάμεις Van der Waals (Van der Waals forces)

Η βασική διαφορά μεταξύ τους είναι ότι στους πρωτογενείς τα άτομα μοιράζονται ηλεκτρόνια μεταξύ τους ενώ η ανάπτυξη των δευτερογενών οφείλεται στην δημιουργία ηλεκτροστατικών έλξεων μεταξύ των ατόμων εξαιτίας μεταβολών των φορτίων τους.

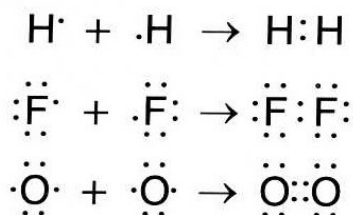
Πρωτογενείς Δεσμοί (Primary Bonds)

Ομοιοπολικός Δεσμός (Covalent bond)

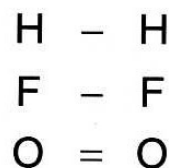
Στον τύπο αυτό ένα ζεύγος ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους διαμοιράζονται από κοινού μεταξύ των ατόμων. Το ζεύγος αυτό λέγεται **δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων**. Το αποτέλεσμα είναι ένα πολύ ισχυρός δεσμός. Η δημιουργία γίνεται είτε με την πρόσληψη είτε με την αποβολή των ηλεκτρονίων σθένους με βάση τον **κανόνα της οκτάδας** έτσι ώστε τελικά να περιβάλλονται από οκτώ ηλεκτρόνια (Lewis). Ο αριθμός των δεσμικών ζευγών καθορίζει την **τάξη του δεσμού (μέγεθος)**. Η διεύθυνση είναι αυστηρά καθορισμένη και επιβάλλεται από το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων και είναι βασικό χαρακτηριστικό του δεσμού αυτού.

Τέτοιους δεσμούς αναπτύσσουν πολλά οργανικά μόρια, πολλά από τα οποία συναντώνται και στην Οδοντιατρική (σύνθετες ρητίνες, κλπ), εξαιτίας της δημιουργίας αυτού του δεσμού από το άτομο του άνθρακα. Εμφανίζεται όμως και σε πολλές ανόργανες ουσίες όπως και σε κάποια μέταλλα .

Υπάρχουν δύο τρόποι να περιγράψουμε ενώσεις με τέτοιους δεσμούς. Η πρώτη μορφή είναι ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis, όπου εμφανίζονται τα ηλεκτρόνια των ατόμων και η κατανομή τους (Σχ 2.1)



Σχ 2.1 Ηλεκτρονικός τύπος
(Πνευματικάκης)



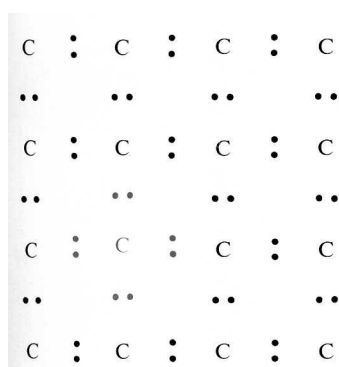
Σχ2.2 Συντακτικός τύπος
(Πνευματικάκης)

Η άλλη μορφή είναι ο συντακτικός τύπος όπου το κάθε δεσμικό ζεύγος σχεδιάζεται με μια παύλα. Άρα μία παύλα είναι ένας απλός δεσμός, με δύο διπλός και με τρεις τριπλός δεσμούς (Σχ2.2).

Κλασική περίπτωση ομοιοπολικού δεσμού είναι το μόριο του υδρογόνου όπου τα δύο άτομα συνεισφέρουν το ηλεκτρόνιο τους για τη δημιουργία του δεσμικού ζεύγους (αν και δεν ισχύει εδώ ο κανόνας της οκτάδας)

Στην περίπτωση του μορίου του F₂ (φθόριο) κάθε άτομο φθορίου συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο κι έτσι στο μόριο κάθε άτομο περιβάλλεται από οκτώ ηλεκτρόνια. Υπάρχει έτσι ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Υπάρχουν όμως και άλλα **μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων** που δεν είναι κοινά. Αυτά δεν συμμετέχουν στον δεσμό καθορίζουν όμως τη γεωμετρία του μορίου

Ιδιαίτερη σημασία έχει και ο σχηματισμός ομοιοπολικών δεσμών από τα άτομα του άνθρακα τα οποία συμμετέχουν σε όλες τις οργανικές ενώσεις. Η δημιουργία του έχει σαν αποτέλεσμα πολύ σταθερές ενώσεις που για να μεταβληθούν απαιτούνται πολύ υψηλά ποσά ενέργειας. Για παράδειγμα το διαμάντι που είναι μια μορφή άνθρακα με ομοιοπολικούς δεσμούς αντέχει σε θερμοκρασίες πάνω από 3000° C ενώ είναι το πιο σκληρό φυσικό προϊόν (Σχ 2.3).



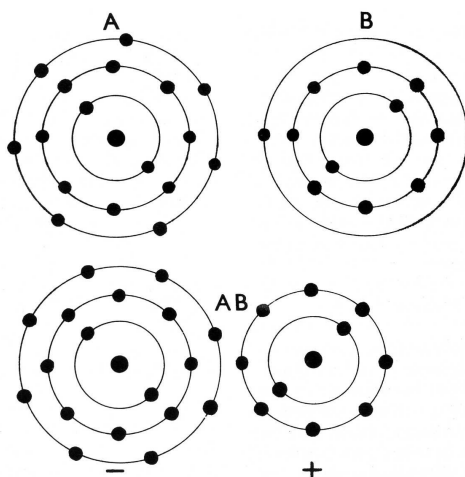
Σχ 2.3 Ηλεκτρονική απεικόνιση του ατόμου άνθρακα (γραφίτη)
(vanVlack)

Γενικά τα υλικά με ομοιοπολικούς δεσμούς είναι σκληρά, έχουν μικρή πλαστικότητα και μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός (Ionic bond)

Όταν τα άτομα είναι αντίθετα φορτισμένα αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις που υπακούν στο νόμο του Coulomb και το μέγεθός τους εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ιόντων. Ο δεσμός αυτός αναπτύσσεται μεταξύ ανόμοιων ατόμων αφού όμοια άτομα έχουν ίδιο φορτίο άρα απωθούνται. Είναι ο βασικός τύπος δυνάμεων για στερεά ανόργανα σώματα. Δεν συναντάται σε μέταλλα (εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις)

Κλασική περίπτωση ανάπτυξης ιοντικών δεσμών είναι το χλωριούχο νάτριο (αλάτι). Τα άτομα που τον αποτελούν είναι φορτισμένα. Το ιόν του Na^+ έχει ένα ηλεκτρόνιο σθένους και είναι ηλεκτροθετικό ενώ το ιόν του Cl^- έχει επτά ηλεκτρόνια σθένους και είναι ηλεκτραρνητικό. Όταν έρθουν κοντά το Na δίνει το ηλεκτρόνιο και φορτίζεται θετικά ενώ το χλώριο φορτίζεται αρνητικά οπότε αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις (Σχ 2.4).

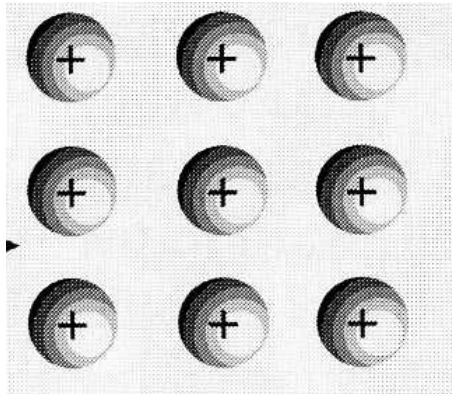


Σχ 2.4. Μόριο NaCl (AB) (Καφούσιας)

Ο ιοντικός δεσμός είναι πολύ σταθερός, οι κρύσταλλοί του είναι εύθραυστοι, σκληροί (όχι όμως σαν των ομοιοπολικών), αδιάλυτοι σε οργανικούς διαλύτες. Είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού όταν είναι σε κατάσταση τήγματος, όμως σε στερεή κατάσταση δεν μεταφέρουν τον ηλεκτρισμό γιατί τα ιόντα είναι σταθεροποιημένα στις θέσεις τους.

Μεταλλικός δεσμός (Metallic bond)

Η φύση του δεσμού αυτού οφείλεται στην ικανότητα των ηλεκτρονίων σθένους των σωμάτων αυτών να διαφεύγουν εύκολα από το άτομο όταν έρθουν κοντά με άλλα άτομα. Το ιόν φορτίζεται θετικά ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα γύρω από τα ιόντα. Δημιουργείται έτσι ένα «νέφος ελεύθερων ηλεκτρονίων» (cloud) που περιβάλλει ένα σταθερό δίκτυο θετικών ιόντων σε καθορισμένες θέσεις. Οι δύο αυτοί σχηματισμοί (νέφος ηλεκτρονίων, δίκτυο ιόντων) έλκονται ηλεκτροστατικά μεταξύ τους εξαιτίας του αντίθετου φορτίου τους. Η διάταξη που σχηματίζεται είναι πολύ πυκνή (Σχ 2.5).



Σχ 2.5. Σχεδιάγραμμα του μεταλλικού δεσμού. Η γκρίζα περιοχή περιγράφει το νέφος των ελεύθερων ηλεκτρονίων (Philips)

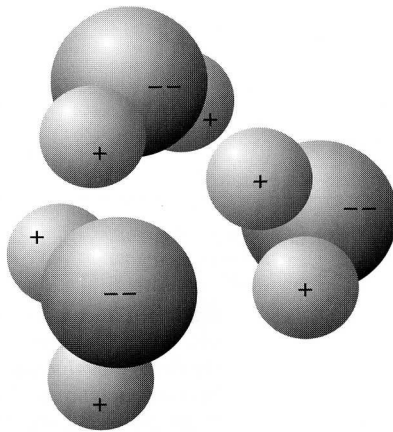
Ο δεσμός αυτός δεν έχει καθορισμένη διάταξη γιατί τα ηλεκτρόνια κινούνται εύκολα προς όλες τις κατευθύνσεις. Αυτό προσδίδει στα μέταλλα τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους όπως την καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, την ευκολία συγκόλλησης μεταξύ τους, τον σχηματισμό κραμάτων, την μηχανική συμπεριφορά τους (πλαστική παραμόρφωση).

Περισσότερες λεπτομέρειες θα αναπτυχθούν στα κεφάλαια τα σχετικά με την δομή των μετάλλων και των κραμάτων

Δευτερογενείς Δεσμοί

Δεσμός Υδρογόνου (Hydrogen bonding)

Ο δεσμός αυτός αναπτύσσεται όταν έρχονται σε στενή επαφή μόρια τα οποία είναι ασύμμετρα από την δημιουργία μόνιμων φορτισμένων δίπολων με την συμμετοχή του υδρογόνου (Σχ 2.6).



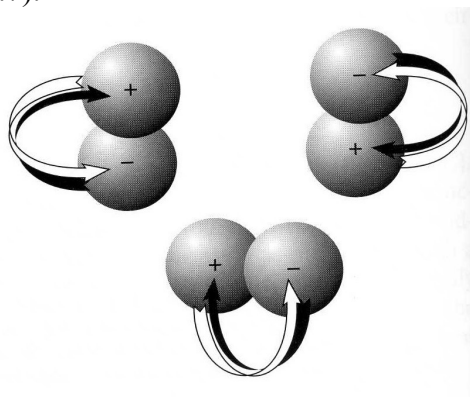
Σχ 2.6 Δεσμός υδρογόνου (ασύμμετρα φορτισμένα δίπολα) (Philips)

Κλασική τέτοια περίπτωση είναι το μόριο του νερού και η ένωση σε αυτό του H-O. Το μόριο του νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου που έχουν μοιραστεί ηλεκτρόνια με ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι το οξυγόνο φορτίζεται αρνητικά (αφού παίρνει ηλεκτρόνια για να συμπληρώσει την εξωτερική του στιβάδα) ενώ τα υδρογόνα είναι θετικά φορτισμένα. Εμφανίζεται έτσι

ένα μόριο που έχει κάποια πλευρά αρνητικά φορτισμένη και μια άλλη θετικά. Όταν έρθουν σε επαφή αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων τμημάτων των μορίων, δίνοντας έτσι την ιδιαιτερότητα στη φύση του δεσμού αυτού. Ανάμεσα στα H-O αναπτύσσεται ιοντικός δεσμός. Έτσι εξηγείται η ιδιαίτερη συμπεριφορά του νερού (υψηλό σημείο ζέσης κλπ)

Δυνάμεις Van der Waals (Van der Waals Forces)

Οφείλονται στην ανάπτυξη εναλλασσόμενων διπόλων στην επιφάνεια ατόμων συμμετρικών (όπως τα αδρανή αέρια). Κανονικά τα ηλεκτρόνια του ατόμου κατανέμονται συμμετρικά περιφερικά του πυρήνα του ατόμου δημιουργώντας ένα ηλεκτροστατικό πεδίο γύρω από το άτομο. Περιστασιακά το πεδίο αυτό μπορεί να ταλαντεύεται και στιγμιαία να μεταβάλλεται η πολικότητα από αρνητική σε θετική. Αυτό το ταλαντευόμενο δίπολο όταν έρθει κοντά σε όμοια μόρια αναπτύσσει ελκτικές δυνάμεις με αυτά. Οι δυνάμεις αυτές είναι ηλεκτροστατικής φύσης και είναι πολύ ασθενείς (Σχ 2.7).



Σχ 2.7 Απεικόνιση ηλεκτροστατικά ελκόμενων ταλαντευόμενων Διπόλων (Van der Waals δεσμοί) (Philips)

Ο δεσμός αυτός είναι ο ασθενέστερος δεσμός και εμφανίζεται σαν βοηθητικός σε ενώσεις με άλλους κύριους δεσμούς. Δεν μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία κρυσταλλικών δομών. Όμως εμφανίζεται σε αρκετές περιπτώσεις σε βιολογικά φαινόμενα (σάλιο, αγγεία κλπ).

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε πολλά υλικά σώματα συνυπάρχουν περισσότεροι από ένας τύποι δεσμών. Τα σώματα χαρακτηρίζονται από ένα κύριο δεσμό αλλά κάποιες ιδιότητές τους εξηγούνται από την ανάπτυξη και άλλων δεσμών.

3 . ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Διάλυμα (solution) είναι κάθε ομογενές μίγμα δύο ή περισσότερων ουσιών που έχουν αναμιχθεί με φυσικές ή χημικές διαδικασίες. Τα συστατικά του μίγματος είναι τόσο πλήρως αναμεμιγμένα που δεν είναι διακριτά με φυσικές μεθόδους.

Το συστατικό που είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα λέγεται **διαλύτης (solvent)** ενώ αυτό που διαλύεται **διαλυόμενη ουσία (solute)**.

Διαλύματα μπορούν να σχηματισθούν από υλικά σε όλες τις καταστάσεις της ύλης, αέρια, υγρά ή στερεά (Πιν 3.1).

Φάση Διαλύματος	Φάση Διαλυμένης ουσίας	Φάση Διαλύτη	Παράδειγμα
Αέριο διάλυμα	Αέρια	Αέρια	Αέρας (κυρίως οξυγόνο και άζωτο)
Υγρό διάλυμα	Αέρια	Υγρή	Σόδα (CO ₂ και νερό)
	Υγρή	Υγρή	Βότκα (αιθανόλη και νερό)
	Στερεή	Υγρή	Θαλασσινό νερό (αλάτι και νερό)
Στερεό διάλυμα	Στερεή	Στερεή	Κράματα μετάλλων

Πίν 3.1 Κοινοί τύποι διαλυμάτων (μετατροπή από Πνευματικάκη)

Σημαντικότερα θεωρούνται τα υδατικά διαλύματα όπου διαλύτης είναι το νερό. Όμως υπάρχουν και άλλα υγρά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν διαλύτες (οινόπνευμα, χλωροφόρμιο κα) (Πιν. 3.1).

Η φυσική βάση της διάλυσης είναι η **διάχυση** των μορίων ή των ιόντων της διαλυόμενης ουσίας ανάμεσα σε αυτά του διαλύτη. Αυτό εξαρτάται από τον βαθμό της συγγένειας των συστατικών ουσιών που οδηγεί σε μεγαλύτερη ομοιογένεια και από τις ελκτικές δυνάμεις που εμφανίζονται ανάμεσά τους και την κινητική ενέργεια των μορίων ή ιόντων. Υπάρχουν τρεις βαθμίδες συγγένειας μεταξύ των συστατικών. Στον πρώτο δεν υπάρχει συγγένεια ικανή για διάλυση ή χημικό συνδυασμό. Στη δεύτερη υπάρχει ικανοποιητική συγγένεια για να προωθηθεί η διάλυση αλλά όχι χημικός συνδυασμός. Τέλος στην τρίτη περίπτωση είναι εφικτή η χημική αντίδραση μεταξύ των συστατικών. Έτσι σε κάποια διαλύματα μπορούν να διαχωριστούν τα συστατικά τους (πχ ζάχαρη σε νερό) ενώ σε άλλα η διάλυση είναι μόνιμη (πχ οξύ σε μέταλλο).

Όταν δύο ουσίες έρθουν σε στενή επαφή μεταξύ τους δημιουργούν ένα **σύστημα**. Αν αυτό έχει τις ιδιότητες του ίδιες σε όλες τις διευθύνσεις λέγεται **ομογενές μίγμα (homogenous mixture)**. Αν αποτελείται από δύο ή περισσότερες διακριτές περιοχές διαχωριζόμενες από λεπτές γραμμές με διαφορετικές ιδιότητες λέγεται **ετερογενές μίγμα (heterogeneous)**. Οι διακριτές αυτές ομογενείς περιοχές λέγονται **φάσεις (phases)**. Οι περιοχές διαχωρισμού **μεσοφάσεις (interfaces)**.

Όταν έχει επιτευχθεί ισορροπία ανάμεσα στον αριθμό των μορίων ή ατόμων που αλλάζουν φάση και σε αυτά που επιστρέφουν στην αρχική τους φάση το διάλυμα

λέγεται **κορεσμένο (saturated)**. Είναι μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Η θερμοκρασία επηρεάζει το ποσό της διαλυόμενης ουσίας. Γενικά ένα κορεσμένο διάλυμα περιέχει τη μέγιστη ποσότητα διαλυμένης ουσίας σε κάθε θερμοκρασία.

Όταν ένα από τα δύο συστατικά είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα από αυτή που μπορεί να γίνει πλήρης διάλυση (σε κάθε θερμοκρασία και πίεση) το διάλυμα λέγεται **υπερκορεσμένο (supersaturated)**. Είναι μια ασταθής κατάσταση. Μικρές αλλαγές επηρεάζουν άμεσα τις ιδιότητες του διαλύματος.

Η δημιουργία κάθε διαλύματος συνοδεύεται από μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων του διαλύτη. Έτσι μπορεί να αλλάξουν το σημείο ζέσης ή πήξης του διαλύτη (αν είναι υγρό), το χρώμα, αλλά και άλλες ιδιότητες.

Η κίνηση των μορίων της διαλυόμενης ουσίας στον διαλύτη γίνεται με διάφορες ταχύτητες και αυτό καθορίζει και το είδος της ουσίας που προκύπτει μετά την διάλυση.

Αυτές που έχουν την μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης λέγονται **κρυσταλλικές** και έτσι είναι τα περισσότερα ανόργανα άλατα.

Οι ουσίες που η ταχύτητα διάχυσης τους είναι μικρή λέγονται **κολλοειδείς (colloid)**. Σχηματίζονται από οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους (λευκώματα, χρώματα, ζωική κόλλα κτλ). Ο όρος αυτός περιγράφει πιο πολύ μια κατάσταση της ύλης παρά ένα άλλο είδος (θεωρείται από κάποιους και η τέταρτη κατάσταση της ύλης). Οι ουσίες αυτές αποτελούνται από δύο ή περισσότερες φάσεις των οποίων οι μονάδες της μιας τουλάχιστον έχει μέγεθος σωματιδίων λίγο μεγαλύτερο από ένα μόριο. Το υλικό στο οποίο γίνεται η διάλυση λέγεται **μέσο διασποράς (dispersion phase)** ενώ η ουσία που διαλύεται **δισπαρμένη φάση (dispersive phase)**. Το μέγεθος αυτό ποικίλει από 1 έως 500nm. Κολλοειδή διαλύματα μπορούν να φτιάξουν όλες οι καταστάσεις της ύλης εκτός από τον συνδυασμό αερίου-αερίου. Η δισπαρμένη φάση μπορεί να είναι αέρια, υγρή ή στερεή.

Το μεγάλο πλεονέκτημα των κολλοειδών συστημάτων είναι η αύξηση της επιφάνειας επαφής των ουσιών εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων της δισπαρμένης φάσης. Αυτό έχει σαν συνέπεια την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας και των επιφανειακών αντιδράσεων.

Για να γίνει κατανοητή η σημασία του φαινομένου ένα στερεό υλικό σε κύβο διαστάσεων ακμής 1cm έχει επιφάνεια 6 cm². Αν διαιρεθεί αυτή μάζα σε 1000 κύβους με ακμή 1mm η επιφάνεια αυξάνεται σε 6000cm². Αν η ακμή γίνει 1μm η επιφάνεια γίνεται 60000 cm². Όταν τελικά η ακμή γίνει 0.1μm που είναι το όριο για τα κολλοειδή σωματίδια η επιφάνεια γίνεται 600000 cm²!!!!

Η πρακτική σημασία των κολλοειδών συστημάτων είναι μεγάλη και σε αυτή την κατάσταση ανήκουν πολλά υλικά της οδοντιατρικής και οδοντοτεχνικής επιστήμης.

Είναι όμως σημαντικό να γίνει πρώτα ανάπτυξη των εννοιών του **πηκτώματος (γέλη, gel)** και του **υδρολύματος (sol)** καθώς και της αντίδρασης μετατροπής τους.

Τα σωματίδια που είναι δισπαρμένα στο διαλυτικό μέσο ονομάζονται **μικύλλια (micelles)**. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 10⁻⁷ cm έως 10⁻⁴ cm. Έχουν φορτίο που

είναι πάντα το ίδιο. Έτσι δεν συμπλησιάζουν αφού απωθούνται και δεν θρομβώνονται καθιστώντας τα διαλύματα αυτά σταθερά.

Όταν σε ένα υγρό διασπαρεί με μηχανικό τρόπο σκόνη μικρής διαμέτρου σε συνθήκες ηρεμίας αυτή κατακρημνίζεται και διαχωρίζονται οι φάσεις.

Όταν στο υγρό διασπαρούν μικρές σταγόνες υγρού (ελαιώδες, λιπαρό) το κolloειδές λέγεται **γαλάκτωμα (emulsion)** (γάλα, αντιβιοτικά σιρόπια)

Στα κolloειδή διαλύματα οι ιδιότητές τους οφείλονται στο μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων και όχι στην φύση τους.

Τα κolloειδή με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι αυτά που έχουν σαν μέσο διασποράς υγρά και κυρίως νερό. Αυτά που έχουν υγρό γενικά ονομάζονται **υδρολύματα (sol)**. Διακρίνονται σε **λυόφιλα** (συγγενή με το νερό) και **λυόφοβα** (μη συμβατά με το νερό).

Στα λυόφιλα τα σωματίδια ενυδατώνονται και δημιουργούν δίπολα νερού. Αν εξατμιστεί αυτό συμπλησιάζουν και σχηματίζουν μια πηκτή υδαρή ουσία με χαρακτηριστική υφή το **πήκτωμα (gel, γέλη)**. Αν χάσουν περισσότερο νερό τότε μένει μια στερεή υαλόμορφη μάζα. Αν προσλάβει πάλι νερό αυτή ξαναγίνεται υδρολύμα. Αυτή η μετατροπή (**sol-gel transformation**) επιτυγχάνεται είτε με την μεταβολή της θερμοκρασίας είτε με χημική αντίδραση.

Αν το διεσπαρμένο μέσο είναι λυόφιλο επειδή προσλαμβάνει νερό μπορεί να ξαναγίνει υδρολύμα οπότε λέγεται **αντιστρεπτό (reversible)**. Σε αυτά είναι η θερμοκρασία που πυροδοτεί το φαινόμενο.

Αν το διεσπαρμένο μέσο είναι λυόφοβο δεν ενυδατώνεται και δεν αλλάζει κατάσταση οπότε λέγεται **μη αντιστρεπτό (irreversible)**. Αυτά γίνονται με χημική αντίδραση.

Η πρακτική σημασία των κolloειδών για την οδοντιατρική και οδοντοτεχνική είναι μεγάλη γιατί πολλά υλικά ανήκουν σε αυτές τις κατηγορίες.

Τα αποτυπωτικά υλικά (υλικά που αποτυπώνουν τους οδοντικούς και στοματικούς ιστούς) άγαρ και αλγινικά υδροκolloειδή είναι κλασικά υλικά αυτής της κατηγορίας που εμφανίζουν αυτή την αντίδραση μετατροπής. Αυτά χρησιμοποιούνται και στο οδοντοτεχνικό εργαστήριο σαν υλικά αναπαραγωγής άλλων εκμαγείων.

Σε σύνθετες ρητίνες διασπείρονται σαν υλικά ενίσχυσης (fillers) κolloειδή πυριτικά σωματίδια. Σε υψηλής αντοχής γύψους διασπείρονται κolloειδή πυριτικά σωματίδια για ενίσχυση στην αποτριβή. Ενισχυτικές ουσίες διασπείρονται σε ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά για να ελεγχθούν συγκεκριμένες ιδιότητες (ρευστότητα κλπ)

Υδροκolloειδή αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά αποτυπωτικά υλικά είναι σε καθημερινή χρήση.

Ιδανικά διαλύματα-Αθροιστικές ιδιότητες-Έκφραση συγκέντρωσης διαλυμάτων

Στο εσωτερικό των διαλυμάτων αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων διάφορες δυνάμεις. Θεωρούνται ιδανικά διαλύματα τα διαλύματα στα οποία όλες οι δυνάμεις ισορροπούν. Είναι δυνάμεις μεταξύ των μορίων της διαλυόμενης ουσίας, δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και δυνάμεις μεταξύ των μορίων διαλύτη και διαλυόμενης ουσίας. Άρα όταν αλλάζει η σχέση ανάμεσα στα μόρια αλλάζει και η

συμπεριφορά του διαλύματος. Οι ιδιότητες που εξαρτώνται από την συγκέντρωση των συστατικών του διαλύματος και όχι από την χημική ταυτότητά τους λέγονται **αθροιστικές ιδιότητες**. Αυτές είναι η οσμωτική πίεση, η ανύψωση του σημείου ζέσης, η ταπείνωση του σημείου τήξης και η ταπείνωση της τάσης ατμών.

Η ποσοτική έκφραση της σύνθεσης ενός διαλύματος γίνεται με την **συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας**. Αυτή είναι η ποσότητα της διαλυόμενης ουσίας σε δεδομένη ποσότητα διαλύτη ή διαλύματος. Οι μονάδες που εκφράζονται μπορούν να είναι μάζας, όγκου ή γραμμομορίων.

Συγκέντρωση στα εκατό κατά βάρος % w/w είναι τα γραμμάρια διαλυμένης ουσίας σε 100 γραμμάρια διαλύματος.

Συγκέντρωση στα εκατό κατά βάρος προς όγκο % w/v είναι τα γραμμάρια της διαλυμένης ουσίας σε 100 mL (χιλιοστόλιτρα) διαλύματος.

Μοριακή συγκέντρωση διαλύματος κατά όγκο διαλύματος (Molarity, M) είναι ο αριθμός των διαλυμένων γραμμομορίων σε ένα λίτρο διαλύματος (mol/L).

Αριθμός γραμμομορίων ή moles δίνεται από τη σχέση

$$\text{moles} = \frac{\text{g διαλυμένης ουσίας}}{M_r \text{ διαλυμένης ουσίας}}$$
$$M_r \text{ είναι το μοριακό βάρος της ουσίας (γραμμομοριακή μάζα)}$$

Μοριακή συγκέντρωση κατά βάρος διαλυτικού μέσου (molality, m) είναι ο αριθμός διαλυμένων γραμμομορίων σε 1000 gr διαλύτη.

Σημειώνεται εδώ ότι η μοριακή συγκέντρωση κατά βάρος (molality) δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, κάτι που συμβαίνει στη μοριακή συγκέντρωση κατά όγκο (Molarity)

Η Molarity μετατρέπεται σε molality και αντίστροφα με την βοήθεια της πυκνότητας του διαλύματος.

Όταν στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα τότε χρησιμοποιείται ο όρος **τυπικό βάρος** που είναι το άθροισμα των ατομικών βαρών της ιοντικής ένωσης έστω και αν δεν υφίσταται στο διάλυμα με αυτή τη μορφή. Η **τυπική συγκέντρωση (Formality, F)** είναι σαν τη μοριακή αλλά αντί για το μοριακό βάρος χρησιμοποιείται το τυπικό.

Κανονικότητα (Normality, N) είναι ο αριθμός διαλυμένων γραμμοϊσοδύναμων σε ένα λίτρο διαλύματος (greq / L).

Αυτό δίνεται από τον τύπο

$$\text{greq} = \frac{\text{g διαλυμένης ουσίας}}{\text{Ισοδύναμο Βάρος διαλυμένης ουσίας}}$$

ενώ το ισοδύναμο βάρος δίνεται από τον τύπο

$$I. B. = \frac{M_r \text{ διαλυμένης ουσίας}}{\text{αριθμός οξειδωσης}}$$

Ολοκληρώνοντας την αναφορά στα διαλύματα πρέπει να αναφερθεί μια ιδιαίτερη κατηγορία διαλυμάτων αυτή των στερεών διαλυμάτων όπου διαλύονται στερεά σε στερεά με τα άτομα τα κατανέμονται τυχαία στο διάλυμα, είναι δηλαδή πραγματικά διαλύματα.

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα κράματα των μετάλλων που χρησιμοποιούνται πολύ στην Οδοντιατρική και ειδικότερα στην Προσθετική. Αυτά είναι κρυσταλλικά στη δομή τους, με διατεταγμένη δομή. Περισσότερα θα αναφερθούν στα αντίστοιχα κεφάλαια.

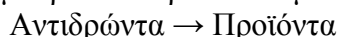
4.ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Ο κλάδος της Χημείας που εξετάζει την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων ονομάζεται χημική κινητική. Η σημασία αυτής της μελέτης είναι πρακτική και θεωρητική. Γνωρίζοντας την ταχύτητα των αντιδράσεων και των παραγόντων που την επηρεάζουν, είναι εφικτή η πρόβλεψη του τελικού αποτελέσματος σε βάθος χρόνου, γεγονός με μεγάλη πρακτική σημασία. Ακόμη είναι γνωστή η πορεία που θα ακολουθήσει η αντίδραση και τα στάδια που μεσολαβούν. Επίσης είναι εφικτή η σκόπιμη μεταβολή των διαφόρων παραμέτρων μιας αντίδρασης προς επιθυμητά αποτελέσματα. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η φύση και η συγκέντρωση των παραγόντων, η θερμοκρασία και η παρουσία άλλων ουσιών που την επηρεάζουν (καταλύτες).

Ταχύτητα Αντίδρασης

Μια αντίδραση γενικά μπορεί να παρασταθεί με την εξίσωση



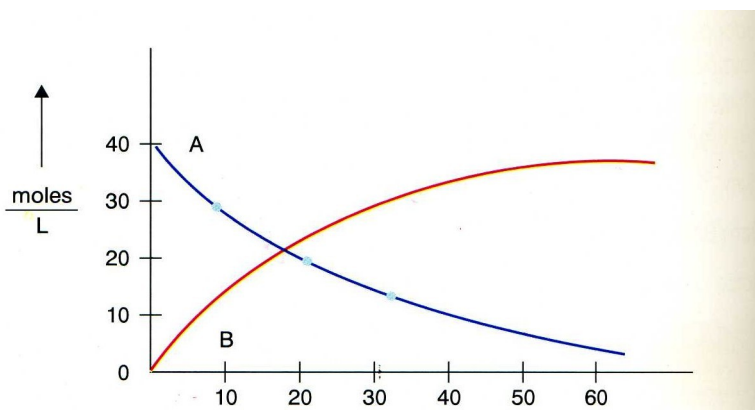
Αυτό σημαίνει ότι για να παραχθούν προϊόντα πρέπει να καταναλωθούν αντιδρώντα.

Ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης ονομάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των ουσιών που συμμετέχουν (αντιδρώντα, προϊόντα) στη μονάδα του χρόνου

Ας θεωρηθεί μια απλή αντίδραση όπου από την ουσία Α προκύπτει η ουσία Β δηλαδή



Τα πρόσημα σημαίνουν ότι υπάρχει ελάττωση ή αύξηση της συγκέντρωσης. Στην περίπτωση του αντιδρώντος Α, αυτό μειώνεται με την εξέλιξη της διαδικασίας οπότε η τελική συγκέντρωση είναι μικρότερη (Ατελικό – Ααρχικό = αρνητικό ποσό). Στην περίπτωση του προϊόντος η τελική συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη (Βτελικό – Βαρχικό = θετικό ποσό). Η τοποθέτηση του προσήμου διορθώνει ώστε να έχουμε θετικό αποτέλεσμα. Η ταχύτητα συνήθως εκφράζεται ποσοτικά με moles ανά λίτρο και ανά δευτερόλεπτο (moles/L·s) (Σχ 4.1)



Σχ 4.1. Η ταχύτητα της αντίδρασης $A \rightarrow B$ παρίσταται ως η ελάττωση της συγκέντρωσης Α και η αύξηση της συγκέντρωσης Β με το χρόνο (Πνευματικάκης)

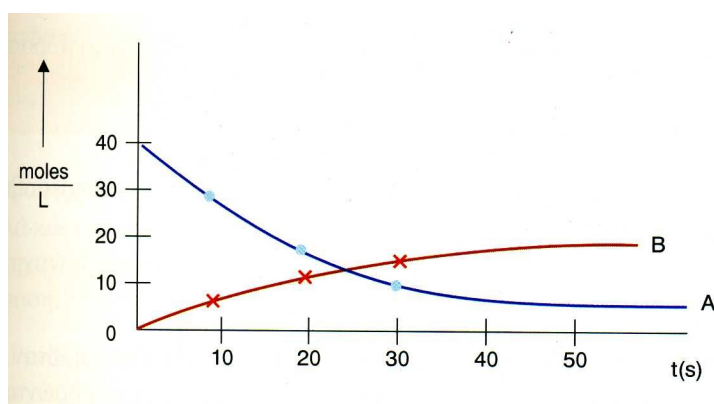
Αυτή είναι η πιο απλή αντίδραση. Χρειάζεται προσοχή στην έκφραση της ταχύτητας όταν η στοιχειομετρία είναι διαφορετική δηλαδή τα μόρια των ουσιών είναι περισσότερα από ένα ή οι παράγοντες της αντίδρασης είναι περισσότεροι από δύο. Αν η αντίδραση είναι της μορφής $2A \rightarrow B$ αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται δύο μόρια της ουσίας A για να παραχθεί ένα μόριο B. Η ταχύτητα σε αυτήν την περίπτωση εκφράζεται ως

$$v = -1/2 \Delta[A] / \Delta t \quad \text{ή} \quad v = \Delta[B] / \Delta t \quad (\text{Σχ 10})$$

γενικά για την αντίδραση $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

η ταχύτητα δίνεται από τον τύπο

$$v = -1/\alpha \Delta[A] / \Delta t = -1/\beta \Delta[B] / \Delta t = 1/\gamma \Delta[\Gamma] / \Delta t = 1/\delta \Delta[\Delta] / \Delta t \quad (\text{Σχ 4.2})$$



Σχ 4.2. Η ταχύτητα της αντίδρασης $2A \rightarrow B$ παρίσταται ως η ελάττωση της συγκέντρωσης A και η αύξηση της συγκέντρωσης B σε συνάρτηση με το χρόνο (Πνευματικάκης)

Η ταχύτητα των αντιδράσεων προσδιορίζονται πειραματικά με διάφορες μεθόδους.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες: συγκέντρωση των αντιδρώντων, θερμοκρασία στην οποία εξελίσσεται η αντίδραση, ύπαρξη άλλων ουσιών που επιδρούν (καταλύτες)

α. Συγκέντρωση αντιδρώντων

Στις περισσότερες αντιδράσεις η ταχύτητα αυξάνεται όταν αυξάνεται και η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος. Αυτό εξηγείται από την αύξηση του αριθμού των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων αφού αυξάνεται ο αριθμός τους ανά μονάδα όγκου. Ως γνωστό οι αντιδράσεις γίνονται με συγκρούσεις μεταξύ των μορίων. Υπάρχουν βέβαια κάποιες εξαιρέσεις. Επίσης αν τα αντιδρώντα είναι αέρια πρέπει να αυξηθούν και οι μερικές πιέσεις για να αυξηθεί η ενέργεια τους και να γίνει η αντίδραση πιο γρήγορα

β. Θερμοκρασία της αντίδρασης

Γενικά όταν αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η ταχύτητα. Αυτό συμβαίνει γιατί αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων, γίνονται περισσότερες συγκρούσεις στη μονάδα του χρόνου και αυξάνεται η ταχύτητα. Ποσοτικά αυτό εκφράζεται με την εξίσωση του Arrhenius που θα αναλυθεί λίγο αργότερα.

γ. Καταλύτες

Καταλύτες είναι ουσίες οι οποίες επιταχύνουν την αντίδραση χωρίς να καταναλώνονται σε αυτήν (θεωρητικά και με το συμβατικό τρόπο). Έχουν τεράστια πρακτική σημασία στην Βιομηχανία αλλά και στην Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία που χρησιμοποιούνται ευρέως για να λειτουργούν πολλά υλικά σε επιθυμητούς χρόνους. Υπάρχουν πολλές θεωρίες που εξηγούν τον τρόπο λειτουργίας τους, ξεφεύγει όμως η αναφορά τους από τα όρια του παρόντος.

Υπάρχει η **ομογενής κατάλυση** όταν ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα και η **ετερογενής κατάλυση** όταν ο καταλύτης είναι σε διαφορετική φάση. Πρέπει να διευκρινιστεί επίσης ότι κάποιες ουσίες που αναφέρονται σαν επιβραδυντές μιας αντίδρασης, δεν μειώνουν την ταχύτητα της αλλά εμποδίζουν την δράση αντίστοιχων καταλυτών. Εμφανίζουν δηλαδή την δράση αυτή έμμεσα.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι εξαιτίας της παρουσίας ηλεκτρολυτών σε μια αντίδραση εμφανίζονται στο τέλος παραπροϊόντα τα οποία έχουν ανεπιθύμητες παρενέργειες πολλές φορές.

Νόμος της ταχύτητας

Στην πραγματικότητα η ταχύτητα μιας αντίδρασης δεν είναι σταθερή στο χρόνο. Όσο προχωράει η αντίδραση, μειώνονται τα αντιδρώντα άρα μειώνεται και η ταχύτητα. Αυτή μεταβάλλεται συνεχώς όσο διαρκεί η αντίδραση. Έτσι ορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα που είναι η ταχύτητα της αντίδρασης σε συγκεκριμένο χρόνο και εκφράζεται από τον τύπο

$$v = k \cdot dc / dt$$

όπου dc είναι απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης c κατά την απειροελάχιστη μεταβολή dt του χρόνου τη χρονική στιγμή t .

Ο **νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης** δίνει τη στιγμιαία ταχύτητα σαν συνάρτηση των συγκεντρώσεων και συνδέει μαθηματικά την ταχύτητα με την σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων υψωμένων σε διάφορες δυνάμεις ανάλογα με την αντίδραση. Η **σταθερά της ταχύτητας k** είναι ένας αριθμός που εξαρτάται από την φύση των αντιδρώντων και την θερμοκρασία. Τόσο ο νόμος της ολικής αντίδρασης όσο και η σταθερά k προσδιορίζονται πειραματικά.

Θεωρητική επέκταση αυτής της έννοιας είναι οι **ολοκληρωμένοι νόμοι της ταχύτητας** που είναι μαθηματικά ολοκληρώματα του νόμου και εκφράζουν την εξάρτηση της ταχύτητας (μεταβολή της συγκέντρωσης) σε σχέση με τον συνολικό χρόνο. Με αυτούς υπολογίζονται η συγκεντρώσεις των αντιδρώντων κάθε στιγμή, ενώ μπορούν να γίνουν γραφικές παραστάσεις των αντιδράσεων.

Η σταθερά ταχύτητας k ακολουθεί μια εξίσωση εμπειρική του Arrhenius η οποία συνδέει την σταθερά με την θερμοκρασία

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Όπου k η σταθερά ταχύτητας, A μια σταθερά (παράγοντας συχνότητας), e η βάση των φυσικών λογαρίθμων, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, R σταθερά των αερίων ($8.31J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) και T_a η απόλυτη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο

αυξάνεται και η σταθερά ταχύτητας γιατί αυξάνεται η μέση κινητική ενέργεια των μορίων και το ποσοστό των αποτελεσμάτων των συγκρούσεων.

Μηχανισμοί – Είδη Αντιδράσεων

Οι αντιδράσεις σπάνια γίνονται άμεσα και σε ένα στάδιο. Συνήθως γίνονται σε περισσότερα στάδια. Κάθε μεμονωμένο στάδιο είναι μια ιδιαίτερη αντίδραση. Αυτή ονομάζεται **στοιχειώδης αντίδραση**. Το σύνολο των στοιχειωδών αντιδράσεων (βημάτων) είναι ο **μηχανισμός της αντίδρασης**.

Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις ταξινομούνται ανάλογα με τη μοριακότητά τους (αριθμός των αντιδρώντων μορίων). Όταν το αντιδρών είναι ένα λέγεται **μονομοριακή**. Όταν τα αντιδρώντα είναι δύο **διμοριακή** και όταν είναι τρία **τριμοριακή**.

Οι βασικές κατηγορίες αντιδράσεων είναι:

α. Παράλληλες αντιδράσεις. Όταν κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης παράγονται ενδιάμεσες ουσίες οι οποίες αντιδρούν παράλληλα εμφανίζονται και προϊόντα που δεν προβλέπονται από τον βασικό τύπο της αντίδρασης

β. Διαδοχικές αντιδράσεις. Σε αυτές τα προϊόντα της μιας αντίδρασης αποτελούν αντιδρώντα της επόμενης.

γ. Αλυσωτές αντιδράσεις. Κατά την εξέλιξη μιας αντίδρασης παράγονται προϊόντα που έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, αντιδρούν και επανασηματίζουν προηγούμενα προϊόντα μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση

δ. Αντίθετες αντιδράσεις. Όταν μια αντίδραση έχει ίση ταχύτητα με την αντίθετή της (θεωρητικά κάθε αντίδραση έχει και την αντίθετή της

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Η χημική κινητική εξετάζει την ταχύτητα που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση. Έχει όμως μεγάλη πρακτική σημασία να μπορεί να προβλεφθεί και προς ποια κατεύθυνση θα πάει μια αντίδραση και σε ποια έκταση. Πόσα προϊόντα μπορούν να παραχθούν δηλαδή πόσο ολοκληρωμένη μπορεί να είναι μια αντίδραση.

Επίσης πόσο «εύκολα» μπορεί να γίνει δηλαδή πόσο αυθόρμητη είναι. Ονομάζεται **αυθόρμητη μια αντίδραση** που γίνεται χωρίς εξωτερική παρέμβαση. Ο αυθορμητισμός δείχνει προς ποια κατεύθυνση πηγαίνει η αντίδραση και την έκτασή της. Αν θα σχηματισθούν δηλαδή προϊόντα ή αντιδρώντα και σε ποια αναλογία.

Τονίζεται ότι δεν πρέπει να συγχέεται ο αυθορμητισμός με την ταχύτητα της αντίδρασης. Για παράδειγμα η μετατροπή του άνθρακα σε μορφή διαμαντιού σε άνθρακα σε μορφή γραφίτη είναι η αυθόρμητη κατεύθυνση της αντίδρασης. Γίνεται όμως τόσο αργά που δεν κινδυνεύουν όσοι έχουν διαμάντια, δεν θα χάσουν τις περιουσίες τους για πολλά εκατομμύρια χρόνια!!!!!!

Τον αυθορμητισμό των αντιδράσεων τον εξετάζει η **Θερμοδυναμική**.

Για να γίνουν κατανοητή η έννοια της χημικής ισορροπίας είναι απαραίτητο να αναφερθούν μερικές βασικές έννοιες (νόμοι) της θερμοδυναμικής.

Τα δύο βασικά μεγέθη στη φύση είναι η μάζα και η ενέργεια. Η ενέργεια ενός σώματος μπορεί να έχει διάφορες μορφές. Η κινητική ενέργεια ενός σώματος έχει σχέση με την κίνησή του. Η δυναμική ενέργεια ενός σώματος έχει σχέση με τη θέση του ή την σύστασή του. Η θερμική ενέργεια ενός αντικειμένου σχετίζεται με την θερμότητα που εκπέμπει ή απορροφά. Η χημική ενέργεια έχει σχέση με τις θέσεις των ατομικών σωματιδίων στα μόρια και στα άτομα.

Η θερμοδυναμική εξετάζει την ενέργεια και τις εσωτερικές μετατροπές της κατά τις διεργασίες της φύσης. Βασίζεται σε τρεις νόμους που είναι από τους πιο βασικούς στην επιστήμη και εμφανίζονται σε όλα τα φυσικά φαινόμενα.

Ο πρώτος νόμος είναι ο **νόμος της διατήρησης της ενέργειας**. Η **εσωτερική ενέργεια κάθε συστήματος είναι σταθερή**. Δεν δημιουργείται ενέργεια ούτε χάνεται.

Εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος είναι το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των συστατικών σωματιδίων του.

Η ιδιότητα αυτή είναι μια καταστατική ιδιότητα. **Καταστατικές ιδιότητες** είναι αυτές που οι τιμές τους εξαρτώνται μόνο από την κατάσταση του συστήματος. Αυτή επηρεάζεται από την θερμοκρασία, την πίεση, την συγκέντρωση των συστατικών και την φάση τους (στερεά, υγρή, αέρια).

Η μεταβολή της ενέργειας ενός συστήματος καθορίζεται από την διαφορά της ενέργειας του τελικού προϊόντος που προκύπτει μετά την φυσική διεργασία (πχ χημική αντίδραση, κίνηση κλπ) και της αρχικής και εκφράζει την ροή της ενέργειας.

$$\Delta E = E_{\text{τελική}} - E_{\text{αρχική}}$$

Αυτό είναι το μέτρο της ολικής μεταβολής ενέργειας (έργο και θερμότητα) της διεργασίας. Πολλές φορές όμως ενδιαφέρει η μεταβολή μόνο της θερμότητας. Η έννοια της ενθαλπίας εκφράζει αυτή την διάσταση κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Ενθαλπία (H) ενός συστήματος είναι το άθροισμα της εσωτερικής του ενέργειας και του γινομένου της πίεσης και του όγκου του.

$$H = E + PV$$

Είναι καταστατική ιδιότητα γιατί είναι και τα άλλα μεγέθη της εξίσωσης. Οι μεταβολές της ενθαλπίας δίνονται από την εξίσωση

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Ισχύουν και εδώ ότι και για τις μεταβολές της ενέργειας, οπότε η τιμή της ΔH είναι ουσιαστικά το ποσό της θερμότητας που απορροφάται ή απελευθερώνεται στην αντίδραση κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Όταν η $H_{\text{τελική}}$ είναι μεγαλύτερη η ΔH είναι θετική, σημαίνει απορροφά θερμότητα και λέγεται **ενδόθερμη αντίδραση**

Όταν η $H_{\text{τελική}}$ είναι μικρότερη η ΔH είναι αρνητική, οπότε εκπέμπει θερμότητα και λέγεται **εξώθερμη αντίδραση**.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής έχει σχέση με τον αυθορμητισμό των χημικών συστημάτων και χρησιμοποιεί την έννοια της εντροπίας, μιας σχετικά σύνθετης έννοιας που εκφράζει την αταξία ή την τυχειότητα σε μακροσκοπική κλίμακα. Είναι καταστατική ιδιότητα του συστήματος.

Εντροπία (S) είναι μια θερμοδυναμική συνάρτηση που αυξάνεται με τον αριθμό των ενεργειακά ισοδύναμων τρόπων με τους οποίους διευθετούνται τα συστατικά ενός συστήματος προκειμένου να επιτευχθεί μια συγκεκριμένη κατάσταση. Εκφράζεται μαθηματικά από την εξίσωση Boltzmann

$$S = k_B \ln W$$

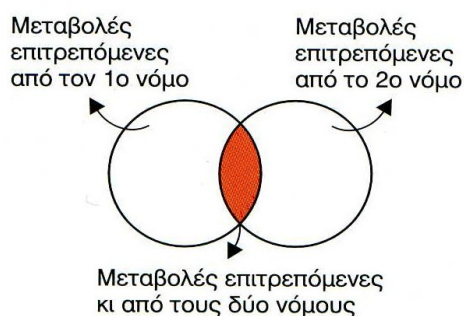
Όπου k είναι η σταθερά Boltzmann και W ο αριθμός των ενεργειακά ισοδύναμων τρόπων με τους οποίους διευθετούνται τα συστατικά του συστήματος. Άρα όσο αυξάνονται οι τρόποι αυξάνεται και η εντροπία. Όσο λιγότερο οργανωμένο είναι το σύστημα ή είναι μεγαλύτερη η ελευθερία των κινήσεων τόσο πιο μεγάλη η εντροπία του.

Ο δεύτερος λοιπόν νόμος της θερμοδυναμικής λέει ότι κάθε αντίδραση του συστήματος γίνεται προς την κατεύθυνση της αύξησης της εντροπίας. Καθορίζει την κατεύθυνση των χημικών και φυσικών μεταβολών στη φύση. Δηλαδή

$$\Delta S = S_{\text{τελικό}} - S_{\text{αρχικό}}$$

Τέλος ο τρίτος νόμος καθορίζει την εντροπία ενός τέλει κρυστάλλου καθαρής ουσίας ίσης με μηδέν (σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός), ο οποίος θεωρητικά έχει και την μικρότερη εντροπία.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η κατεύθυνση μιας χημικής αντίδρασης, ο αυθορμητισμός της και η έκτασή της καθορίζονται από βασικούς νόμους της φύσης οι οποίοι καθορίζουν τις επιτρεπόμενες μεταβολές (Σχ 4.3).

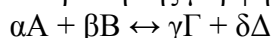


Σχ 4.3. Γραφική αναπαράσταση των επιτρεπόμενων μεταβολών από τους νόμους της θερμοδυναμικής (Πνευματικάκης)

Σε ένα τέτοιο περιβάλλον όπου σε ένα κλειστό σύστημα εξελίσσεται μια αντίδραση αυτή γίνεται τόσο προς τη μια κατεύθυνση όσο και προς την αντίθετή της. Δηλαδή αντιδρούν τα αντιδρώντα και παράγουν προϊόντα, αλλά ταυτόχρονα προϊόντα διασπώνται και δίνουν αντιδρώντα. Όταν οι ταχύτητες των δυο αντιδράσεων είναι ίσες τότε το μείγμα των ουσιών βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία η οποία λέγεται χημική ισορροπία.

Χημική ισορροπία λοιπόν λέγεται η κατάσταση του μείγματος της αντίδρασης όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων είναι ίδιες.

Το μέγεθος που εκφράζει ποσοτικά την χημική ισορροπία είναι η **σταθερά ισορροπίας K**. Για μια χημική αντίδραση της μορφής



η σταθερά ισορροπίας K_c δίνεται από την σχέση

$$K_c = \frac{[\Delta]^\delta [\Gamma]^\gamma}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

όπου $[A]$, $[B]$, $[\Gamma]$, $[\Delta]$ είναι οι συγκεντρώσεις των ουσιών A, B, Γ, Δ και α,β,γ,δ οι αντίστοιχοι συντελεστές .

Η σταθερά ισορροπίας είναι χαρακτηριστική για κάθε αντίδραση, εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία και προσδιορίζεται πειραματικά.

Άλλοι παράγοντες που μπορούν επηρεάσουν την πορεία μιας αντίδρασης είναι οι συγκεντρώσεις των ουσιών και οι μερικές πιέσεις των αερίων που συμμετέχουν.

Ο βασικός κανόνας που διέπει την εξέλιξη αυτών των μεταβολών στις αντιδράσεις είναι η **αρχή le Châtelier**. Σύμφωνα με αυτή όταν η χημική ισορροπία ενός συστήματος διαταραχθεί από μεταβολή θερμοκρασίας, συγκέντρωσης ή πίεσης, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση η οποία εξουδετερώνει τη μεταβολή αυτή. Δηλαδή αν η αντίδραση είναι εξώθερμη και αυξηθεί η θερμοκρασία η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς την πλευρά των αντιδρώντων για να εκλυθεί λιγότερη θερμότητα. Το αντίθετο θα συμβεί σε μια ενδόθερμη αντίδραση.

5. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Όταν μια ουσία διαλυθεί σε ένα διαλύτη, το διάλυμα περιέχει ιόντα (δηλαδή φορτισμένα σωματίδια) της ουσίας αυτής. Όταν στο διάλυμα εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού τότε τα ιόντα προσανατολίζονται και κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση δημιουργώντας μια ροή ιόντων δηλαδή ρεύμα. Αυτό ονομάζεται αγωγιμότητα του διαλύματος και η μαθηματική του έκφραση είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος. **Η ηλεκτρική αγωγιμότητα G είναι το ρεύμα I προς τη διαφορά δυναμικού E που εφαρμόζεται στο διάλυμα [$G = I/E$].** Εξαρτάται από την συγκέντρωση και το είδος των ιόντων αλλά και το πόσο ισχυρός είναι ο ηλεκτρολύτης (θα αναλυθεί λίγο αργότερα).

Όταν άρχισε η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων κυρίως των υδατικών παρατηρήθηκε ότι η διάλυση κάποιων ουσιών αύξανε την αγωγιμότητα του καθαρού νερού.

Ο σημαντικός Σουηδός χημικός Arrhenius πρότεινε ως εξήγηση του φαινομένου την διάσταση της διαλυόμενης ουσίας σε ιόντα μέσα στο διάλυμα (ιοντική θεωρία των διαλυμάτων 1894, βραβείο Nobel 1903).

Στην πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει είναι η καταστροφή των ηλεκτροστατικών δεσμών μεταξύ των συστατικών σωματιδίων των μορίων με την παρεμβολή νερού και η δημιουργία ετερόνυμων ιόντων στο διάλυμα. Τα ιόντα αυτά έλκουν δίπολα μόρια νερού ανάλογα με το φορτίο τους και το μέγεθός τους.

Ονομάζονται **ηλεκτρολύτες** οι ουσίες που προκαλούν αύξηση της αγωγιμότητας του νερού.

Οι ουσίες αυτές μπορεί να έχουν ιόντα στην αρχική τους κατάσταση (πχ κάποια ανόργανα άλατα, θειϊκό λίθιο κλπ) αλλά μπορεί να είναι και αδιάστατες ενώσεις που δίνουν ιόντα με την διάλυση (πχ HCl , NH_3 , κλπ).

Συνολικά τα διαλύματα αυτά είναι ουδέτερα από πλευράς φόρτισης. Η αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των ιόντων (ηλεκτρικό ρεύμα είναι η προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων όταν βρεθούν υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου).

Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να διασταθεί στο διάλυμα πλήρως (**ισχυρός ηλεκτρολύτης**) ή μερικώς (**ασθενής ηλεκτρολύτης**). Άρα αυξάνονται τα ιόντα αλλά και συνολικά οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων στο διάλυμα. Συνεπώς μεταβάλλονται και οι ηλεκτρικές και οι αθροιστικές ιδιότητες του διαλύματος (σημείο πήξης, ανύψωση σημείου ζέσης, ωσμωτική πίεση)

Στην μαθηματική έκφραση αυτών των σχέσεων (δεν παρατίθενται γιατί ξεφεύγουν των ορίων του παρόντος) εμφανίζεται ένας πολύ σημαντικός συντελεστής, ο **συντελεστής van't Hoff i** (Γερμανός χημικός H. Van't Hoff, πρώτο βραβείο Nobel 1901). Δίνεται από την σχέση

$$i = 1 - \alpha + \nu\alpha = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

όπου α ο βαθμός διάστασης ενός ηλεκτρολύτη με τιμές $0 < \alpha \leq 1$ και ν ο αριθμός των ιόντων στα οποία διίσταται μια μονάδα ηλεκτρολύτη με ακέραιες τιμές $\nu = 1, 2, 3, \dots$

Άρα σε ένα ισχυρό ηλεκτρολύτη (πλήρης διάσταση) το $\alpha = 1$ ο i είναι ίσος με τον αριθμό των ιόντων. Στους ασθενείς ηλεκτρολύτες (μικρό ποσοστό διάλυσης) ο i είναι μικρότερος της μονάδας ($i < 1$).

Όπως αναφέρθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων οφείλεται στην κίνηση των ιόντων.

Σε αυτές τις περιπτώσεις ισχύει ο **νόμος του Ohm**

$$V = R \cdot I$$

όπου V είναι το δυναμικό, I η ένταση του ρεύματος και R η αντίσταση η αντίσταση R δίνεται από την σχέση

$$R = \rho l/A$$

όπου l είναι το μήκος του αγωγού, A η διατομή και ρ η **ειδική αντίσταση** που είναι ένα μέγεθος χαρακτηριστικό για κάθε υλικό (η ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζει ένα σύρμα από συγκεκριμένο υλικό, με μήκος 1mm και διατομή 1mm^2).

Η **ειδική αγωγιμότητα** κ ορίζεται από τη σχέση

$$\kappa = 1/\rho$$

ενώ η **ισοδύναμη αγωγιμότητα** Λ ορίζεται από την σχέση

$$\Lambda = \kappa V$$

Όπου V ο όγκος του διαλύματος που περιέχεται 1 γραμμοίσοδύναμο ηλεκτρολύτη. Η ισοδύναμη αγωγιμότητα εξαρτάται από την φύση του ηλεκτρολύτη και από την θερμοκρασία. Σε άπειρη αραιώση συμβολίζεται με Λ^∞ .

Οι ηλεκτρολύτες λοιπόν διακρίνονται σε ισχυρούς και ασθενείς ανάλογα με τον βαθμό διάστασής τους ή ιοντισμού τους α . Η σχέση που τα συνδέει είναι

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^\infty$$

όπου Λ και Λ^∞ οι ισοδύναμες αγωγιμότητες σε αρχική και τελική άπειρη αραιώση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία

Στην περίπτωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών υπάρχει μια απόκλιση ανάμεσα στις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές συγκέντρωσης των ουσιών και στις πειραματικά μετρήσιμες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της αλληλεπίδρασης των ιόντων μεταξύ τους λόγω του μεγάλου αριθμού τους (πλήρης διάλυση). Οπότε μειώνεται η κινητικότητα των σωματιδίων. Έτσι πιο ακριβής έκφραση για την ποσοτική κατάσταση των σωματιδίων στο διάλυμα δεν είναι η συγκέντρωση αλλά η **ενεργότητα ή ενεργός συγκέντρωση** a ενός ιόντος η οποία δίνεται από την σχέση

$$a = f \cdot m$$

όπου f ο συντελεστής ενεργότητας που είναι μικρότερος της μονάδας και m η μοριακή συγκέντρωση κατά βάρος του διαλυτικού μέσου.

ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

Τα οξέα και οι βάσεις είναι ουσίες που βρίσκονται παντού και έχουν μεγάλη σημασία για την ζωή μας και την καθημερινότητά μας. Βρίσκονται στις τροφές, σε πολλά καταναλωτικά προϊόντα. Η ισορροπία μεταξύ τους αναφέρεται ως **οξεοβασική ισορροπία** και έχει μεγάλη σημασία για την ίδια τη ζωή. Αρκεί να αναφερθεί ότι τα βασικά δομικά στοιχεία των πρωτεϊνών είναι τα αμινοξέα ενώ οι κύριες δομικές μονάδες του DNA, ο γενετικός κώδικας είναι βάσεις.

Τα οξέα είναι ουσίες που έχουν όξινη γεύση, διαλύουν πολλά μέταλλα, εξουδετερώνουν τις βάσεις και βάφουν το βάμμα του ηλιοτροπίου (χρωστική) από μπλε σε κόκκινο. Υπάρχουν σε πολύ μεγάλο αριθμό ουσιών.

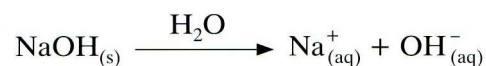
Οι βάσεις είναι πικρές στη γεύση, μεταβάλλουν το βάμμα του ηλιοτροπίου από από κόκκινο σε μπλε, έχουν μια γλοιώδη αίσθηση και βρίσκονται σε σχετικά λίγα τρόφιμα.

Η εξήγηση για τον τρόπο αλληλεπίδρασής τους δεν είναι εύκολη. Υπάρχουν πολλές θεωρίες. Οι επικρατέστερες είναι τρεις. Καμία δεν εξηγεί το σύνολο των φαινομένων. Αλληλοσυμπληρώνονται για αυτό θα αναφερθούν και οι τρεις.

Η πρώτη, **η θεωρία του Arrhenius**, ορίζει σαν οξύ το μόριο που περιέχει H και σε υδατικό διάλυμα δίσταται προς H^+ , ενώ σαν βάση ορίζει το μόριο που περιέχει υδροξύλιο και σε υδατικό διάλυμα δίσταται σε OH^- . Για παράδειγμα το υδροχλώριο μια ένωση που στο νερό δίσταται σε ιόντα H^+ και Cl^- .



Παράδειγμα βάσης είναι το υδροξείδιο του νατρίου που διαλυόμενο στο νερό δίνει ιόντα Na^+ και OH^- .

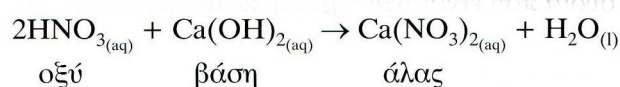


Το σύμβολο $H^+_{(aq)}$ είναι το πρωτόνιο που συνδέεται με τα μόρια νερού. Αυτό στην πράξη δεν υπάρχει ποτέ ελεύθερο γιατί είναι ισχυρά φορτισμένο και έτσι συνδέεται με μόρια νερού και σχηματίζει το **ιόν υδρονίου ή οξώνιο H_3O^+** .

Οι ουσίες αυτές επειδή δίστανται πάντα στα ίδια ιόντα, όταν αντιδρούν μεταξύ τους δίνουν μια από τις κλασικότερες αντιδράσεις της Χημείας, την αντίδραση της εξουδετέρωσης όπου σχηματίζεται μια ιοντική ένωση και νερό



Τυπικό παράδειγμα η αντίδραση του νιτρικού οξέος με το υδροξείδιο του ασβεστίου για την παραγωγή νιτρικού ασβεστίου



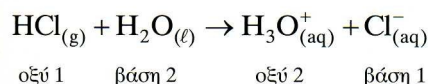
Η αντίδραση αυτή είναι στην ουσία η δημιουργία του δεσμού H-OH



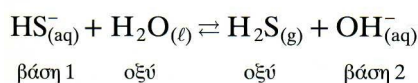
Η συμβολή της θεωρίας αυτής ήταν μεγάλη στην κατανόηση των φαινομένων αυτών αλλά είχε αδυναμία στο γεγονός ότι αναφερόταν μόνο σε υδατικά διαλύματα και δεν εξηγούσε τι γινόταν σε μη υδατικά διαλύματα, σε ουσίες σε αέρια ή στερεή κατάσταση.

Ακολούθησε **η θεωρία των Brønsted-Lowry που ορίζουν σαν οξύ κάθε μόριο ή ιόν που δίνει ένα ή περισσότερα πρωτόνια (δότης) ενώ σαν βάση ορίζουν κάθε μόριο ή ιόν που δέχεται πρωτόνια (δέκτης)**. Είναι γενικότερη θεωρία από αυτή του Arrhenius.

Με βάση τη θεωρία αυτή το νερό ανάλογα με την ουσία που διαλύεται σε αυτό μπορεί να λειτουργεί και σαν βάση και σαν διαλύτης. Αν διαλυθεί ένα οξύ αφού αυτό δίνει πρωτόνιο το νερό παίρνει άρα είναι βάση.

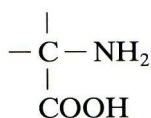


Αν όμως διαλυθεί μια βάση (πχ ένα ιόν) το νερό δίνει πρωτόνιο και λειτουργεί σαν οξύ



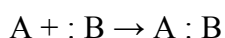
Τα μόρια αυτά που έχουν διπλή λειτουργία ονομάζονται **αμφιπρωτικοί διαλύτες** και έχουν πάντα διαθέσιμα πρωτόνια.

Υπάρχουν επίσης ουσίες που τα μόριά τους περιέχουν ταυτόχρονα ομάδες όξινης και βασικής. Οπότε λειτουργούν κατά περίπτωση σαν οξέα ή βάσεις προσφέροντας στην αντίδραση κάποια από τις ομάδες τους. Αυτές οι ουσίες λέγονται **αμφολύτες** και τυπικό παράδειγμα είναι τα αμινοξέα που φέρουν την ομάδα



Όπου η καρβοξυλομάδα (-COOH) δίνει πρωτόνιο ενώ η αμινομάδα (-NH₂) παίρνει πρωτόνιο.

Η τρίτη προσέγγιση σε αυτό το φαινόμενο είναι **η θεωρία Lewis σύμφωνα με την οποία οξύ είναι κάθε ουσία (μόριο ή ιόν) που μπορεί να δεχθεί ζεύγος ηλεκτρονίων ενώ βάση κάθε ουσία που συνεισφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων για να σχηματισθεί δεσμός**.



Η θεωρία αυτή είναι ευρύτερη και περιλαμβάνει περισσότερες αντιδράσεις σαν οξεοβασικές από τις προηγούμενες θεωρίες.

Σε όλες τις θεωρητικές προσεγγίσεις τα αντίστοιχα οξέα και βάσεις που προκύπτουν από την ανταλλαγή σωματιδίων (ανάλογα με τη θεωρία) λέγονται **συζυγή**.

Ισχύς των οξέων και Βάσεων

Σημαντικό χαρακτηριστικό των ουσιών αυτών είναι η ισχύς τους δηλαδή πόσο δίστανται σε ένα διάλυμα. Αυτό εκτιμάται με την βοήθεια διαλυμάτων αναφοράς συγκριτικά. Για τα οξέα επιλέγεται μια βάση αναφοράς ενώ για τις βάσεις ένα οξύ αναφοράς. Επειδή το νερό έχει αμφιπρωτική λειτουργία συχνά επιλέγονται υδατικά διαλύματα.

Σαν ποσοτικό κριτήριο, λοιπόν, χρησιμοποιείται η σταθερά ισορροπίας της ηλεκτρολυτικής διάστασης του οξέος ή της βάσης στο νερό η οποία λέγεται **σταθερά ιοντισμού ή διάστασης του οξέος K_a ή της βάσης K_b** .

Η σταθερά αυτή εξαρτάται από την φύση του διαλύτη και τη θερμοκρασία. Ισχυρό οξύ σημαίνει ότι δίσταται πλήρως ενώ ασθενές ότι δίσταται μερικώς. Το ίδιο ισχύει κατ' αντιστοιχία για τις βάσεις.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ορολογία ισχυρό-ισχυρότερο και ασθενές ασθενέστερο είναι μόνο συγκριτική και εξαρτάται από την ουσία αναφοράς.

Έτσι ένα οξύ που είναι ισχυρό σε ένα υδατικό διάλυμα μπορεί να είναι ασθενέστερο αν διαλυθεί σε ένα οξύ.

Χρησιμοποιώντας λοιπόν διάφορα διαλύματα αναφοράς και υπολογίζοντας τις σταθερές ιοντισμού αυτών των αντιδράσεων για διάφορες ουσίες (οξέα και βάσεις) καταρτίζονται διάφοροι πίνακες της σχετικής ισχύος οξέων και βάσεων αντίστοιχα.

	Οξύ	Βάση	
Ισχυρότερα οξέα	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Ασθενέστερες βάσεις
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HI	I ⁻	
	HBr	Br ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HNO ₂	NO ₂ ⁻	
	HF	F ⁻	
	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HClO	ClO ⁻	
	HBrO	BrO ⁻	
	HCOOH	HCOO ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCN	CN ⁻	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	
	HS ⁻	S ²⁻	
Ασθενέστερα οξέα	H ₂ O	OH ⁻	Ισχυρότερες βάσεις

Πιν 5.1 Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

Οι πίνακες αυτοί έχουν μεγάλη πρακτική σημασία γιατί είναι δυνατή η εκτίμηση της φοράς της οξεοβασικής αντίδρασης (προς ποια κατεύθυνση θα εξελιχθεί). **Η κατεύθυνση είναι προς το ασθενέστερο οξύ ή βάση.** Είναι, δε, φανερό από τον πίνακα ότι όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής βάση και το αντίθετο (Πιν 5.1).

Αυτοϊοντισμός του νερού και pH

Το νερό όπως αναφέρθηκε είναι αμφιπρωτική ουσία, δηλαδή λειτουργεί σαν οξύ και βάση. Έτσι τα μόριά του αντιδρούν μεταξύ τους και δίνουν ιόντα, δημιουργώντας έναν πολύ ασθενή ηλεκτρολύτη. Στο διάλυμα λοιπόν υπάρχουν σε ισορροπία ιόντα $[H_3O^+]$ και $[OH^-]$. Η σταθερά ισορροπίας του διαλύματος είναι

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Και επειδή η συγκέντρωση είναι πολύ μικρή

$$K_w = [H_3O^+][OH^-].$$

Η K_w ονομάζεται σταθερά γινομένου των ιόντων νερού και στους $25^\circ C$ είναι 1×10^{-14} . Εξαρτάται από την θερμοκρασία και στους $37^\circ C$ είναι $2,5 \times 10^{-14}$.

Ο χαρακτηρισμός ενός διαλύματος σαν βασικού, όξινου ή ουδέτερου γίνεται ανάλογα με την συγκέντρωση των ιόντων υδρονίου, H_3O^+ ή OH^- .

Επειδή αυτές οι τιμές είναι πάρα πολύ μικρές έχει επινοηθεί μια άλλη κλίμακα που μεγενθύνει μαθηματικά τα μεγέθη αυτά και τα κάνει πιο εύκολα σε καθημερινή χρήση. Η κλίμακα αυτή είναι η κλίμακα του pH.

Ορίζεται ως pH ο αρνητικός λογάριθμος της γραμμομοριακής συγκέντρωσης των ιόντων υδρονίου

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

ενώ αντίστοιχα για τα OH^- το pOH είναι

$$pOH = -\log [OH^-]$$

επίσης κατ' αναλογία ισχύει $pK_w = -\log K_w$

επειδή $-\log K_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$ προκύπτει η σχέση

$$pK_w = pH + pOH$$

με αντικατάσταση της τιμής του νερού στους $25^\circ C$ καταλήγει η σχέση

$$pH + pOH = 14$$

Όταν το διάλυμα είναι ουδέτερο οι συγκεντρώσεις είναι ίσες άρα

$$pH = pOH = 7$$

για τα όξινα διαλύματα ισχύει $pH < 7$ ενώ για τα βασικά $pH > 7$

Η κατάρτιση πινάκων με το pH διαλυμάτων διαφόρων ουσιών έχει μεγάλη πρακτική σημασία για την γνώση των αντιδράσεων των διαλυμάτων αυτών (Πιν 5.2).

	τιμή pH
γαστρικό υγρό	1,0–2,0
χυμός λεμονιού	2,4
ξίδι	3,0
χυμός γκρέιπ-φρουτ	3,2
χυμός πορτοκαλιού	3,5
σύρα	4,8–7,5
νερό εκτεθειμένο στον αέρα	5,5
αλατόνερο	6,4–6,9
γάλα	6,5
απεσταγμένο νερό	7,0
αίμα	7,35–7,45
δάκρυα	7,4
γάλα μαγνησίας	10,6
σπιτική αμμωνία	11,5

Πιν 5.2 pH διαλυμάτων διαφόρων ουσιών

Τέλος ως **υδρόλυση** ονομάζεται κάθε αντίδραση του νερού με άλλη ουσία που έχει σαν συνέπεια τη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων υδρονίου. Παράγεται έτσι το συζυγές οξύ και το ιόν υδροξειδίου ή η συζυγής βάση και το ιόν υδρονίου.

Ρυθμιστικά διαλύματα

Τα φαινόμενα αυτά έχουν μεγάλη σημασία και στα βιολογικά συστήματα. Μεγάλος αριθμός αντιδράσεων πρέπει να γίνονται σε περιβάλλον με σταθερό pH. Αν αυτό μεταβληθεί η αντίδραση δεν γίνεται προς την επιθυμητή κατεύθυνση και αυτό είναι ζήτημα «ζωής και θανάτου» στην κυριολεξία για τα κύτταρα, τα βιολογικά μόρια, τους ιστούς και τους οργανισμούς.

Η φύση λοιπόν έχει δημιουργήσει μια σειρά από διαλύματα που ρυθμίζουν τις μεταβολές αυτές, τα ρυθμιστικά διαλύματα. **Ρυθμιστικά διαλύματα** είναι διαλύματα που μπορούν να ανθίστανται σε μεταβολές του pH όταν αραιώνονται ή δέχονται προσθήκες οξέων ή βάσεων.

Συνήθως αποτελούνται από ένα ζεύγος ασθενούς οξέος και του άλατός του ή μιας ασθενούς βάσης και του άλατός της. **Με άλλα λόγια ένα συζυγές ζεύγος οξέος-βάσης.** Όταν προστίθεται ένα οξύ η βάση η αντίδραση μετατοπίζεται προς την πλευρά εκείνη που δημιουργεί τέτοια ιόντα ώστε να διατηρηθεί σταθερό το pH.

Τυπικό παράδειγμα ουσίας που διαθέτει τέτοια διαλύματα είναι το σάλιο. Οι διάφορες τροφές, ποτά που διέρχονται από αυτό αλλάζουν συνεχώς το pH του. Η ύπαρξη των ρυθμιστικών διαλυμάτων που διαθέτει είναι βασικός μηχανισμός προστασίας των ιστών από δυσάρεστες συνέπειες.

6. ΟΞΕΙΔΩΣΗ – ΑΝΑΓΩΓΗ

Ένας ξεχωριστός τύπος αντιδράσεων, πολύ συχνός στην φύση και με μεγάλη πρακτική σημασία είναι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Οξειδοαναγωγικές (redox) είναι οι αντιδράσεις στις οποίες μεταφέρονται ηλεκτρόνια από το ένα αντιδρών σε άλλο. Το μόριο που δίνει ηλεκτρόνια **οξειδώνεται** ενώ αυτό που παίρνει ηλεκτρόνια **ανάγεται**. Οι δύο αυτές αντιδράσεις πάνε πάντα μαζί. Όταν η μια ουσία οξειδώνεται η άλλη ανάγεται.

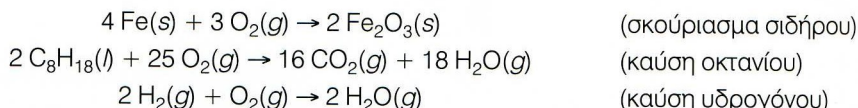
Βασικός ορισμός της οξείδωσης είναι η απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ της αναγωγής η πρόσληψη ηλεκτρονίων

OILRIG

Oxidation Is Loss, Reduction Is Gain (Η Οξείδωση Είναι Απώλεια, η Αναγωγή Είναι Πρόσληψη)

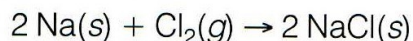
Η ουσία που προκαλεί την οξείδωση μιας άλλης λέγεται οξειδωτικό μέσο. Το οξειδωτικό μέσο πάντα ανάγεται (αφού για να προκαλέσει οξείδωση στο άλλο αυτό παίρνει). Ανάλογα μια ουσία που προκαλεί την αναγωγή (αναγωγικό μέσο) μιας άλλης οξειδώνεται (αφού προκαλεί αναγωγή σημαίνει ότι χάνει ηλεκτρόνια).

Κλασικές και συνήθειες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι το σκούριασμα του σιδήρου, η παραγωγή ηλεκτρισμού από τις μπαταρίες, η καύση του υδρογόνου.



Συνήθης οξειδοαναγωγική αντίδραση περιλαμβάνει την παρουσία του οξυγόνου σαν ένα από τα αντιδρώντα. Δεν είναι απαραίτητο όμως αυτό, αφού ανταλλαγή ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει και μεταξύ άλλων ουσιών.

Τυπικό παράδειγμα είναι η αντίδραση χλωρίου νατρίου. Γενικά το μέταλλο (χάνει ηλεκτρόνια γιατί είναι πιο χαλαρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα λόγω της ελεύθερης κίνησής τους)-οξειδώνεται όταν αντιδρά με ένα αμέταλλο το οποίο έχει την τάση να προσλαμβάνει-ανάγεται.



Επίσης δεν είναι απαραίτητο να είναι και πλήρης η μεταφορά των ηλεκτρονίων. Ανάλογα με το πόσο ισχυρά είναι συνδεδεμένα τα ηλεκτρόνια με τον πυρήνα δεν φεύγουν όλα από την εξωτερική στοιβάδα για να γίνει μια τέτοια αντίδραση (δεν σχηματίζεται δηλαδή απαραίτητα ιοντικός δεσμός).

Αριθμός οξείδωσης

Σημαντικό ζήτημα είναι η ταυτοποίηση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, η αναγνώριση δηλαδή αν είναι αυτού του τύπου και ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό μέσο.

Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό είναι εύκολο όπως στην αντίδραση μετάλλου με αμέταλλου. Το μέταλλο δίνει ηλεκτρόνια άρα οξειδώνεται (αναγωγικό μέσο), ενώ το αμέταλλο παίρνει ηλεκτρόνια άρα ανάγεται (οξειδωτικό μέσο).

Πως γίνεται η ταυτοποίηση αντιδράσεων μεταξύ αμεταλλων; Το σημαντικό είναι να μπορεί να γίνει αντιληπτή και να καθοριστεί η μετακίνηση των ηλεκτρονίων.

Υπάρχει μια βασική αρχή που αποδίδει τα κοινά ηλεκτρόνια στο άτομο του στοιχείου που τα έλκει με μεγαλύτερη δύναμη (περισσότερα θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο της ηλεκτροχημείας). Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν ένα φορτίο το οποίο πλέον χαρακτηρίζει το άτομο. Ανάλογα με το μέγεθος (απόδοση) του συνολικού αυτού φορτίου αποδίδεται στο άτομο ένας χαρακτηριστικός αριθμός που λέγεται αριθμός οξείδωσης (ή κατάσταση οξείδωσης). Ο αριθμός αυτός δηλαδή είναι το φορτίο που θα είχε το άτομο που ασκεί την μεγαλύτερη έλξη στα ηλεκτρόνια, αν όλα τα ηλεκτρόνια αποδίδονταν σε αυτό.

Οι αριθμοί οξείδωσης συμβολίζονται με το πρόσημο του φορτίου πριν τον αριθμό (+1, -1 κλπ), σε αντίθεση με τα ιοντικά φορτία στα οποία το σύμβολο τοποθετείται μετά τον αριθμό (1+, 1- κλπ).

Τονίζεται ότι δεν πρέπει να συγγέεται το ιοντικό φορτίο, το οποίο είναι μια πραγματική ιδιότητα ενός ιόντος, με τον αριθμό οξείδωσης του ατόμου, ο οποίος είναι ένας θεωρητικός αριθμός, επινοημένος για πρακτικούς λόγους.

Για την απόδοση αριθμού οξείδωσης σε ένα άτομο υπάρχουν μια σειρά από αυθαίρετους κανόνες που πρέπει να ακολουθούνται οι οποίοι ξεφεύγουν από τα όρια του παρόντος. Σε γενικές γραμμές οι αριθμοί οξείδωσης είναι ακέραιοι. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις που είναι κλασματικοί αριθμοί.

Γενικά στην σύγχρονη χημεία ισχύουν τα εξής:

Η οξείδωση οδηγεί πάντα σε αύξηση του αριθμού οξείδωσης

Η αναγωγή οδηγεί σε μείωση του αριθμού οξείδωσης

Οποιαδήποτε αντίδραση στην οποία εμφανίζεται μεταβολή των αριθμών οξείδωσης των ατόμων των ουσιών που αντιδρούν και παράγονται λέγεται οξειδοαναγωγική

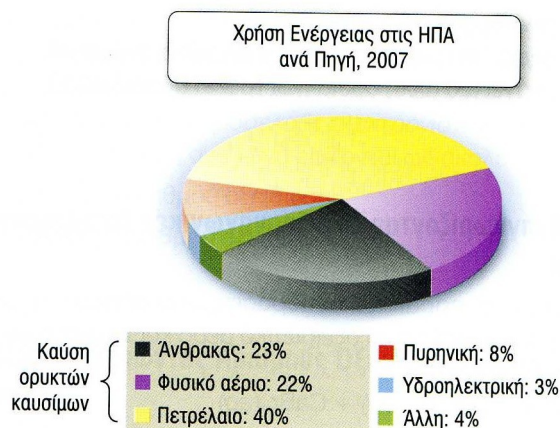
Το οξειδωτικό μέσο οξειδώνει μια άλλη ουσία (το ίδιο ανάγεται)

Το αναγωγικό μέσο ανάγει μια άλλη ουσία (το ίδιο οξειδώνεται)

Το οξυγόνο είναι ένα εξαιρετικό οξειδωτικό μέσο γιατί προκαλεί την οξείδωση πολλών ουσιών. Το ίδιο ανάγεται (αφού παίρνει ηλεκτρόνια). Το υδρογόνο είναι αναγωγικό μέσο γιατί προκαλεί αναγωγή πολλών άλλων ουσιών (το ίδιο οξειδώνεται αφού δίνει ηλεκτρόνια).

Αντιδράσεις καύσης

Μια σημαντική κατηγορία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων είναι οι αντιδράσεις καύσης γιατί από αυτές παράγεται το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που χρησιμοποιεί η κοινωνία μας (Πιν 6.1)



Πιν 6.1 Κατανάλωση ενέργειας στις ΗΠΑ το 2007. Το 85% παρήχθη με καύσεις (Τρο)

Αντιδράσεις καύσης είναι αυτές στις οποίες μια ουσία αντιδρά με το οξυγόνο για να σχηματισθούν μια ή περισσότερες ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο (μπορεί να είναι και νερό)

Για παράδειγμα το φυσικό αέριο (CH_4) αντιδρά με το οξυγόνο και παράγεται διοξείδιο του θείου (CO_2) και νερό.

Ο άνθρακας οξειδώνεται ενώ το οξυγόνο ανάγεται.

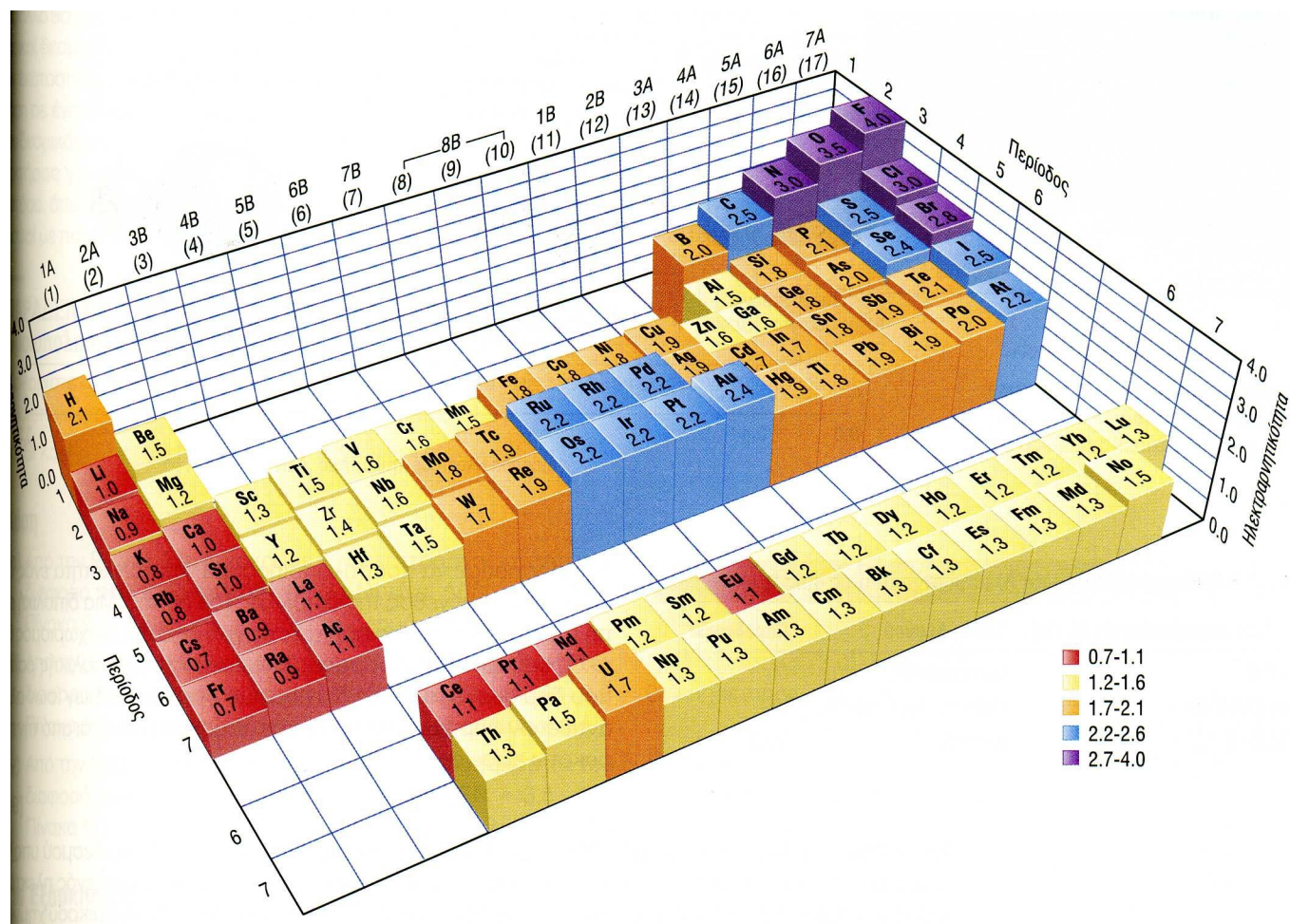
Άλλη αντίδραση της καθημερινότητας είναι η αντίδραση της αλκοόλης αιθανόλης με το οξυγόνο που δίνει διοξείδιο του άνθρακα και νερό στα αλκοολούχα ποτά.

Γενικά ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο κατά την πλήρη καύση τους σχηματίζουν πάντα διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

Στο κεφάλαιο των ατομικών δεσμών αναφέρθηκαν οι δύο βασικοί χημικοί δεσμοί ο ομοιοπολικός και ο ιοντικός. Ο πρώτος σχηματίζεται με τον διαμοιρασμό ενός κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων. Ο δεύτερος με την μετακίνηση ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας από το ένα άτομο στο άλλο ώστε να συμπληρωθούν οι στοιβάδες αυτές.

Όμως στην πραγματικότητα δεν συμβαίνει ακριβώς έτσι. Τα άτομα των διαφόρων στοιχείων έλκουν με διαφορετικές δυνάμεις τα ηλεκτρόνια. Η ικανότητα ενός ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια προς το μέρος του μέσα σε ένα χημικό δεσμό λέγεται **ηλεκτραρνητικότητα**. Η ιδιότητα αυτή εμφανίζει μια περιοδικότητα στον πίνακα των στοιχείων και ποσοτικοποιήθηκε από τον L. Pauling (Πιν 6.2).



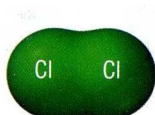
Πιν 6.2 Ηλεκτραρνητικότητες των στοιχείων (Tro)

Τα χαρακτηριστικά αυτής της περιοδικότητας είναι:

- Η ηλεκτραρνητικότητα γενικά αυξάνεται κατά μήκος μιας περιόδου στον πίνακα
- Η ηλεκτραρνητικότητα γενικά μειώνεται προς τα κάτω σε μια στήλη του πίνακα
- Το φθόριο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο

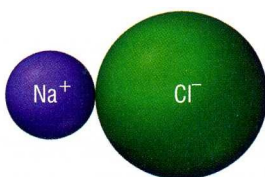
- Το φράγκιο είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο.
Η ηλεκτραρνητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθος του ατόμου. Άτομα με μικρότερο μέγεθος έλκουν με μεγαλύτερη δύναμη τα ηλεκτρόνια.

Στην πραγματικότητα όταν έρθουν σε επαφή δύο άτομα τα ηλεκτρόνια που θα συμμετέχουν στον δεσμό δεν βρίσκονται ακριβώς στη μέση παρά μόνο στην περίπτωση που τα δύο άτομα έχουν ίδια ηλεκτραρνητικότητα. Τότε σταθεροποιούνται τα ηλεκτρόνια, διαμοιράζονται στην μέση και σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό. Στην περίπτωση των ατόμων χλωρίου που έχουν την ίδια ηλεκτραρνητικότητα σχηματίζεται ένα μόριο με ομοιοπολικό δεσμό (Σχ 6.1)



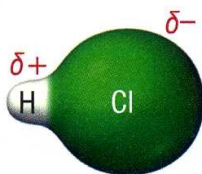
Σχ 6.1 Μόριο χλωρίου (ομοιοπολικός δεσμός) (Tro)

Αν η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας είναι πολύ μεγάλη τότε τα ηλεκτρόνια πηγαίνουν στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο και σχηματίζεται ιοντικός δεσμός. Τέτοια είναι η περίπτωση μέταλλου και αμέταλλου, οπότε το ηλεκτρόνιο από το μέταλλο πηγαίνει στο αμέταλλο σχηματίζοντας ιοντικό δεσμό (για παράδειγμα το νάτριο με το χλώριο) (Σχ 6.2)



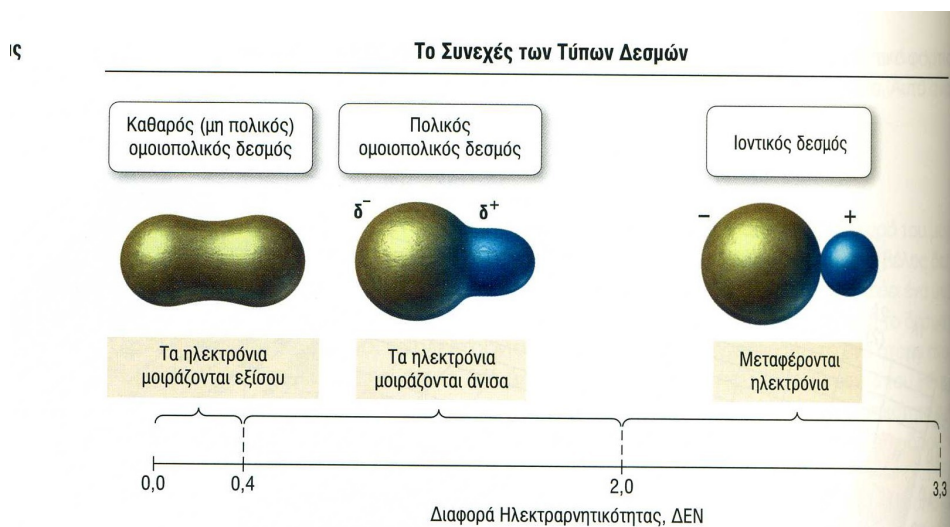
Σχ 6.2. Μόριο χλωριούχου νατρίου (ιοντικός δεσμός) (Tro)

Όταν η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας είναι ενδιάμεση τότε σχηματίζεται ένα μόριο στο οποίο τα ηλεκτρόνια κατανέμονται ανομοιόμορφα. Έλκονται περισσότερο από το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο και δημιουργούν έτσι ένα μόριο που έχει στη μια πλευρά του αρνητικό φορτίο και στην άλλη θετικό. Ο δεσμός αυτός λέγεται **πολικός ομοιοπολικός δεσμός** και είναι κάτι ενδιάμεσο μεταξύ του ιοντικού και του ομοιοπολικού. Τυπικό παράδειγμα το μόριο του υδροχλωρίου (Σχ 6.3)



Σχ 6.3 Μόριο υδροχλωρίου (πολικός ομοιοπολικός δεσμός) (Tro)

Στην πραγματικότητα όλοι οι δεσμοί μεταξύ ανόμοιων ατόμων είναι πολικοί ομοιοπολικοί με τους άλλους δύο δεσμούς να είναι στα άκρα. Αυτό που καθορίζει το είδος του δεσμού και του μορίου είναι η διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας (Πιν6.3).



Πιν 6.3 Διαφορά ηλεκτραρνητικότητας (ΔΕΝ) και τύπος δεσμού (Τρο)

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ

Όπως ήδη έχει αναφερθεί σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στα ιόντα που αντιδρούν. Επίσης είναι γνωστό ότι η προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρονίων σε έναν αγωγό είναι ηλεκτρικό ρεύμα. Αν ανάμεσα στα αντιδρώντα στοιχεία μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης παρεμβληθεί ένας αγωγός και τα μετακινούμενα ηλεκτρόνια περάσουν μέσα από αυτόν, τότε δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα κατά την αντίδραση. Το φαινόμενο αυτό γίνεται σε ειδικές συσκευές (διατάξεις) που λέγονται **ηλεκτροχημικά στοιχεία**. Υπάρχουν δύο είδη ηλεκτροχημικών στοιχείων. Τα **βολταϊκά ή γαλβανικά στοιχεία**, στα οποία η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα και παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Τα **ηλεκτρολυτικά στοιχεία**, που απαιτείται ηλεκτρικό ρεύμα για να γίνει η αντίδραση (μη αυθόρμητη) και δαπανούν ρεύμα. Και τα δυο είδη στοιχείων είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας και υπάρχουν πολλές εφαρμογές τους. Οι μπαταρίες, η παραγωγή των μετάλλων, η διάβρωση, η επιμεταλλώσεις και μια σειρά από φαινόμενα και διαδικασίες είναι στοιχεία της καθημερινότητας.

Βολταϊκό η γαλβανικό στοιχείο

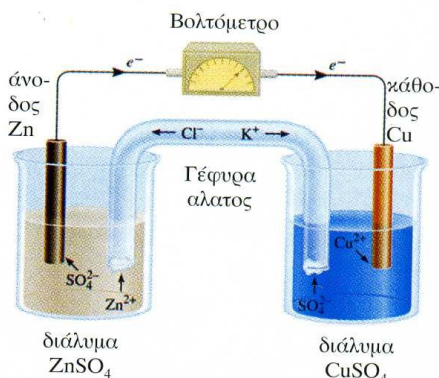
Στο στοιχείο αυτό η οξειδοαναγωγική αντίδραση γίνεται αυθόρμητα και παράγεται ρεύμα. Η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική.

Στη διάταξη τοποθετούνται δύο μεταλλικές πλάκες από διαφορετικά μέταλλα σε ανάλογα διαλύματα που προκαλούν τον ιονισμό τους. Οι πλάκες αυτές λέγονται **ηλεκτρόδια** (πλάκες που επιτρέπουν την κίνηση ηλεκτρονίων). Το διάλυμα με το ηλεκτρόδιο λέγεται **ημιστοιχείο**. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται με αγωγό με κάποια ηλεκτρική συσκευή (λάμπα, βολτόμετρο κλπ). Τα διαλύματα συνδέονται με ένα σωλήνα που περιέχει ιόντα τα οποία μπορούν να κινούνται ανάμεσα στα ημιστοιχεία και λέγεται **ηλεκτρολυτική γέφυρα**. Έτσι κλείνει το κύκλωμα και μπορούν τα ηλεκτρόνια να κινούνται δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Τα δύο ηλεκτρόδια λέγονται άνοδος και κάθοδος. Η άνοδος πάντα οξειδώνεται και η κάθοδος πάντα ανάγεται. Η άνοδος τοποθετείται δεξιά της διάταξης (σχηματικά). Σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο η αντίδραση χωρίζεται σε **δύο ημιαντιδράσεις**, την **ημιαντίδραση οξείδωσης** και την **ημιαντίδραση αναγωγής**. Ο διαχωρισμός αυτός διευκολύνει τους υπολογισμούς για την πρακτική χρήση αυτών των αντιδράσεων.

Μια τυπική τέτοια διάταξη είναι το ηλεκτροχημικό στοιχείο ψευδαργύρου χαλκού, όπου φαίνονται όλα τα χαρακτηριστικά της διάταξης. Στο διάλυμα της ανόδου επέρχεται ισορροπία με το ηλεκτρόδιο του Zn να δίνει τελικά ηλεκτρόνια (οξειδώνεται), ενώ στο διάλυμα της καθόδου το ηλεκτρόδιο του Cu παίρνει ηλεκτρόνια. Όμως οι ισορροπίες των δύο αντιδράσεων δεν είναι ίδιες. Ο Zn ιοντίζεται πιο εύκολα από τον Cu, κι έτσι στο ημιστοιχείο της ανόδου είναι περισσότερα τα ηλεκτρόνια και το ηλεκτρόδιο είναι αρνητικά φορτισμένο. Όταν κλείσει το κύκλωμα κινούνται ηλεκτρόνια από την άνοδο προς την κάθοδο δημιουργώντας ρεύμα.

Αν γινόταν μόνο αυτή η κίνηση των ηλεκτρονίων, κάποια στιγμή θα εξαντλούνταν και η αντίδραση θα σταματούσε. Θα συσσωρευόταν το αντίθετο φορτίο ιόντων σε κάθε ηλεκτρόδιο και δεν θα εξελισσόταν η αντίδραση. Γι αυτό

στην ηλεκτρολυτική γέφυρα υπάρχει ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης ο οποίος παρέχει ιόντα στα δύο διαλύματα για να εξουδετερώνεται η φόρτισή τους και να συνεχίζεται η αντίδραση (Σχ 6.4).



Σχ 6.4 Βολταϊκό στοιχείο Zn-Cu (Πνευματικάκης)

Άρα στο βολταϊκό στοιχείο ή άνοδος έχει αρνητικό φορτίο και η κάθοδος θετικό.

Η ροή των ηλεκτρονίων σε ένα κύκλωμα μετρείται με την διαφορά δυναμικού στα άκρα του κυκλώματος. Είναι το μέτρο της διαφοράς της δυναμικής ενέργειας ανά μονάδα φορτίου (Volt- V) και ουσιαστικά εκφράζει την διαφορά του φορτίου ανάμεσα στα άκρα του κυκλώματος. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά τόσο πιο έντονη η ροή των ηλεκτρονίων.

Στα βολταϊκά στοιχεία η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ονομάζεται **δυναμικό του στοιχείου ($E_{\text{στοιχ}}$)** ή **ΗΕΔ στοιχείου**. Εξαρτάται από τις σχετικές τάσεις των αντιδραστηρίων να υφίστανται οξείδωση ή αναγωγή. Ρόλο παίζει επίσης η θερμοκρασία και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στοιχείων. Όταν μετρηθεί το δυναμικό κάτω από πρότυπες συνθήκες δηλαδή συγκέντρωση ουσιών στο διάλυμα ίση με 1M, πίεση αερίων 1atm και θερμοκρασία 25°C , τότε προκύπτει το **πρότυπο δυναμικό στοιχείου ($E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$)**.

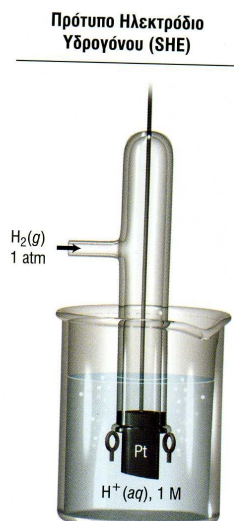
Όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό ενός στοιχείου τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση της αντίδρασης να πραγματοποιηθεί. Όταν το δυναμικό είναι αρνητικό η αντίδραση δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα.

Πρότυπα δυναμικά

Μια χρήση των πρότυπων δυναμικών με μεγάλη πρακτική σημασία είναι η χρήση ενός πρότυπου ηλεκτροδίου αναφοράς για να είναι εφικτή η σύγκριση μεταξύ των διαφόρων στοιχείων σχετικά με την δυνατότητά τους να δημιουργούν ρεύμα σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Δηλαδή ορίζεται ως μηδέν το δυναμικό ενός ειδικού στοιχείου και υπολογίζονται όλα τα άλλα σε σχέση με αυτό.

Έχει οριστεί σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ημιστοιχείο με αδρανές ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, εμβυθισμένο σε διάλυμα HCl 1M, με αέριο υδρογόνου πίεσης 1atm στους 25° C. Αυτό λέγεται **πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE, Standard Hydrogen Electrode)** και θεωρείται ότι έχει δυναμικό μηδέν συμβατικά. Αυτό

συνδέεται με οποιοδήποτε άλλο ημιστοιχείο, λειτουργεί άλλοτε σαν κάθοδος και άλλοτε σαν άνοδος και μπορεί να υπολογιστεί η διαφορά δυναμικού του στοιχείου συνολικά (Σχ 6.5)



Σχ 6.5. Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου

Δημιουργείται έτσι μια κατάταξη των σχετικών δυναμικών με το πρότυπο όλων των στοιχείων, που δίνει μια σαφή εκτίμηση για την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κάθε στοιχείου. (Πιν 6.4). Γενικά ισχύουν:

Το δυναμικό του πρότυπου ηλεκτροδίου είναι μηδέν.

Όταν το ηλεκτρόδιο κάποιου ημιστοιχείου είναι θετικά φορτισμένο σχετικά με το πρότυπο έχει θετικό $E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$, άρα έχει μεγαλύτερη τάση για αναγωγή

Όταν το ηλεκτρόδιο κάποιου άλλου ημιστοιχείου είναι αρνητικά φορτισμένο σχετικά με το πρότυπο, έχει αρνητικό $E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$, άρα μεγαλύτερη τάση για οξείδωση.



Το $E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$ είναι θετικό για αυθόρμητες αντιδράσεις και αρνητικό για μη αυθόρμητες αντιδράσεις.

Ηλεκτρολυτικό στοιχείο

Σε αυτόν τον τύπο ηλεκτροχημικού στοιχείου χρησιμοποιείται ηλεκτρικό ρεύμα για να προκαλέσει μια οξειδοαναγωγική αντίδραση που δεν γίνεται αυθόρμητα. Υπάρχει δηλαδή δαπάνη ρεύματος. Η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική.

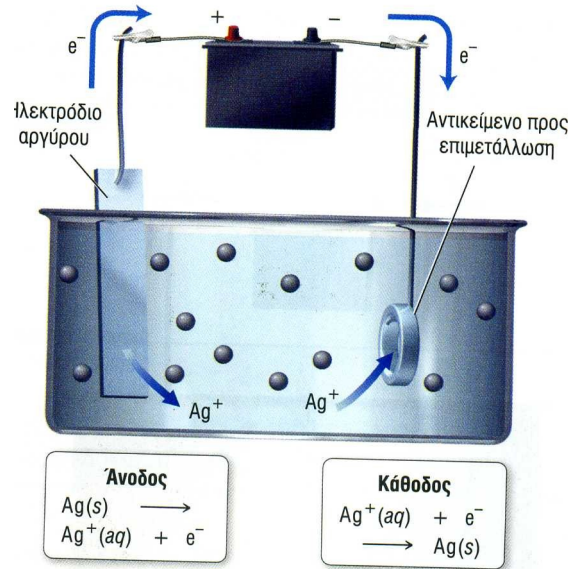
Σε αυτά τα στοιχεία η άνοδος δίνει ηλεκτρόνια, είναι αρνητικά φορτισμένη. Η κάθοδος έλκει ηλεκτρόνια, και είναι θετικά φορτισμένη. Η πηγή ηλεκτρονίων είναι εξωτερική και ο θετικός πόλος συνδέεται με την άνοδο για να απομακρύνει τα ηλεκτρόνια. Ο αρνητικός πόλος της πηγής συνδέεται με την κάθοδο για να κατευθύνει τα ηλεκτρόνια προς αυτήν. Άρα τα ηλεκτρόδια έχουν τα αντίθετα πρόσημα από αυτά του βολταϊκού τόξου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 18.1 Πρότυπα Δυναμικά Αναγωγής Ηλεκτροδίων στους 25 °C

	Ημιαντίδραση αναγωγής	E° (V)	
σχυρότερος οξειδωτικός παράγοντας 	$F_2(g) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 F^-(aq)$	2,87
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 H_2O(l)$	1,78
	$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow PbSO_4(s) + 2 H_2O(l)$	1,69
	$MnO_4^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow MnO_2(s) + 2 H_2O(l)$	1,68
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1,51
	$Au^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1,50
	$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	1,46
	$Cl_2(g) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1,36
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^-$	$\rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1,33
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^-$	$\rightarrow 2 H_2O(l)$	1,23
	$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	1,21
	$IO_3^-(aq) + 6 H^+(aq) + 5 e^-$	$\rightarrow \frac{1}{2} I_2(aq) + 3 H_2O(l)$	1,20
	$Br_2(l) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Br^-(aq)$	1,09
	$VO_2^+(aq) + 2 H^+(aq) + e^-$	$\rightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1,00
	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	0,96
	$ClO_2(g) + e^-$	$\rightarrow ClO_2^-(aq)$	0,95
	$Ag^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0,80
	$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0,77
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow H_2O_2(aq)$	0,70
	$MnO_4^-(aq) + e^-$	$\rightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0,56
	$I_2(s) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 I^-(aq)$	0,54
	$Cu^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0,52
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^-$	$\rightarrow 4 OH^-(aq)$	0,40
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0,34
	$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0,20
$Cu^{2+}(aq) + e^-$	$\rightarrow Cu^+(aq)$	0,16	
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0,15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow H_2(g)$	0
	$Fe^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	-0,036
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	-0,13
	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	-0,14
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	-0,23
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Cd(s)$	-0,40
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	-0,45
	$Cr^{3+}(aq) + e^-$	$\rightarrow Cr^{2+}(aq)$	-0,50
	$Cr^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	-0,73
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	-0,76
	$2 H_2O(l) + 2 e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83
	$Mn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Mn(s)$	-1,18
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow Al(s)$	-1,66
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	-2,37
	$Na^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	-2,71
	$Ca^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	-2,76
	$Ba^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Ba(s)$	-2,90
ασθενέστερος οξειδωτικός παράγοντας 	$K^+(aq) + e^-$	$\rightarrow K(s)$	-2,92
	$Li^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	-3,04

Πιν 6.4 Πρότυπα Δυναμικά Αναγωγής Ηλεκτροδίων στους 25°C (Tro)

Τυπικό παράδειγμα τέτοιας διάταξης είναι το στοιχείο του αργύρου με ένα πιο φθινό μέταλλο σε διάλυμα ιόντων αργύρου. Ο άργυρος είναι η άνοδος και με την χρήση ρεύματος οξειδώνεται, αυξάνονται τα ιόντα στο διάλυμα και πηγαίνουν στο άλλο μέταλλο (κάθοδος, ανάγεται) και το επικαλύπτουν. Αυτή είναι η βασική αρχή της διαδικασίας της επιμετάλλωσης (Σχ 6.6).



Σχ 6.6. Ηλεκτρολυτικό στοιχείο αργύρου (επιμετάλλωση) (Tro)

Γενικά για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία ισχύουν τα εξής:

Σε όλα τα ηλεκτροχημικά στοιχεία η οξείδωση πραγματοποιείται στην άνοδο και η αναγωγή στην κάθοδο

Στα βολταϊκά στοιχεία η άνοδος είναι πηγή ηλεκτρονίων και έχει αρνητικό φορτίο ενώ η κάθοδος έλκει ηλεκτρόνια και έχει θετικό φορτίο

Στα ηλεκτρολυτικά στοιχεία τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την άνοδο η οποία συνδέεται με τον θετικό πόλο της εξωτερικής πηγής ρεύματος, άρα είναι θετικά φορτισμένη. Στην κάθοδο κατευθύνονται τα ηλεκτρόνια από την εξωτερική πηγή, οπότε είναι αρνητικά φορτισμένη και συνδέεται με τον αρνητικό πόλο.

Η αρχή που διέπει τα ηλεκτροχημικά στοιχεία έχει μεγάλη έκταση σε πρακτικές εφαρμογές.

Οι μπαταρίες είναι τυπικά βολταϊκά στοιχεία που σε μικρά σχετικά μεγέθη παρέχουν ηλεκτρικό ρεύμα.

Η αρχή της ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των καθαρών μετάλλων από τα οξειδιά τους με τη μορφή των οποίων βρίσκονται στην γη. Τα μέταλλα ανάγονται από τα οξειδία τους.

Η επιμετάλλωση (που περιγράφηκε νωρίτερα) είναι κλασική τεχνική για την βελτίωση των επιφανειών μετάλλων από άλλα καλύτερα.

Όμως ιδιαίτερη σημασία στην καθημερινότητα έχει το φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων. Διάβρωση είναι η οξείδωση ενός μετάλλου από παράγοντες του περιβάλλοντος. Είναι μια διαδικασία σχεδόν πάντα ανεπιθύμητη. Είναι η γνωστή σκουριά προκειμένου για κράματα σιδήρου.

Το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται και στο στοματικό περιβάλλον. Το σάλιο είναι ηλεκτρολυτικό διάλυμα και μάλιστα ισχυρό. Αν βρεθούν δυο μέταλλα (ή κράματα) με διαφορετικό δυναμικό δημιουργείται βολταϊκό στοιχείο με την δημιουργία ρεύματος που δημιουργεί ένα δυσάρεστο συναίσθημα. Επίσης μεταλλικές κατασκευές (γέφυρες, στεφάνες, εμφράξεις αμαλγάματος κλπ) μπορούν να οξειδωθούν και να δώσουν ανεπιθύμητα προϊόντα για τον οργανισμό ή να μεταβληθούν προς το χειρότερο οι ιδιότητές τους (μηχανικές και χημικές).

7.ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ

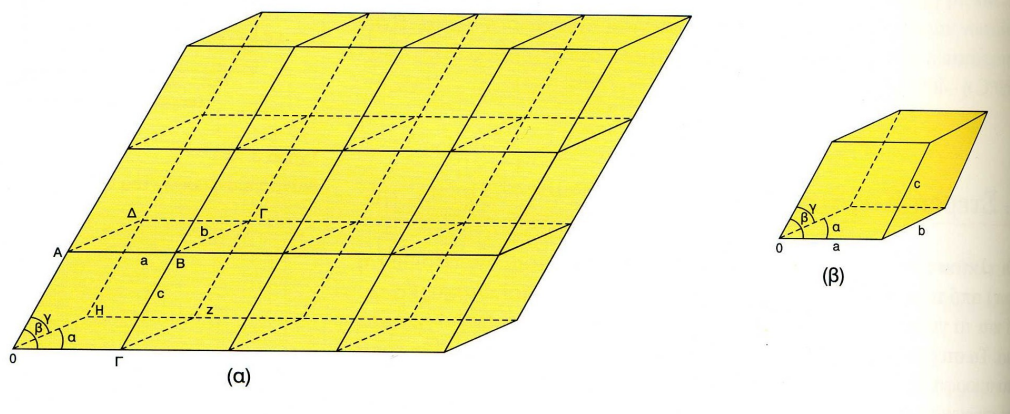
Τα στερεά σώματα είναι αποτέλεσμα την ανάπτυξης ισχυρών δεσμών (πρωτογενών και δευτερογενών) μεταξύ των ατόμων. Η κατεύθυνση είναι πάντα προς την μικρότερη ενεργειακή κατάσταση. Αυτό τους δίνει συγκεκριμένο όγκο και σχήμα.

Τα στερεά χωρίζονται σε κρυσταλλικά και άμορφα. Τα **κρυσταλλικά** έχουν συγκεκριμένη, αυστηρά καθορισμένη διάταξη των σωματιδίων, που ονομάζεται κρυσταλλική δομή. Τα **άμορφα** στερεά έχουν ακαθόριστη δομή (σαν τα υγρά). Αυτή η βασική διαφορά εξηγεί και τις πολύ διαφορετικές ιδιότητες των σωμάτων αυτών.

Η διεύθυνση των δομικών στοιχείων των κρυσταλλικών σωμάτων είναι χαρακτηριστική και δίνει στο υλικό την εικόνα μεγάλων πολυέδρων.

Τα άτομα ή μόρια ενός **κρυσταλλικού στερεού ή κρύσταλλου (crystal structure)** διευθετούνται με βάση μια αυστηρά διατεταγμένη δομή που λέγεται **κρυσταλλική δομή**.

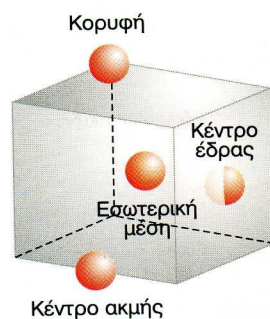
Η δομή αυτή αποτελείται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες προς όλες τις κατευθύνσεις του χώρου. Δημιουργείται έτσι το **κρυσταλλικό πλέγμα (crystal lattice)** που είναι ένα τρισδιάστατο γεωμετρικό πολυέδρο που αποτελείται από μικρά επαναλαμβανόμενα παραλληλεπίπεδα. Αυτά ονομάζονται **στοιχειώδεις κυψελίδες (primitive cell)** και προσδιορίζονται πλήρως από τις ακμές τους a , b , c και τις γωνίες τους α , β , γ . (Σχ 7.1).



Σχ 7.1 α) Παράσταση τρισδιάστατου πλέγματος

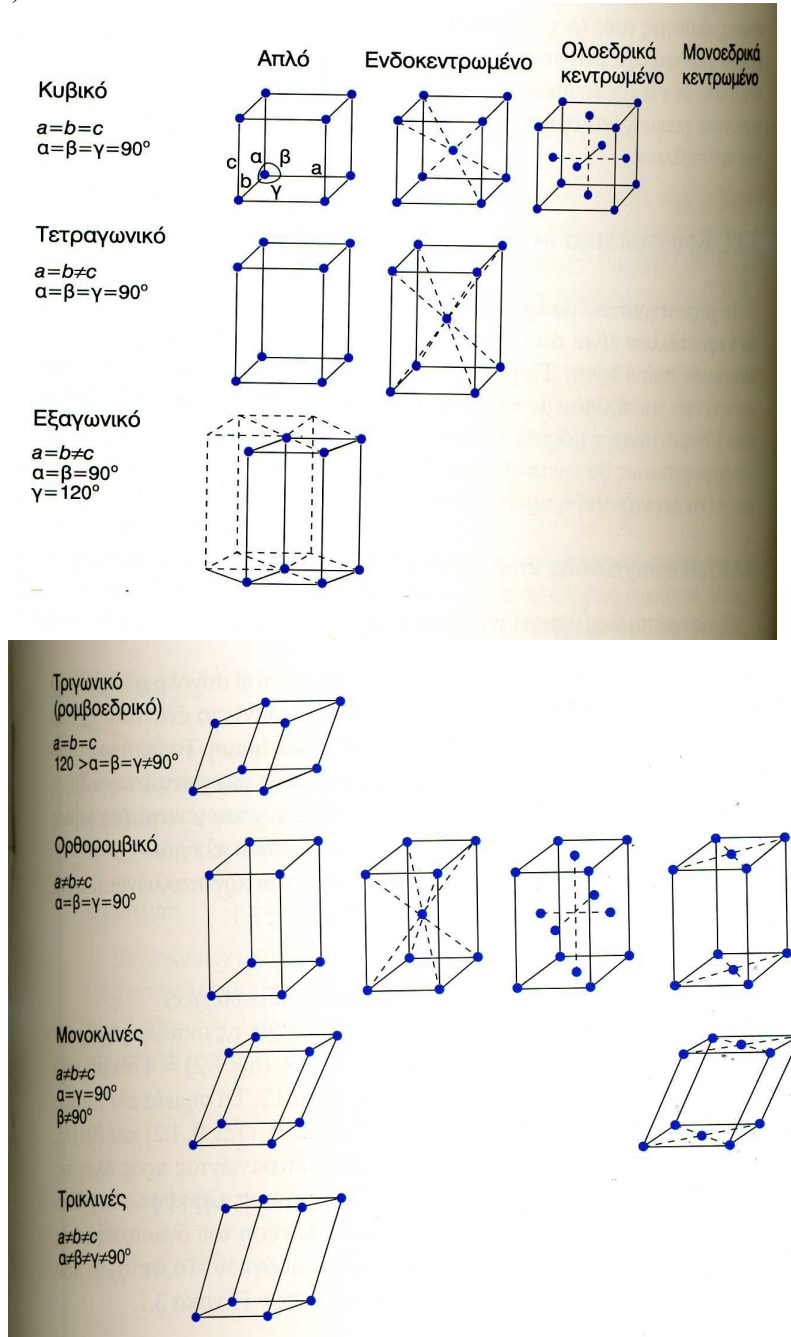
β) Στοιχειώδης κυψελίδα (Πνευματικάκης)

Ανάλογα με τις τιμές αυτών των παραμέτρων προκύπτουν διαφορετικές διατάξεις. Σε μια κυψελίδα οι πιθανές θέσεις των σωματιδίων είναι τέσσερις (Σχ 7.2).



Σχ 7.2 Οι τέσσερις γενικοί τύποι θέσεων ατόμων ή ιόντων σε μοναδιαία κυψελίδα (Πνευματικάκης)

Από τον συνδυασμό αυτών των σχέσεων προκύπτουν **επτά κρυσταλλικά συστήματα** και **δεκατέσσερις στοιχειώδεις κυψελίδες (πλέγματα του Bravais)** (Σχ 7.3).



Σχ 7.3 Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα και τα δεκατέσσερα πλέγματα του Bravais (Πνευματικάκης)

Άρα το πλέγμα είναι το σύνολο των σημείων που έχουν τέτοια διάταξη στο χώρο ώστε για κάθε σημείο του πλέγματος τα γειτονικά σημεία να έχουν την ίδια διάταξη σε κάθε τυχαία διεύθυνση.

Όταν άτομα ή ιόντα καταλάβουν συγκεκριμένες θέσεις σε μια κυψελίδα, τότε προκύπτει η βασική δομική μονάδα του κρυστάλλου, **το στοιχειώδες κύτταρο (unit cell)**. Είναι το μικρότερο δομικό τμήμα του κρυστάλλου που έχει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του. Αυτό επαναλαμβάνεται στο χώρο και δημιουργεί τον κρύσταλλο που είναι το σώμα που είναι ορατό και εκφράζει αυτή την χαρακτηριστική εσωτερική δομή.

Συμπερασματικά κρύσταλλος είναι το τμήμα ενός στερεού σώματος το οποίο δημιουργείται από άτομα που διατάσσονται με συγκεκριμένο πρότυπο και επαναλαμβάνεται με το ίδιο τρόπο και προσανατολισμό προς όλες τις κατευθύνσεις.

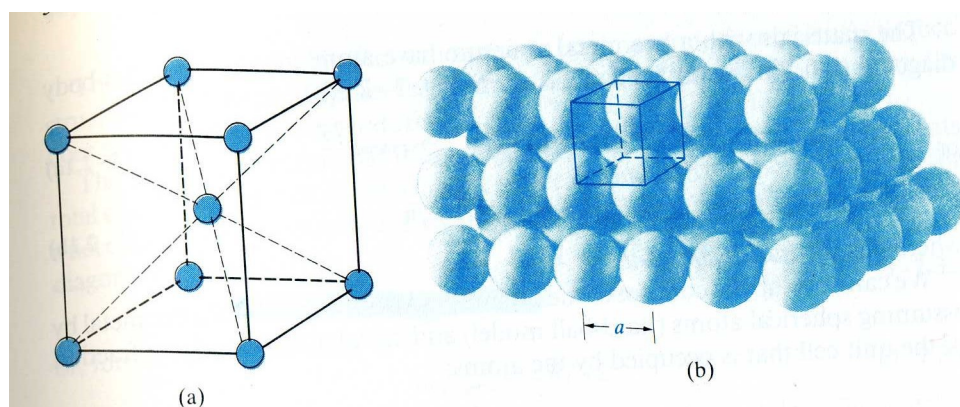
Το κρυσταλλικό πλέγμα είναι ένα σύνολο σημείων και δημιουργείται από την επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας.

Η κρυσταλλική δομή είναι σύνολο ατόμων και δημιουργείται από την επανάληψη του στοιχειώδους κυττάρου.

Στο ίδιο κρυσταλλικό πλέγμα μπορούν να συμμετέχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές.

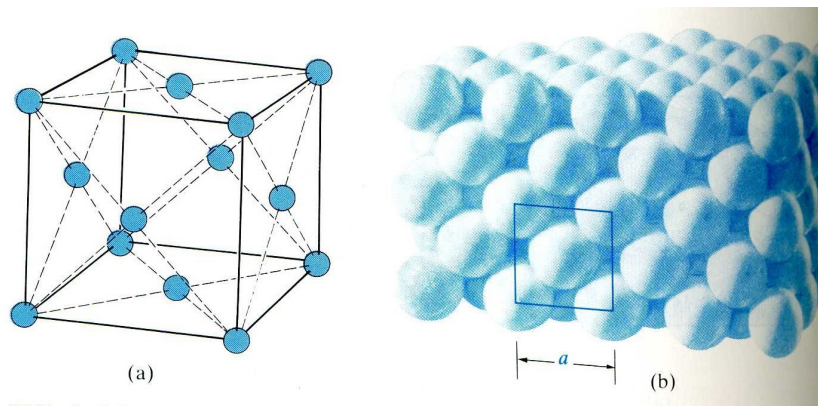
Η κρυσταλλική δομή εμφανίζεται και σε ενώσεις. Τυπικό παράδειγμα είναι τα μέταλλα που είναι κρυσταλλικά υλικά γιατί τα άτομά τους παίρνουν τέτοιες θέσεις στο πλέγμα που είναι πολύ πυκνά, υψηλής συμμετρίας με ελάχιστους κενούς χώρους. Τα περισσότερα οδοντιατρικά κράματα κρυσταλλώνονται σε τρεις τύπους πλεγμάτων που χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα.

Χωροκεντρωμένος ή ενδοκεντρωμένος κυβικός τύπος (body-centered cubic, bcc) (Σχ 7.4). Είναι πολύ πυκνή δομή, με ελάχιστους κενούς χώρους. Ο σίδηρος, το χρώμιο, το βανάδιο και μέταλλα έχουν αυτόν τον τύπο. Είναι πολύ ανθεκτικά μέταλλα που παραμορφώνονται πολύ δύσκολα.



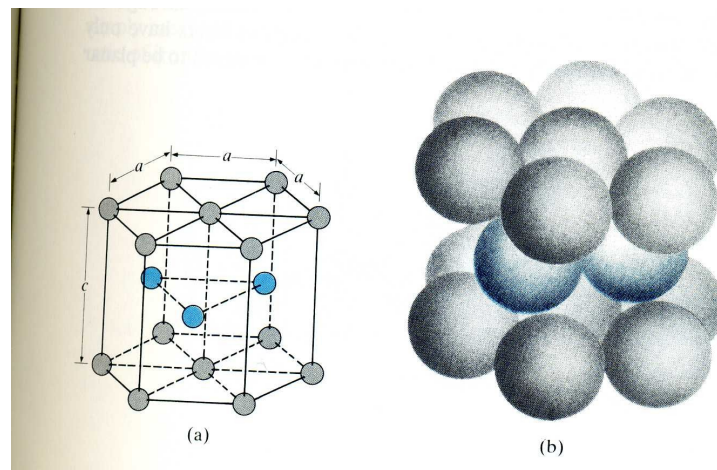
Σχ 7.4 Χωροκεντρωμένος κυβικός τύπος πλέγματος (bcc) (Van Vlack)

Εδροκεντρωμένος κυβικός τύπος (faced-centered cubic, fcc) (Σχ 7.5). Σε αυτόν ανήκουν όλα τα ευγενή μέταλλα (χρυσός, άργυρος, πλατίνα), αλουμίνιο, χαλκός, μόλυβδος. Είναι πιο μαλακά μέταλλα από αυτά του προηγούμενου τύπου, αλλά έχουν και αυτά πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες.



Σχ 7.5 Εδροκεντρωμένος κυβικός τύπος (fcc) (Van Vlack)

Εξαγωνικός μέγιστης πυκνότητας τύπος (hexagonal-closed packing, hcp) (Σχ 7.6). Είναι και αυτή πολύ πυκνή δομή. Το μαγνήσιο, το κάδμιο, το ρουθίνιο και άλλα μέταλλα ανήκουν εδώ με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, όχι όμως σαν της πρώτης ομάδας.



Σχ 7.6 Εξαγωνικός μέγιστης πυκνότητας (hcp) (Van Vlack)

Διαταραχές δομής

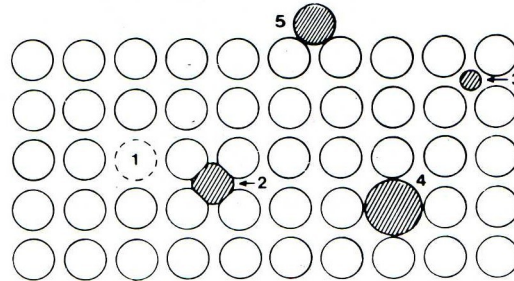
Οι δομές αυτές που περιγράφηκαν είναι ιδανικές δομές που δεν βρίσκονται εύκολα στη φύση. Οι συνθήκες διαμόρφωσης των υλικών δεν είναι πάντα ιδανικές θερμοδυναμικά, ενώ και μέσα στη μάζα των υλικών υπάρχουν ακαθαρσίες και άλλα υλικά που εμποδίζουν την δημιουργία ιδανικών δομών.

Μέσα στη μάζα του κρυστάλλου εμφανίζονται αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση που λέγονται **ατέλειες (imperfections, defects)**.

Οι ατέλειες αυτές δημιουργούνται λόγω πολύ υψηλών θερμοκρασιών, ραδιενεργής ακτινοβολίας, μηχανικών παραμορφώσεων και γενικά συνθηκών που δεν είναι ιδανικές ενεργειακά για την διαμόρφωση μιας ιδανικής κρυσταλλικής δομής.

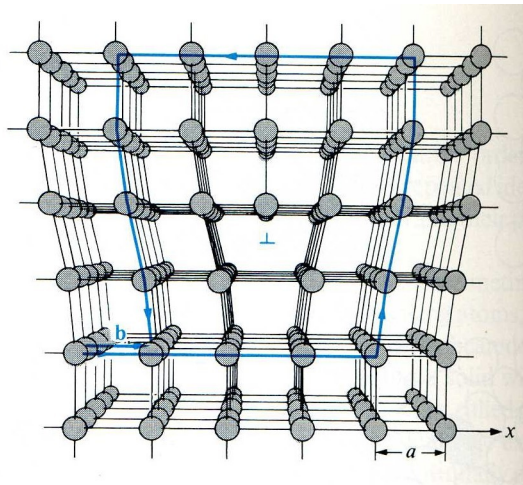
Άρα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργούνται αυτές οι αποκλίσεις οι οποίες ονομάζονται **ατέλειες ή αταξίες δομής** και είναι τριών ειδών: **σημειακές, γραμμικές και επίπεδες**.

Σημειακές ατέλειες (point defects): οι ατέλειες αυτές είναι αντιστρεπτές, αφορούν τοπικές διαταραχές του κρυστάλλου. Μπορεί να δημιουργηθούν είτε από την απουσία ενός ατόμου (κενό πλέγματος), από την ένθεση μέσα στο πλέγμα ατόμων ίδιων ή διαφορετικών (παρεμβολή προσθήκης), ή από την αντικατάσταση κάποιου ατόμου στο πλέγμα από ένα άλλο (παρεμβολή αντικατάστασης). Αν το άτομο που φεύγει μετατίθεται στην επιφάνεια τότε λέγεται ατέλεια Schottky (Σχ 7.7).



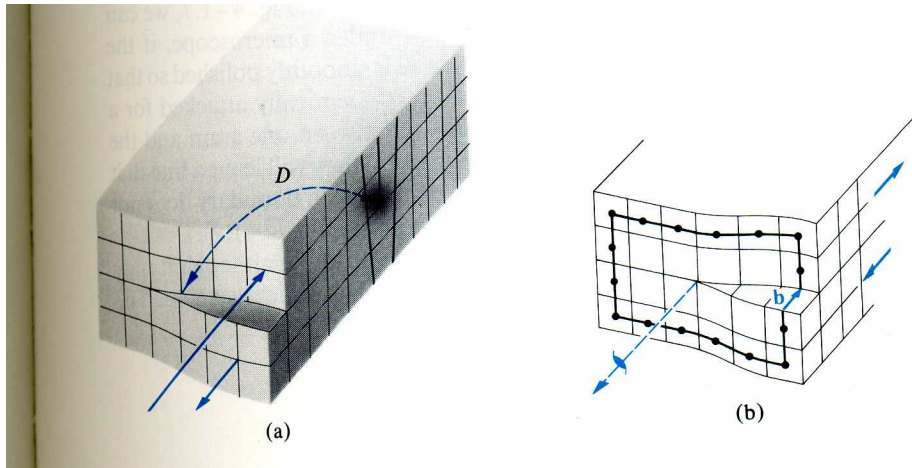
Σχ 7.7 Σημειακές ατέλειες. 1 κενό πλέγματος, 2,3 παρεμβολή προσθήκης
4 παρεμβολή αντικατάστασης
5 ατέλεια Schottky (Γ. Αντωνόπουλος)

Γραμμικές ατέλειες ή μετατοπίσεις (dislocations). Κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων ή όταν παραμορφώνεται το υλικό πλαστικά μετατοπίζονται κάποια σημεία του πλέγματος σαν μια γραμμή που ολισθαίνει. Ταξινομούνται σε ελικοειδείς και ακμής (Σχ 7.8).



Σχ 7.8 Γραμμική ατέλεια ακμής (Van Vlack)

Επίπεδες ατέλειες (plane defects): Οι ατέλειες αυτές είναι πιο πολύπλοκε στην τρισδιάστατη δομή του κρυστάλλου και χαρακτηρίζονται από έλλειψη επίπεδων στρωμάτων του υλικού ή σημεία που συναντώνται επίπεδα με διαφορετική διεύθυνση (Σχ 7.9).



Σχ 7.9 Επίπεδες ατέλειες (ολίσθηση επιπέδων) (Van Vlack)

Η μεγάλη πρακτική σημασία των ατελειών βρίσκεται στην ερμηνεία πολλών ιδιοτήτων των υλικών. Οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων, οι ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες τους, η διάχυση στα μέταλλα και άλλες ιδιότητες πολλών κρυσταλλικών υλικών εξηγούνται με την βοήθεια της θεωρίας των ατελειών δομής. Στην καθημερινή πρακτική υπάρχουν διάφορα υλικά που υπάρχουν με περισσότερες από μια μορφές, που δεν είναι απαραίτητα κρυσταλλικές. Η μορφές αυτές έχουν και διαφορετικές ιδιότητες.

Όταν ένα κρυσταλλικό στερεό κρυσταλλώνεται με δύο ή περισσότερους τρόπους, το φαινόμενο λέγεται **πολυμορφισμός**. Οφείλεται στη διαφορετική θέση που μπορεί να πάρουν κάποια άτομα στο πλέγμα κατά την διαμόρφωσή του κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Τα στερεά αυτά λέγονται **πολυμορφικά** και είναι συχνό φαινόμενο στα μέταλλα.

Όταν το κρυσταλλικό στερεό διαμορφώνεται σε διαφορετικές μορφές οι οποίες μπορεί να είναι και μη κρυσταλλικές το φαινόμενο αυτό λέγεται **αλλοτροπία** και οι μορφές **αλλοτροπικές**. Ειδικά στα μέταλλα οι αλλοτροπικές μορφές ενός μετάλλου έχουν τόσο διαφορετικές ιδιότητες που συμπεριφέρονται σαν άλλα υλικά σώματα. Τυπικό παράδειγμα είναι άνθρακας που εμφανίζεται με πολλές αλλοτροπικές μορφές όπως ο γραφίτης, το διαμάντι, τα φουλερίνια, και άλλες.

Το φαινόμενο αυτό είναι χρήσιμο για την παραγωγή μετάλλων με βελτιωμένες ιδιότητες από την αρχική αλλοτροπική μορφή.

Τέλος υπάρχει και η πιθανότητα σώματα με ανάλογη χημική σύσταση αλλά όχι ακριβώς ίδια να κρυσταλλώνονται στο ίδιο κρυσταλλικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό λέγεται **ισομορφισμός**.

Μη κρυσταλλικά σώματα

Υπάρχουν στερεά σώματα με μη κρυσταλλική δομή, **τα άμορφα υλικά**. Στα υλικά αυτά το εσωτερικό τους διαμορφώνεται με τυχαίο τρόπο και κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι δεν έχουν σταθερές ιδιότητες. Για παράδειγμα όταν αυξάνεται η θερμοκρασία μεταβάλλονται πολλές από τις ιδιότητές τους όπως η θερμοκρασία τήξης ή ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Η εσωτερική ενέργειά τους είναι υψηλότερη των κρυσταλλικών στερεών.

Είναι υλικά που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία. Το κερί, ένα υλικό που χρησιμοποιείται πολύ ανήκει σε αυτή την κατηγορία. Οι ύαλοι που χρησιμοποιούνται στην κεραμική είναι τυπικά άμορφα υλικά αφού τα άτομά τους τείνουν να σχηματίζουν δομές στις οποίες υπάρχουν μικρής έκτασης διατεταγμένες διαμορφώσεις διεσπαρμένες τυχαία σε μη καθορισμένες μορφές υλικού. Οι σύνθετες ρητίνες που χρησιμοποιούνται για εμφράξεις αποτελούνται από μια οργανική μήτρα (matrix) μέσα στην οποία είναι τυχαία διεσπαρμένα διάφορα μικροσωματίδια (filler particles), μη κρυσταλλικής μορφής ή από γυαλί.

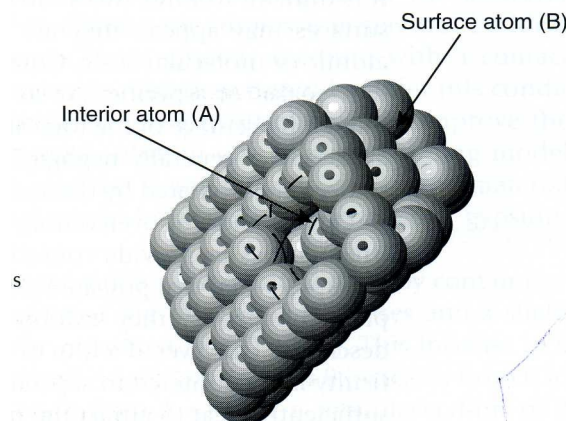
8. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Κάθε υλικό σώμα αποτελείται από την κυρίως μάζα του και την επιφάνειά του. Σαν **επιφάνεια** ορίζεται το όριο ανάμεσα σε μια συμπυκνωμένη φάση ενός υλικού και κάποιας άλλης φάσης. Επιφάνειες αναπτύσσονται μεταξύ όλων των συνδυασμών φάσεων εκτός από αέρια με αέρια.

Τα μόρια που βρίσκονται στο εσωτερικό της φάσης έλκονται εξίσου μεταξύ τους γιατί σε συνθήκες ισορροπίας βρίσκονται σε ίσες αποστάσεις και έχουν ελάχιστη ενέργεια, σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής. Στα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια ασκούνται έλξεις μόνο από το εσωτερικό και από τα γειτονικά μόρια. Η συνισταμένη δύναμη λοιπόν έχει διεύθυνση προς το εσωτερικό, είναι μεγαλύτερη και τα μόρια έχουν μεγαλύτερη ενέργεια. Αυτή η εσωτερική τάση των μορίων της επιφάνειας ονομάζεται **επιφανειακή τάση (surface energy)** και είναι το μέτρο της συνισταμένης δύναμης που ασκείται από τα εσωτερικά μόρια. Η ενέργεια που έχουν ονομάζεται **επιφανειακή ενέργεια (surface energy)** και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη και η επιφάνεια του υλικού (Σχ 8.1). Η σχέση που συνδέει τα μεγέθη αυτά είναι

$$F = \gamma \cdot S$$

Όπου F είναι η επιφανειακή ενέργεια, γ η επιφανειακή τάση και S η επιφάνεια.



Σχ 8.1 Τα εσωτερικά μόρια (A) έχουν μικρότερη ενέργεια από τα επιφανειακά (B) (Philips)

Οι δεσμοί που αναπτύσσονται οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waal's δηλαδή σε σχετικά ασθενείς δυνάμεις συγκριτικά με τους πρωτογενείς δεσμούς.

Όταν δύο επιφάνειες έρθουν σε πολύ στενή επαφή (σε μοριακό επίπεδο) τότε τα επιφανειακά μόρια των δύο υλικών αναπτύσσουν έλξεις Van der Waal's και έρχονται σε επαφή.

Όταν τα μόρια είναι του ίδιου υλικού το φαινόμενο λέγεται **συνοχή (cohesion)**, ενώ όταν είναι διαφορετικών υλικών **συνάφεια (adhesion)**

Το υλικό το οποίο τοποθετείται (απλώνεται γιατί συνήθως είναι υγρό) λέγεται **πρόσφυση (adhesive)** ενώ αυτό στο οποίο εφαρμόζεται **προσφυτική επιφάνεια (adherend)**.

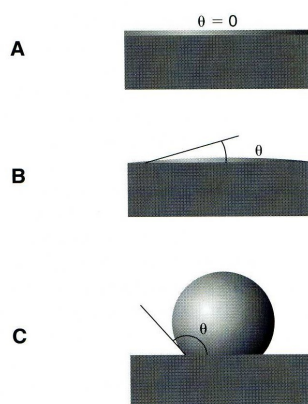
Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα των υλικών να έρχονται σε στενή επαφή (adhesion).

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν αυτό το φαινόμενο που εμφανίζεται και σε στερεά και σε υγρά. Επίσης είναι ένα φαινόμενο με μεγάλη σημασία για την οδοντιατρική και την οδοντική τεχνολογία (θα αναλυθεί παρακάτω).

Στα στερεά έχει μεγάλη σημασία η υφή της επιφάνειας, δηλαδή πόσες ανωμαλίες έχει και ποιού μεγέθους σε μοριακό και ατομικό επίπεδο. Δεν είναι εφικτή μια προσφυτική επαφή μεταξύ δύο στερεών αν αυτές οι ανωμαλίες έχουν αποστάσεις μεγαλύτερες από 0.7nm (0.0007 μm). Για να αντιμετωπιστεί αυτή η δυσκολία παρεμβάλλονται μεταξύ των επιφανειών υγρά τα οποία μπορούν να εισέλθουν ανάμεσα στις ανωμαλίες, να αυξήσουν την επιφανειακή τάση και να διευκολύνουν την επαφή. Κλασικό παράδειγμα είναι η επαφή δύο γυάλινων πλακών με την παρεμβολή νερού. Χωρίς νερό οι δύο πλάκες έχουν μια σχετική επαφή, αλλά διαχωρίζονται. Με την παρεμβολή του νερού είναι πολύ πιο δύσκολο να διαχωριστούν. Η επιφανειακή ενέργεια του γυαλιού είναι αρκετά μεγάλη για να έλξει τα μόρια του νερού κι έτσι να συνδεθούν οι δύο πλάκες «έμμεσα».

Για να γίνει εφικτό αυτό πρέπει το υγρό να μπορεί να διαρρέυσει («απλωθεί») εύκολα στην επιφάνεια του στερεού. Το φαινόμενο της εξάπλωσης ενός υγρού στην επιφάνεια ενός στερεού λέγεται **διαβροχή (wetting)**. Εξαρτάται από την επιφανειακή τάση των υλικών.

Η ικανότητα της διαβροχής ενός υγρού σε μια στερεή επιφάνεια μετριέται με την γωνία επαφής του υγρού. Ονομάζεται **γωνία επαφής** η γωνία που σχηματίζει η επαπτομένη στο σημείο επαφής του υγρού με το στερεό με την επιφάνεια. Όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία αυτή τόσο πιο δύσκολο είναι να έρθει σε στενή επαφή με την επιφάνεια. Γωνία 0° σημαίνει πλήρη επαφή, ενώ γωνία 180° σημαίνει αδυναμία διαβροχής. Η γωνία επαφής εξαρτάται από την επιφανειακή ενέργεια των επιφανειών που έρχονται σε επαφή (Σχ 8.2).



Σχ 8.2 A. $\theta=0$ πλήρης πρόσφυση, B=μικρή γωνία ενδιάμεση πρόσφυση C= μεγάλη γωνία ανύπαρκτη πρόσφυση (Philips')

Σημασία για την Οδοντιατρική-Οδοντική Τεχνολογία

Τα φαινόμενα αυτά έχουν πολύ μεγάλη πρακτική σημασία για του κλάδους αυτούς. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι η Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία είναι επιστήμες επιφανειών, αφού όλες οι διαδικασίες και τα υλικά εφαρμόζονται σε επιφάνειες.

Η επιτυχής και αξιόπιστη πρόσφυση των εμφρακτικών υλικών (σύνθετες ρητίνες, αμάλαμα) με τους οδοντικούς ιστούς είναι κεφαλαιώδους σημασίας.

Οι τεχνητές οδοντοστοιχίες προσφύονται στους βλεννογόνους των γνάθων με την παρεμβολή του σάλιου με δυνάμεις συναφείας.

Η συγκόλληση των στεφανών με τα δόντια γίνεται με την παρεμβολή των συγκολλητικών κονιών.

Η συγκόλληση μετάλλων διευκολύνεται με την χρήση ουσιών που αυξάνουν την επιφανειακή ενέργεια των προς συγκόλληση επιφανειών.

Η καλή εξάπλωση του πυροχώματος με το κέρινο πρότυπο για την κατασκευή ενός επιτυχημένου χυτού, διευκολύνεται με ουσίες που βελτιώνουν την διαβροχή του κεριού αυξάνοντας την επιφανειακή του ενέργεια.

9. ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑ

Τα μέταλλα είναι από τα βασικότερα υλικά που χρησιμοποίησε και χρησιμοποιεί ο άνθρωπος στην καθημερινότητά του. Η χρήση τους χαρακτηρίζει ολόκληρες εποχές του ανθρώπινου πολιτισμού (εποχή του σιδήρου, του χαλκού κλπ).

Δεν υπάρχει σαφής ορισμός για τον όρο «μέταλλα». Σύμφωνα με το *Metals Handbook (1992)* «**μέταλλο είναι μια αδιαφανής λαμπερή χημική ουσία η οποία είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και έχει καλή αντανάκλαση του φωτός όταν γυαλιστεί**». Από τον ορισμό αυτό φαίνεται ότι είναι οι ιδιότητες των μετάλλων που τα χαρακτηρίζουν σαν αυτόνομα στοιχεία.

Οι χαρακτηριστικές αυτές ιδιότητες που αναφέρονται σαν **μεταλλικός χαρακτήρας των μετάλλων** οφείλονται στον χαρακτηριστικό δεσμό που έχουν τον **μεταλλικό δεσμό (κεφ 1)**. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους των μετάλλων είναι σχετικά χαλαρά συνδεδεμένα και σχηματίζουν ένα **ηλεκτρονιακό νέφος (ελεύθερα ηλεκτρόνια)**. Το αρνητικά φορτισμένο νέφος έλκεται από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα, ο οποίος περιβάλλεται από το νέφος των ηλεκτρονίων. Τα θετικά ιόντα μένουν σε σταθερές θέσεις εξαιτίας των ισχυρών απωστικών δυνάμεων. Δημιουργείται έτσι μια αυστηρά διατεταγμένη δομή (κρύσταλλος) μέσα στην οποία κινούνται τυχαία τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αυτή η ευχέρεια κίνησης τους δημιουργεί τέτοιες συνθήκες ώστε να είναι εύκολη η μετάδοση του ηλεκτρισμού και της θερμότητας. Είναι δηλαδή καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και της θερμότητας.

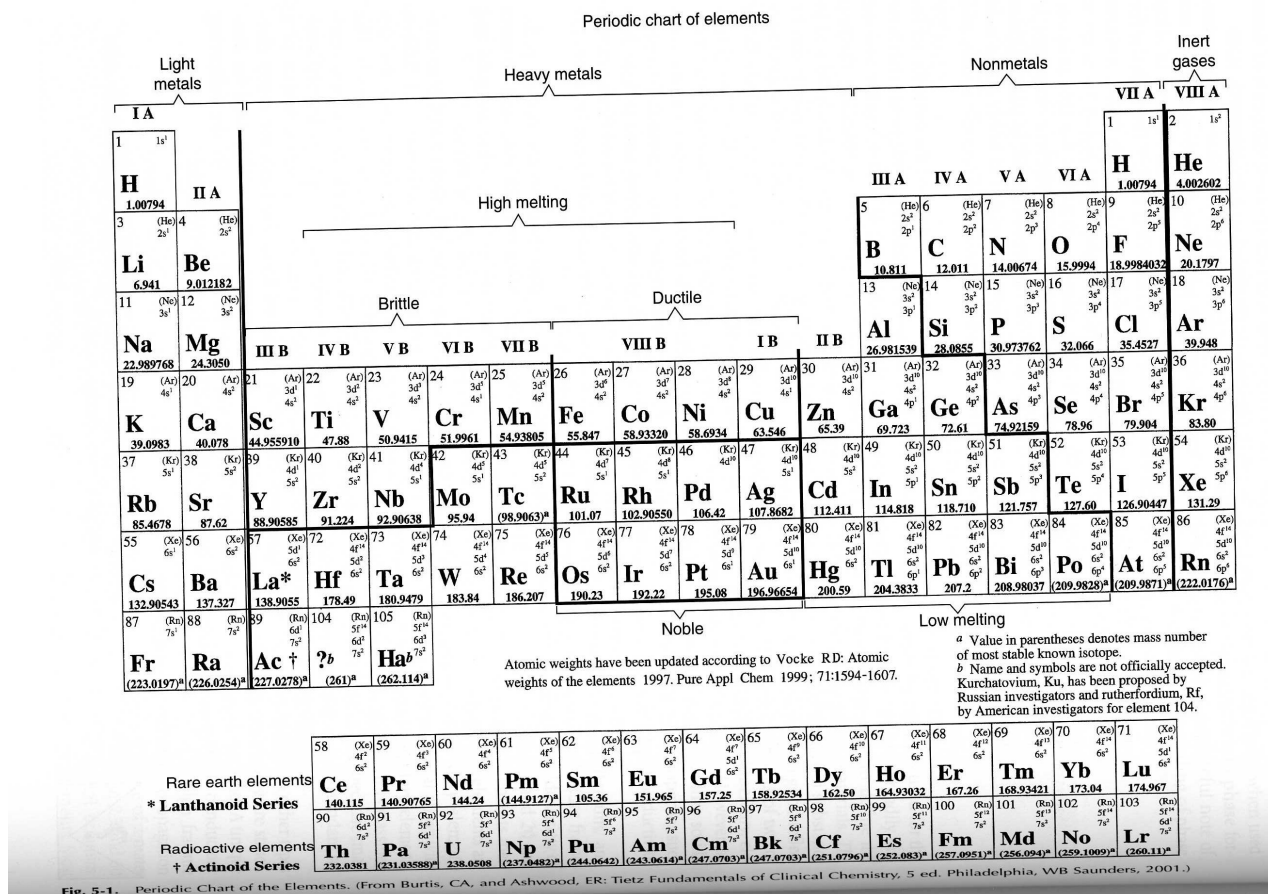
Όλα τα μέταλλα είναι στερεά σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας εκτός από τον Υδράργυρο (Hg) και το Γάλλιο (Ga).

Από τα 115 στοιχεία του περιοδικού πίνακα των στοιχείων τα 81 μπορούν να ταξινομηθούν σαν μέταλλα. Είναι χαρακτηριστικό ότι υπάρχει μια περιοδικότητα σε βασικές ιδιότητές τους όπως η πυκνότητα, η ολκιμότητα, η πολυτιμότητα και το σημείο τήξης. Αυτό οφείλεται στον μεταλλικό δεσμό. Στον Πιν 9.1 φαίνεται αυτή η περιοδικότητα. Υπάρχει μια κατηγορία μετάλλων η οποία είναι σημαντική και για την Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία που λέγονται **μεταβατικά στοιχεία (transitional elements)**. Σε αυτά η εξωτερική στοιβάδα συμπληρώνεται χωρίς να έχουν συμπληρωθεί οι πιο εσωτερικές στοιβάδες οπότε αποκτούν και χαρακτηριστικές ιδιότητες.

Τα περισσότερα μέταλλα έχουν «λευκό» χρώμα. Δυο, όμως, μέταλλα που χρησιμοποιούνται πολύ στην Οδοντιατρική είναι κίτρινα, ο χρυσός και ο χαλκός. Όταν είναι γυαλισμένα και καθαρά εκπέμπουν μια μεταλλική λάμψη η οποία δεν υπάρχει σε άλλα υλικά.

Επίσης εμφανίζουν υψηλές τιμές σε μια πολύ σημαντική ιδιότητα, στιφρότητα θραύσης (fracture toughness). Αυτή είναι η ικανότητα ενός υλικού να απορροφά ενέργεια και να αντιστέκεται στη διάδοση ρωγμών μέσα στη μάζα του. Έχει μεγάλη πρακτική σημασία για την αντοχή των υλικών σε εφαρμογή τάσεων και τα μέταλλα έχουν υψηλότερες τιμές από τα περισσότερα υλικά.

Η δομή τους είναι χαρακτηριστική πυκνή (χωρίς κενά) κρυσταλλική δομή η οποία είναι και η αιτία της μεγάλης πυκνότητάς τους και του μεγάλου ειδικού τους βάρους.



Πιν 9.1 Περιοδικότητα ιδιοτήτων μετάλλων στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων (Philip's)

Με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους γιατί αρχίζει και μεταβάλλεται η χαρακτηριστική δομή τους.

Όταν αντιδρούν με οξέα δίνουν άλατα ενώ με το νερό δίνουν οξείδια ή υδροξείδιο. Πολύ μεγάλης πρακτικής σημασίας είναι η μεγάλη μηχανική αντοχή και πλαστικότητα των μετάλλων. Δεν παραμορφώνονται εύκολα ενώ με κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να **μορφοποιηθούν (shaping)** και να πάρουν το σχήμα που είναι αναγκαίο για διάφορες κατασκευές.

Μια όμως τεράστιας σημασίας ιδιότητα είναι η ικανότητά τους να αναμιγνύονται και να σχηματίζουν **κράματα**.

ΚΡΑΜΑΤΑ

Κράμα (alloy) είναι το στερεό υλικό που προκύπτει από την ανάμιξη ενός μετάλλου με ένα ή περισσότερα μέταλλα ή αμέταλλα και έχει μεταλλικό χαρακτήρα.

Τα καθαρά μέταλλα έχουν ιδιότητες οι οποίες δεν είναι κοντά σε αυτές που είναι συχνά αναγκαίες. Η δημιουργία όμως κραμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την βελτίωση των ιδιοτήτων. Το νέο υλικό έχει φυσικοχημικές ιδιότητες που είναι πολλές φορές εντελώς διαφορετικές από των μητρικών στοιχείων. Οι ιδιότητες αυτές δεν ακολουθούν το μέσο όρο των επιμέρους ιδιοτήτων. Μόνο το ειδικό βάρος του κράματος είναι ο μέσος όρος των ειδικών βαρών των συστατικών του.

Οι τρόποι παραγωγής κραμάτων είναι αρκετοί. Ο πλέον συνήθης είναι η υγροποίηση (melting) των συστατικών και η ανάμιξή τους ώστε να προκύψει το κράμα μέσα από την διαλυτοποίηση των συστατικών.

Ο κύριος μηχανισμός είναι η δημιουργία στερεών διαλυμάτων από τα συστατικά στοιχεία. **Στερεά διαλύματα** είναι ομογενή μίγματα στα οποία τα μόρια του ενός συστατικού διαχέονται ανάμεσα στα μόρια του άλλου δημιουργώντας το νέο υλικό.

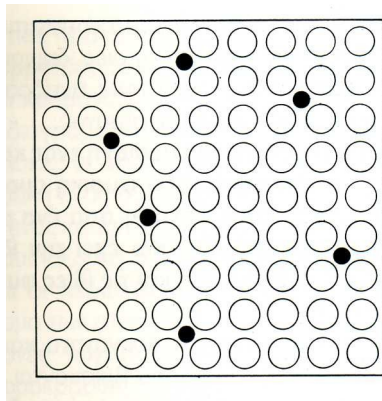
Όταν τα συστατικά είναι δύο τα κράματα λέγονται **διμερή (binary)**. Όταν είναι τρία **τριμερή (ternary)**, τέσσερα **τετραμερή (quarternary)** και αναλόγως τα υπόλοιπα.

Στα διμερή κράματα όταν διαλύονται πλήρως τα συστατικά (όπως σε ένα ομογενές διάλυμα) τότε λέγονται **πλήρους αναμιξιμότητας**. Όταν αυτό δεν γίνεται τότε το κράμα αποτελείται από δύο επιμέρους φάσεις και λέγεται **μερικής αναμιξιμότητας**. Πλήρης αναμιξιμότητα σημαίνει ότι τα δύο μέταλλα αναμιγνύονται σε κάθε αναλογία. Για να γίνει αυτό είναι αναγκαίο τα συστατικά μέταλλα να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις. **Το μέγεθος των ατόμων** δεν πρέπει να διαφέρει περισσότερο από 15% περίπου. **Το σθένος** δεν πρέπει να διαφέρει. **Η χημική συγγένεια** (ηλεκτροχημική ομοιότητα) να είναι κοντά, συγγενής. **Η κρυσταλλική δομή** να είναι του ίδιου τύπου (αρχές Hume-Rothery).

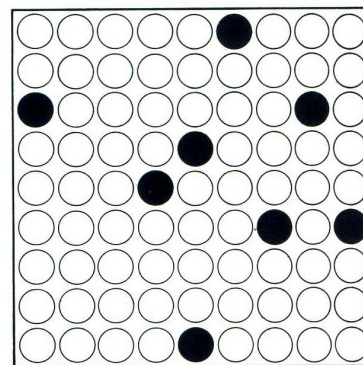
Υπάρχουν δύο τύποι στερεών διαλυμάτων: διαλύματα αντικατάστασης και διαλύματα παρεμβολής.

Στα **στερεά διαλύματα παρεμβολής (interstitial solid solution)** υπάρχει διαφορά στο μέγεθος των ατόμων των στοιχείων, οπότε υπάρχουν κενά στο πλέγμα του στοιχείου με τα μεγαλύτερα άτομα. Σε αυτά τα κενά παρεμβάλλονται τα μικρότερα άτομα. Συνήθως είναι κράματα μεταξύ μετάλλου-αμέταλλου (Σχ 9.1). Τυπικό παράδειγμα είναι η διάλυση του άνθρακα στον σίδηρο για τον σχηματισμό των πολύ σημαντικών κραμάτων που λέγονται χάλυβες (carbon steel).

Στα **στερεά διαλύματα αντικατάστασης (substitutional solid solution)** τα άτομα έχουν παρόμοιο μέγεθος (δεν διαφέρουν οι ατομικές ακτίνες περισσότερο από 14%). Άτομα του ενός στοιχείου αντικαθιστούν στο πλέγμα άτομα του άλλου τα οποία εξαναγκάζονται να φύγουν από το πλέγμα και συνήθως μετατοπίζονται προς την επιφάνεια. (Σχ 9.2)



Σχ 9.1 Στερεό διάλυμα παρεμβολής
(Καφούσιας)



Σχ 9.2 Στερεό διάλυμα αντικατάστασης
(Καφούσιας)

Όταν τα συστατικά μέταλλα είναι πλήρως διαλυτά, τότε το κράμα έχει μια ομοιογενή σύσταση σε όλη του τη μάζα, μοιάζει με ένα καθαρό μέταλλο. Όταν όμως δεν είναι πλήρως διαλυτά τα συστατικά μέταλλα, τότε προκύπτει μια πιο σύνθετη δομή με αναμεμιγμένες διαφορετικές φάσεις.

Στην Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία κατά κανόνα χρησιμοποιούνται κράματα μετάλλων. Τα κύρια στοιχεία που χρησιμοποιούνται είναι χρυσός (Au), παλλάδιο (Pd), άργυρος (Ag), νικέλιο (Ni), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), σίδηρος (Fe) και τιτάνιο (Ti). Σαν δευτερεύοντα σε μικρότερες συγκεντρώσεις αλλά σημαντικά είναι τα χαλκός (Cu), λευκόχρυσος (πλατίνα Pt), κασσίτερος (Sn), ίνδιο (In), γάλλιο (Ga). Επίσης δύο περιπτώσεις, το καθαρό τιτάνιο (cpTi) θεωρείται κράμα αν και έχει πολύ μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία. Θα αναλυθούν περισσότερο αυτά τα κράματα στο επόμενο κεφάλαιο.

Στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων τα όρια μεταξύ μετάλλων και αμέταλλων είναι δυσδιάκριτα και σχετικά αυθαίρετα. Υπάρχουν μέταλλα που βρίσκονται κοντά στα όρια που οι ιδιότητές τους είναι και από τις δύο ομάδες.

Τα στοιχεία άνθρακας (C), βόριο (B) και πυρίτιο (Si) συνδυάζονται με άλλα μέταλλα για την δημιουργία κραμάτων μεγάλης πρακτικής σημασίας (χάλυβες κλπ). Τα μέταλλα πυρίτιο και γερμάνιο (Ge) έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα και σαν μέταλλου και σαν αμέταλλου, γι' αυτό λέγονται **ημιαγωγοί (semiconductors)**.

Γενικά τα μέταλλα και τα κράματά τους έχουν καθορίσει την Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία, χρησιμοποιούνται πάρα πολύ και για πολλές κατασκευές και η λεπτομερής γνώση των ιδιοτήτων και των τεχνικών επεξεργασίας τους είναι απολύτως αναγκαία.

ZIRKONIA (ZIRCONIUM)

Μια άλλη κατηγορία κρυσταλλικών υλικών είναι τα κεραμικά. Αυτά είναι ανόργανα κρυσταλλικά υλικά με πολύπλοκη δομή. Έχουν πολύ ψηλό σημείο τήξης, είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, μικρό βάρος και αυξημένη σκληρότητα. Συνήθως είναι ένωση μετάλλου-αμετάλλου.

Στην Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει ένα τέτοιο υλικό, η **ζirkονία**.

Η ζirkονία εμφανίστηκε αρχικά στην Ορθοπαιδική την δεκαετία του '70, ενώ στην Οδοντιατρική την δεκαετία του 90.

Τα πλεονεκτήματα αυτού του υλικού είναι η εμφάνισή του γιατί έχει λευκό χρώμα, η μηχανικές του ιδιότητες και η άριστη βιοσυμβατότητά του (δεν προκαλούνται αντιδράσεις στον οργανισμό από την παρουσία του).

Η αισθητική είναι μια σημαντική παράμετρος για την Οδοντιατρική. Τα μέταλλα έχουν το μεγάλο μειονέκτημα της αδιαφάνειας τους και του χρώματός τους. Η ζirkονία έχει λευκό χρώμα και προσομοιάζει σε αυτό του δοντιού. Παρέχεται έτσι η δυνατότητα κατασκευής προσθετικών κατασκευών χωρίς την παρουσία μετάλλου, βελτιώνοντας σημαντικά την αισθητική απόδοση των προσθετικών κατασκευών, ιδιαίτερα στα πρόσθια δόντια.

Οι μηχανικές του ιδιότητες είναι πολύ καλές, ανάλογες των μετάλλων. Έχει υψηλό μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα. Μπορεί έτσι να αντέξει ικανοποιητικά τις πιέσεις που αναπτύσσονται κατά τη μάσηση και στα οπίσθια δόντια. Αναφέρεται μάλιστα σαν ο «κεραμικός χάλυβας».

Η ζirkονία έχει άριστη συμπεριφορά σχετικά με τους ιστούς όταν τοποθετείται στο σώμα. Δεν είναι κυτταροτοξικό υλικό ενώ προκαλεί την μικρότερη φλεγμονώδη αντίδραση από όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται για προσθετικές κατασκευές. Είναι δηλαδή άριστα βιοσυμβατό υλικό.

Εμφανίζει όμως και ορισμένα προβλήματα σχετικά με ανάπτυξη ρωγμών μέσα στη μάζα του υλικού, όπως και μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων κατά την επεξεργασία του εξαιτίας της δομής του.

Η ζirkονία είναι ένα κρυσταλλικό υλικό που εμφανίζεται με τρεις μορφές κρυστάλλων (πολυμορφικές). Την μονοκλινή, την τετράγωνη και την κυβική. Η κάθε φάση υπάρχει σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Από την θερμοκρασία δωματίου έως τους 1170° C η φάση είναι η μονοκλινή. Έως τους 2370° C εμφανίζεται η τετράγωνη και από εκεί και υψηλότερα η κυβική. Κατά την μετάβαση από τη μια φάση στην άλλη με τις αλλαγές της θερμοκρασίας παρουσιάζονται μεταβολές στον όγκο του υλικού εξαιτίας του μετασχηματισμού των κρυσταλλικών φάσεων.

Συγκεκριμένα, κατά τη μετάβαση από τη μονοκλινή στην τετράγωνη (θέρμανση του υλικού) εμφανίζεται μια συστολή του όγκου κατά 5% περίπου. Κατά την αντίστροφη πορεία (ψύξη του υλικού) από την τετράγωνη στη μονοκλινή εμφανίζεται διαστολή 3-5% του υλικού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων στη μάζα

του υλικού και δημιουργία ρωγμών. Οι ρωγμές αυτές όταν το υλικό βρεθεί υπό τάση (πχ στη μάσηση) διαδίδονται στη μάζα του υλικού και αποτελούν την αιτία αποτυχιών (αποφλοίωση, επιδείνωση μηχανικών ιδιοτήτων).

Για να αποφευχθεί αυτό οι κατασκευαστές τοποθετούν στο υλικό ουσίες που σταθεροποιούν το υλικό σε τετραγωνική φάση στη θερμοκρασία δωματίου. Οι ουσίες αυτές είναι οξείδια του μαγνησίου, οξείδια του ασβεστίου αλλά κυρίως οξείδια του υτρίου (Y_2O_3). Τα σκευάσματα που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι ζirkονίες με ύτριο.

Τα υλικά αυτά εμφανίζουν και ένα άλλο φαινόμενο που δημιουργεί δυσκολίες στην επεξεργασία τους, το **φαινόμενο της γήρανσης**. Ανάλογα με τις θερμικές συνθήκες και το περιβάλλον υγρασίας είναι δυνατό να γίνει μια απότομη μεταβολή σε μονοκλινή φάση. Γίνεται μια δομική αποικοδόμηση του υλικού που επιδεινώνει δραματικά τις μηχανικές ιδιότητες και αντοχές του. Πρακτικά εμφανίζονται μικροσπασίματα και μικρορωγμές στην επιφάνεια του υλικού.

Τέτοιες συνθήκες μπορούν να δημιουργηθούν κατά τον εκτροχισμό του υλικού όπου η θερμοκρασία αυξάνεται περίπου $200^{\circ}C$ και μπορεί να επηρεαστεί δυσμενώς το υλικό.

Τέλος υπάρχει κι ένα ζήτημα με τον δεσμό του υλικού αυτού με τις πορσελάνες επικάλυψης, ο οποίος δεν έχει γίνει ακόμα κατανοητός και εμφανίζονται ορισμένα προβλήματα αποκόλλησης της πορσελάνης.

Η κατασκευή των εργασιών από ζirkονία δεν γίνεται με τον συνήθη τρόπο εξαιτίας της σκληρότητάς του και των δομικών ιδιομορφιών του. Γίνεται χρήση της τεχνολογίας CAD-CAM (Computer Aided Design-Computer Aided Manufacture) με εξελιγμένα ηλεκτρονικά μηχανήματα που αυξάνουν το κόστος των εργασιών.

Είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται πολύ τα τελευταία χρόνια για πολλές προσθετικές κατασκευές. Γέφυρες, στεφάνες, ενδορριζικοί άξονες, διαβλεννογόνια στηρίγματα εμφυτευμάτων, εμφυτεύματα από ζirkονία είναι πλέον στην καθημερινότητα του οδοντίατρου και του οδοντικού τεχνολόγου.

10. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ

Προδιαγραφές Οδοντιατρικών Μετάλλων

Η χρήση των μετάλλων και των κραμάτων τους στην Οδοντιατρική είναι πολύ μεγάλη από τα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης της Οδοντιατρικής Επιστήμης. Δεν είναι υπερβολή να θεωρηθούν ως συστατικό στοιχείο της.

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται πρέπει να πληρούν ορισμένες προδιαγραφές για να χρησιμοποιηθούν για οδοντιατρικές κατασκευές.

Κύριο χαρακτηριστικό πρέπει να είναι η **βιοσυμβατότητα** του μετάλλου. Ως τέτοια ορίζεται η **ιδιότητα ενός υλικού να προκαλεί μια κατάλληλη αντίδραση στον οργανισμό για μια συγκεκριμένη χρήση του στο ανθρώπινο σώμα**. Δεν θα πρέπει να προκαλούνται αλλεργικές αντιδράσεις, φλεγμονές ή να παράγονται προϊόντα (ιόντα, σωματίδια) που να εισέρχονται στην κυκλοφορία και να δημιουργούν ανεπιθύμητες για την υγεία του ασθενούς καταστάσεις (καρκινογενέσεις, δυσλειτουργίες κλπ). Τα φαινόμενα που σχετίζονται με αυτά είναι πολύπλοκα, έχουν σχέση με τον αμυντικό μηχανισμό του οργανισμού και απαιτούνται πολλές και εξειδικευμένες δοκιμασίες για τον έλεγχο της βιοσυμβατότητας των υλικών.

Η επαφή με τα υγρά του στόματος δεν πρέπει να προκαλεί διάβρωση στο υλικό και επακόλουθη μεταβολή των ιδιοτήτων του. Δύο είναι οι βασικοί μηχανισμοί που εμφανίζονται στα οδοντιατρικά μέταλλα. Το μέταλλο δεν οξειδώνεται από τα υγρά, είναι δηλαδή **ευγενές (noble)**, όπως ο χρυσός και το παλλάδιο. Μπορεί να σχηματισθεί ένα στρώμα οξειδίων στην επιφάνεια που είναι σταθερά συνδεδεμένο με την κύρια μάζα του κράματος (**παθητικοποίηση, passivation**) που εμποδίζει οποιαδήποτε παραπέρα αντίδραση. Τέτοια μέταλλα είναι το χρώμιο στα κράματα με το νικέλιο και το κοβάλτιο και το τιτάνιο στην εμπορική καθαρή μορφή του.

Άλλες απαραίτητες ιδιότητες είναι οι σχετικές με την ικανότητα του μετάλλου να αντέχει στις δυνάμεις που αναπτύσσονται στο στοματικό περιβάλλον. Οι μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στη θλίψη, σκληρότητα, κόπωση κλπ) είναι σημαντικές για την μακρόχρονη επιβίωση των μεταλλικών κατασκευών.

Κατάλληλες φυσικές ιδιότητες (συντελεστής θερμικής διαστολής, θερμοκρασιακό διάστημα τήξης κλπ) είναι απαραίτητες για τις ιδιαίτερες απαιτήσεις των οδοντιατρικών κατασκευών.

Η αισθητική, η συμβατότητα με τα κεραμικά υλικά (πορσελάνες) ή άλλα υλικά επικάλυψης (πολυμερή), η δυνατότητα επεξεργασίας από τον Οδοντικό Τεχνολόγο είναι αναγκαίες για την χρήση τους.

Σημαντική παράμετρος είναι το κόστος των μετάλλων που καθορίζει την εμπορευσιμότητα ενός μετάλλου ή κράματος στην αγορά του, όπως και το κόστος για την εργαστηριακή επεξεργασία του που επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων.

ΜΕΤΑΛΛΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ

Τα κύρια μέταλλα που χρησιμοποιούνται στην Οδοντιατρική είναι τριών κατηγοριών.

1. Μέταλλα που δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον, είναι δηλαδή χημικά αδρανή. Αυτά είναι ο χρυσός (Au), η πλατίνα (λευκόχρυσος, Pt) και το παλλάδιο (Pd). Στην κατηγορία αυτή ανήκει και ο άργυρος (Ag), ο οποίος όμως διαβρώνεται στο στόμα αλλά κάτω από συγκεκριμένες κατασκευαστικές συνθήκες βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση, γι αυτό και αναφέρεται ως πολύτιμο μέταλλο (λόγω αυξημένου κόστους).
2. Αυτοπαθητικοποιούμενα μέταλλα, που δημιουργούν ένα σταθερό στρώμα οξειδίων στην επιφάνειά τους και γίνονται αδρανή. Αυτά είναι το χρώμιο (Cr), το τιτάνιο (Ti), το νιόβιο (Nb), το ταντάλιο (Ta).
3. Μέταλλα που δημιουργούν κράματα με άλλα μέταλλα (συνήθως της προηγούμενης ομάδας) και δημιουργείται το στρώμα οξειδίων παθητικοποίησης από αυτά. Εδώ ανήκουν το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), ο σίδηρος (Fe).

Ο χρυσός και τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (πλατίνα, παλλάδιο, ρόδιο, ρουθίνιο, ιρίδιο και όσμιο) είναι πολύ ανθεκτικά στην οξείδωση και στην διάλυση από ανόργανα οξέα. Λέγονται **ευγενή μέταλλα (noble)**, χρησιμοποιούνται πολύ στην Οδοντιατρική. Ο χρυσός και η πλατίνα (λευκόχρυσος) δεν οξειδώνονται σε καμία θερμοκρασία ενώ τα άλλα δημιουργούν στρώματα οξειδίων σε συγκεκριμένες θερμοκρασίας. Αντίθετα τα μέταλλα που οξειδώνονται και διαλύονται ώστε να απελευθερώνουν οξείδια σε διαλύματα λέγονται **βασικά μέταλλα (base metals)**. Υπάρχει και ο όρος πολύτιμος (precious) που σχετίζεται με το κόστος αλλά δεν πρέπει να χρησιμοποιείται γιατί προκαλεί σύγχυση.

Ο **χρυσός** είναι ένα ιστορικό μέταλλο για την οδοντιατρική και είναι το πρώτο μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε. Είναι πολύ μαλακός στην καθαρή του μορφή για οδοντιατρική χρήση. Σχηματίζει όμως εύκολα σταθερά κράματα με άλλα μέταλλα (Cu, Zn, Ag) και αποκτά τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Δεν διαβρώνεται (άριστη ιστοσυμβατότητα), έχει πολύ καλή σύνδεση με την πορσελάνη (μεταλλοκεραμικός δεσμός), σημείο τήξης σχετικά χαμηλό (1063°C), μεγάλο ειδικό βάρος (19,3 gm/cm³) και πολύ καλή δυνατότητα εργαστηριακής επεξεργασίας. Έχει όμως εδώ και αρκετά χρόνια υψηλό κόστος αγοράς. Οι ιδιότητές του παραμένουν πρότυπο για όλα τα οδοντιατρικά κράματα.

Η **πλατίνα (λευκόχρυσος)**, έχει παρόμοιες ιδιότητες με τον χρυσό και μπορεί να το υποκαταστήσει σε πολλά κράματα και σε διάφορες περιεκτικότητες. Χρησιμοποιήθηκε λόγω της χαμηλότερης τιμής της, το «λευκό» χρώμα και τις πολύ καλές ιδιότητές της. Πολύ συχνά στην αναλογία των συστατικών αναφέρεται μαζί με τον χρυσό λόγω της μεγάλης ομοιότητάς τους.

Το **παλλάδιο (Pd)** έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, καλή βιοσυμβατότητα (όχι όμως σαν του χρυσού), καλή σύνδεση με την πορσελάνη, «λευκό χρώμα» και μικρότερο κόστος (όχι μεγάλη διαφορά τα τελευταία χρόνια). Το σημείο τήξης του είναι υψηλό (1552°C), ειδικό βάρος 12,023gm/cm³ και δίνει μεγάλο αριθμό κραμάτων με διάφορες ιδιότητες. Είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται σε μεγάλη έκταση στην οδοντιατρική.

Ο **άργυρος (Ag)** διαβρώνεται στο στοματικό περιβάλλον, αλλά αν συνδυαστεί με παλλάδιο δίνει βιοσυμβατά κράματα. Έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη, ειδικό βάρος $10,5 \text{ gm/cm}^3$ και σημείο τήξης $961,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Σχηματίζει όμως κράματα με παλλάδιο, χρυσό, χαλκό, ψευδάργυρο με ικανοποιητικές ιδιότητες. Απαιτεί μεγάλη προσοχή στην εργαστηριακή επεξεργασία του γιατί επηρεάζεται εύκολα από πιθανές αποκλίσεις.

Το **νικέλιο (Ni)** έχει υψηλό σημείο τήξης (1453°C), πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και σχηματίζει κράματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολλές οδοντιατρικές κατασκευές (μερικές οδοντοστοιχίες, γέφυρες, στεφάνες κλπ). Έχει μικρό ειδικό βάρος ($8,9 \text{ gm/cm}^3$) κι έτσι οι κατασκευές είναι ελαφριές (άρα μικρότερο κόστος). Σημείο τήξης $1455 \text{ }^\circ\text{C}$. Όμως είναι ισχυρό αλλεργιογόνο. 10-20% του πληθυσμού (ανάλογα με τη μελέτη), κυρίως γυναίκες είναι αλλεργικές. Παρουσιάζει διασταυρούμενη αλλεργία με το παλλάδιο (το 100% αυτών που είναι αλλεργικοί στο παλλάδιο είναι και στο νικέλιο, ενώ το 33% αυτών που είναι αλλεργικοί στο νικέλιο είναι και στο παλλάδιο). Όμως συνδυαζόμενο με το χρώμιο δίνει κράματα πολύ ανθεκτικά στη διάβρωση. Επίσης έχει το μικρότερο κόστος με διαφορά από τα άλλα μέταλλα, γι αυτό ίσως να είναι το μέταλλο με το μεγαλύτερο ποσοστό μεταξύ των οδοντιατρικών κραμάτων.

Το **χρώμιο** είναι ένα στοιχείο που ανήκει στα αυτοπαθητικοποιούμενα μέταλλα. Έχει υψηλό σημείο τήξης (1900°C), μικρό ειδικό βάρος ($7,19 \text{ gm/cm}^3$), είναι σκληρό, σε συνθήκες δωματίου και γυαλισμένο έχει μια έντονη μεταλλική λάμψη και έχει πολύ μικρό κόστος σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Εμφανίζει πολύ υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και γι αυτό χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα για να βελτιώνει την ιδιότητά τους αυτή. Τυπική περίπτωση η ηλεκτρολυτική επικάλυψη με στρώμα χρωμίου των χαλύβων (επιχρωμίωση) που τους καθιστά πολύ ανθεκτικούς στη διάβρωση (ανοξειδωτοι χάλυβες). Στην οδοντιατρική χρησιμοποιήθηκε από πολύ νωρίς (δεκαετία 30) σε συνδυασμό με κοβάλτιο και χρώμιο για την παραγωγή μετάλλων με καλή συμπεριφορά στην διάβρωση.

Το **κοβάλτιο** είναι ένα σιδηρομαγνητικό, πολύ σκληρό μέταλλο, αργυρόχρωμο, με σημείο τήξης 1495°C και ειδικό βάρος $8,9 \text{ gm/cm}^3$. Δεν προσβάλλεται από το νερό, είναι πολύ σταθερό στον αέρα και δεν επηρεάζεται η δομή του από τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιείται με ηλεκτρολυτική επικάλυψη (επικοβαλτίωση) σε διάφορα κράματα για βελτίωση των ιδιοτήτων τους ενώ έχει μικρό κόστος. Στην οδοντιατρική έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε κράματα με το χρώμιο για κατασκευή μερικών οδοντοστοιχιών.

Το **τιτάνιο** είναι το πιο βιοσυμβατό μέταλλο, πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση. Αυτό οφείλεται σε ένα λεπτό στρώμα οξειδίων (10nm) που αναπτύσσεται σχεδόν ακαριαία και του προσδίδει μια χημική σταθερότητα. Έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, είναι πολύ σκληρό αλλά και ελαφρύ με ειδικό βάρος $4,5 \text{ gm/cm}^3$. Το σημείο τήξης του είναι πολύ υψηλό $1554 \text{ }^\circ\text{C}$. Επειδή προσβάλλεται εύκολα από το οξυγόνο του αέρα η χύτευσή του πρέπει να γίνεται σε ειδικές συσκευές με αδρανές αέριο (αργό). Υπάρχει κυρίως σε καθαρή μορφή (cp Ti) αλλά και σε κάποια κράματα με βανάδιο. Όλες οι οδοντιατρικές κατασκευές μπορούν να γίνουν από τιτάνιο, και εάν λυθούν ορισμένα τεχνικά προβλήματα και μειωθεί το κόστος είναι ένα μέταλλο που θα λύσει πολλά προβλήματα.

Υπάρχει και μια σειρά από άλλα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσότητες για να βελτιώσουν διάφορες ιδιότητες.

Ο χαλκός που μπαίνει σε κράματα χρυσού για να αυξήσει την σκληρότητά τους. Για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιείται σίδηρος και κασσίτερος.

Το γάλλιο που μπαίνει για να μειώσει το σημείο τήξης σε κράματα παλλαδίου αλλά και να βελτιώσει με τα οξειδιά του τον δεσμό με την πορσελάνη.

Το ίνδιο που βελτιώνει τον δεσμό με την πορσελάνη αλλά βελτιώνει έμμεσα και τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων μειώνοντας το μέγεθος των κόκκων των κραμάτων (λεπτόκοκκα).

Το βηρύλλιο που βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες αλλά οι ατμοί του είναι πολύ τοξικοί.

Μεγάλη ποικιλία μετάλλων συνδυάζονται με τα κύρια μέταλλα στα οδοντιατρικά κράματα στην προσπάθεια των βιομηχανιών να παράγουν κράματα κατάλληλα για την οδοντιατρική. Βόριο, μολυβδαίνιο, ρουθίνιο, ρόδιο, σέριο, νιόβιο, σίδηρος, μαγνήσιο, άνθρακας είναι μερικά από τα στοιχεία που συναντώνται στην σύνθεση οδοντιατρικών κραμάτων. Γίνονται έτσι πολύπλοκα στη δομή τους άρα και στην επεξεργασία τους καθιστώντας έτσι αναγκαία την εξειδικευμένη γνώση για την σωστή επεξεργασία τους.

ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

Ο αριθμός των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην Οδοντιατρική είναι πολύ μεγάλος, αρκετές εκατοντάδες. Η ταξινόμησή τους είναι αναγκαία για να είναι εφικτή η σωστή επιλογή για κάθε κλινική περίπτωση.

Υπάρχουν πολλά κριτήρια που χρησιμοποιούνται για να κατηγοριοποιήσουν τα κράματα. Τα πλέον συνήθη είναι:

α. Με βάση την σύστασή τους. Ανάλογα με τα κύρια συστατικά, συνήθως το μέταλλο με την μεγαλύτερη αναλογία. Για παράδειγμα κράματα χρυσού, κράματα παλλαδίου, κράματα τιτανίου κλπ. Όταν η αναλογία αυτή είναι πολύ μεγάλη οι ιδιότητες του κράματος χαρακτηρίζονται από αυτές του στοιχείου και η επιλογή είναι σχετικά εύκολη. Όμως υπάρχουν κράματα που οι αναλογίες και των άλλων συστατικών είναι σχετικά κοντά με του κύριου στοιχείου, ή αρκετά μεγάλες για να επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του κράματος. Έτσι ένα πιο εξειδικευμένο κριτήριο επιλογής αυτή της κατηγορίας είναι με βάση τα τρία συστατικά που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία. Για παράδειγμα κράμα Au-Pd-Ag, Pd-Cu-Ga, Co-Cr-Mo, Ni-Cr-Be κλπ.

β. Με βάση την χρήση τους. Ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζονται υπάρχουν κράματα για μεταλλοκεραμική, για στεφάνες, για γέφυρες μικρής έκτασης ή πιο εκτεταμένες, για σκελετούς μερικών οδοντοστοιχιών, για εμφυτεύματα κλπ.

γ. Με βάση την πολυτιμότητά τους. Υπάρχουν έτσι κράματα υψηλής πολυτιμότητας, πολύτιμα και βασικά.

Κάθε ταξινόμηση έχει και κάποιες αδυναμίες και περιορισμούς. Το 1984 η ADA (American Dental Association) πρότεινε μια σχετικά απλή ταξινόμηση για να διευκολυνθεί η επικοινωνία μεταξύ οδοντιάτρων-οδοντικών τεχνολόγων-εταιριών. Πρότεινε τρεις κατηγορίες κραμάτων, τα υψηλής ευγένειας (high noble), ευγενή (noble) και βασικά κράματα (predominantly base metal). Η ταξινόμηση αυτή είναι στενά συνδεδεμένη με το κόστος, μια παράμετρος καθοριστική για την επιλογή του κράματος. Η σύνθεση των κραμάτων κάθε κατηγορίας είναι :

Υψηλής ευγένειας (high noble): πρέπει να περιέχουν >40 κβ% Au και >60 κβ% από άλλα ευγενή μέταλλα (Au, Pt, Rd, Rh, Ru, Ir, Os)

Ευγενή (noble): πρέπει περιέχουν > 25 κβ% ευγενή μέταλλα (Au, Pt, Rd, Rh, Ru, Ir, Os)

Κυριαρχούμενα από βασικά μέταλλα (predominantly base metal): περιέχουν < 25 κβ% ευγενή μέταλλα.

Ένα πολύ βασικό κριτήριο επιλογής κραμάτων είναι οι μηχανικές ιδιότητες (αντοχή, % επιμήκυνση, στιφρότητα, σκληρότητα κλπ). Η ADA από πολύ νωρίς είχε κατηγοριοποιήσει τα κράματα χρυσού που ήταν τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκαν με συγκεκριμένη οδηγία (ADA specification), συσχετίζοντας την σκληρότητα με την σύνθεση και την χρήση τους. Όταν έγιναν αποδεκτά και τα βασικά κράματα για οδοντιατρική χρήση (1989) η οδηγία γενικεύθηκε σε όλα και έτσι από το 1997 ισχύει η **ANSI/ADA Specification No 5 for Dental Casting Alloys** που ταξινομεί σε τέσσερεις κατηγορίες τα κράματα ανάλογα με το όριο ροής (0.2%) και την

εκατοστιαία επιμήκυνση, ιδιότητες που αντανακλούν την εσωτερική δομή και σύνθεση του κράματος. Σύμφωνα με αυτή την οδηγία υπάρχουν:

Τύπος 1: μαλακά κράματα μικρής αντοχής, για κατασκευές που δεν υπόκεινται σε μεγάλες καταπονήσεις (ένθετα), η ελάχιστη αντοχή είναι στα 80 MPa και επιμήκυνση στο 18%, σκληρότητα (50-90 Vickers)

Τύπος 2: Μέσης αντοχής κράματα, για χυτά που υφίστανται μέτριας έντασης καταπονήσεις (ένθετα, επένθετα, ολικής κάλυψης στεφάνες). Εδώ η ελάχιστη αντοχή είναι 180 MPa, η ελάχιστη εκατοστιαία επιμήκυνση 10%, σκληρότητα 90-120 Vickers.

Τύπος 3: Υψηλής αντοχής κράματα για κατασκευές που δέχονται υψηλές καταπονήσεις (ένθετα, γεφυρώματα, στεφάνες) με ελάχιστη αντοχή 270 MPa και ελάχιστη επιμήκυνση 5%, σκληρότητα 120-160 Vickers.

Τύπος 4: Ιδιαίτερα υψηλής αντοχής (extra high strength alloys) για κατασκευές που δέχονται πολύ μεγάλες δυνάμεις (άγκιστρα μερικών οδοντοστοιχιών, δοκοί, εκτεταμένες γέφυρες, επένθετες κατασκευές, σκελετούς μερικών οδοντοστοιχιών) με ελάχιστη αντοχή στα 360 MPa, ελάχιστη εκατοστιαία επιμήκυνση στα 3% και σκληρότητα 150-250 Vickers.

Σε γενικές γραμμές σήμερα στις περισσότερες κατασκευές χρησιμοποιούνται κράματα τύπου 3 και 4.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η χρήση για μεταλλοκεραμική δηλαδή για συνδυασμό με την πορσελάνη όπου απαιτούνται μερικές επιπλέον ιδιότητες για τα αντίστοιχα κράματα. Για να δημιουργηθεί ο αναγκαίος **μεταλλοκεραμικός δεσμός** το κράμα πρέπει να δημιουργεί στην επιφάνειά του ένα πολύ λεπτό και σταθερό στρώμα οξειδίων κατάλληλο να αντιδράσει με την πορσελάνη (διοξείδιο του πυριτίου). Να έχει συντελεστή θερμικής διαστολής ικανό να συνδυαστεί με τον αντίστοιχο της πορσελάνης. Το θερμοκρασιακό διάστημα πήξης (θερμοκρασίες που το κράμα είναι στερεό και υγρό) να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να μην παραμορφώνεται ο σκελετός (sagging) όταν η πορσελάνη θα στερεοποιείται (sintering).

Τα υψηλής ευγένειας και ευγενή κράματα καλύπτουν πλήρως τις απαιτήσεις για όλες τις οδοντιατρικές κατασκευές. Όμως από την δεκαετία του 1970 όταν η τιμή του χρυσού πολλαπλασιάστηκε , η χρήση τους έγινε ασύμφορη. Η χρήση των βασικών κραμάτων έγινε μια πραγματικότητα για την Οδοντιατρική εξαιτίας του μικρού τους κόστους. Στην εξέλιξή τους δημιουργήθηκαν κράματα με εξαιρετικές ιδιότητες για τις οδοντιατρικές κατασκευές. Έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες (αντοχή, στιφρότητα), έχουν πολύ μικρό ειδικό βάρος άρα οι κατασκευές τους είναι πιο ελαφριές, ενώ και ο μεταλλοκεραμικός δεσμός τους είναι ικανοποιητικός. Παραμένει όμως το πρόβλημα της χημικής συμπεριφοράς τους στο στοματικό περιβάλλον, όπου διαλύονται απελευθερώνοντας ιόντα με διάφορες συνέπειες. Ωστόσο καταλαμβάνουν πλέον το μεγαλύτερο ποσοστό στην αγορά σχετικά με τα ευγενή κράματα.

Τα κράματα νικελίου-χρωμίου καλύπτουν το σύνολο των κατασκευών της Ακίνητης Προσθητικής (στεφάνες, γέφυρες, ενδορριζικοί άξονες, εκτεταμένες γέφυρες κλπ)

Τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου είναι κράματα εκλογής για κατασκευή μεταλλικών σκελετών για μερικές οδοντοστοιχίες.

Η αναλυτική περιγραφή των κραμάτων και οι τεχνικές χρήσης τους θα γίνει στα πλαίσια του μαθήματος «Οδοντοτεχνικά Βιοϋλικά Ι».

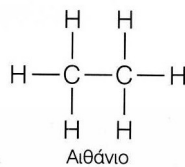
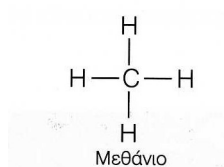
Ο πολύ μεγάλος αριθμός κραμάτων που διατίθενται για οδοντιατρική χρήση δίνει την δυνατότητα στους οδοντίατρους και τους οδοντικούς τεχνολόγους να επιλέξουν κράματα κατάλληλα για κάθε κατασκευή. Η σωστή επιλογή όμως μέσα από μια τόσο μεγάλη ποικιλία προϋποθέτει εξειδικευμένη γνώση, τακτική ενημέρωση των προϊόντων και προηγμένη τεχνολογική υποδομή των εργαστηρίων.

11. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ

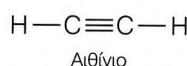
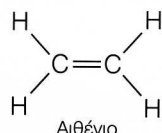
Οργανική Χημεία είναι ο κλάδος της Χημείας που μελετά τις ενώσεις του άνθρακα με ένα ή περισσότερα στοιχεία, τις ιδιότητές τους και τις αντιδράσεις τους.

Ο άνθρακας είναι ένα ιδιαίτερο στοιχείο γιατί είναι το στοιχείο που σχηματίζει τις περισσότερες ενώσεις. Οι ενώσεις του άνθρακα είναι περισσότερες από τις ενώσεις όλων των άλλων στοιχείων μαζί. Η ποικιλία αυτή τον κάνει ουσιαστικά το στοιχείο της ζωής. Χωρίς άνθρακα δεν υπάρχει ζωή όπως την γνωρίζουμε. **Η δυναμική του αυτή προκύπτει από την δυνατότητα που έχει να σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, διπλούς και τριπλούς δεσμούς και αλυσίδες και δακτυλίους που συνδέονται μεταξύ τους όπως οι κρίκοι της αλυσίδας.**

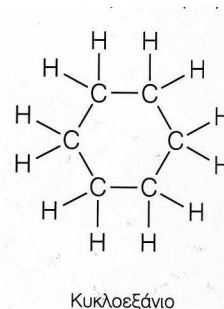
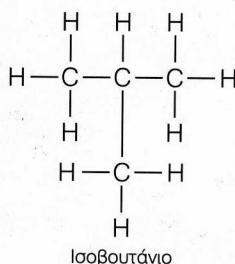
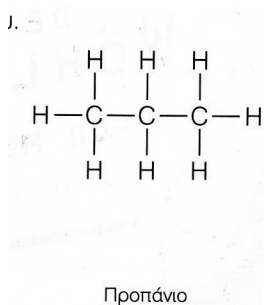
Ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. Μπορεί λοιπόν να σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς (**τετραεδρική γεωμετρία**). Αυτοί οι δεσμοί μπορούν να είναι με διάφορα στοιχεία άρα μπορεί να σχηματίζει μια τεράστια ποικιλία ενώσεων.



Η ποικιλία αυτή αυξάνεται από την ευχέρεια που έχει να σχηματίζει διπλούς δεσμούς (τριγωνική επίπεδη γεωμετρία) και τριπλούς δεσμούς (**γραμμική γεωμετρία**).

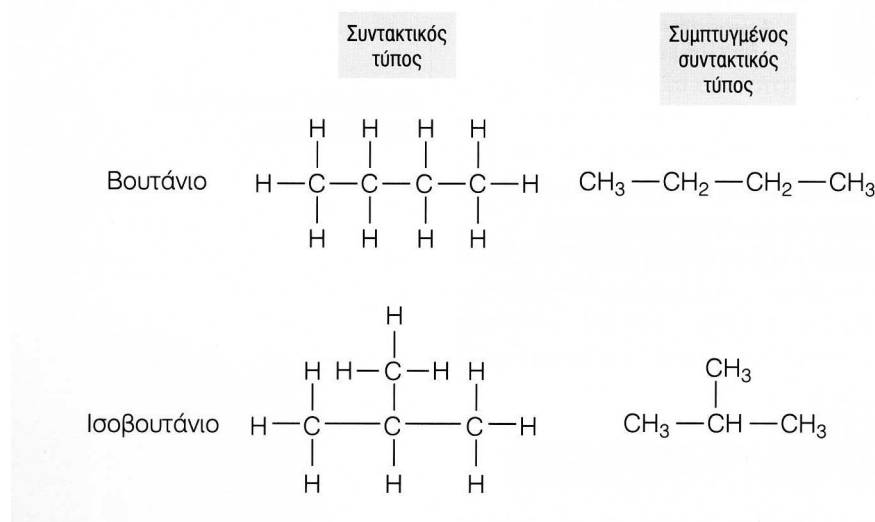


Επίσης επειδή μπορεί να συνδέεται με τον εαυτό του μπορεί να σχηματίζει ευθείες αλυσίδες, διακλαδώσεις, δακτυλίους και συνδυασμούς δημιουργώντας έναν τεράστιο αριθμό ενώσεων (**κατενάκια**). Συνεχώς δημιουργούνται και νέα οργανικά μόρια κατά χιλιάδες κάθε χρόνο δημιουργώντας καινούργια υλικά.



Πριν περιγραφούν οι βασικότερες οργανικές ενώσεις θα πρέπει να τονιστούν δύο σημεία.

Η περιγραφή των οργανικών ενώσεων γίνεται με διάφορους τύπους. Ο πιο κλασικός είναι ο **συντακτικός τύπος** όπου φαίνεται ο αριθμός των ατόμων κάθε είδους αλλά και οι δεσμοί μεταξύ τους (συνδεσιμότητα). Υπάρχει και ο **συμπυγμένος συντακτικός τύπος** στον οποίο ομαδοποιούνται τα υδρογόνα στον άνθρακά τους και φαίνονται κάποιοι δεσμοί ή καθόλου.



Στα οργανικά μόρια είναι πολύ συνηθισμένη η ύπαρξη ενός φαινομένου που λέγεται **ισομέρεια**. Ισομερείς είναι οι ενώσεις που έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικές δομές. Είναι διαφορετικές ενώσεις με άλλες ιδιότητες. Για παράδειγμα το βουτάνιο έχει δύο συντακτικά ισομερή, το πεντάνιο τρία και το δεκάνιο εβδομήντα πέντε ισομερή.

Υπάρχει και η πιθανότητα τα μόρια να έχουν και ίδιους δεσμούς αλλά με διαφορετική διάταξη στο χώρο. Αυτό λέγεται **στερεοϊσομέρεια** και είναι δύο ειδών. Τα **γεωμετρικά ισομερή** ανάλογα με το βαθμό περιστροφής του μορίου γύρω από τον απλό ή διπλό δεσμό, διακρίνονται σε **cis-** (**περιστροφή στην ίδια πλευρά**) και **trans-** (**περιστροφή κατά την αντίθετη πλευρά**). Τα **οπτικά ισομερή** όπου τα δύο μόρια είναι κατοπτρικά είδωλα μεταξύ τους (όπως η εικόνα ενός ειδώλου σε ένα καθρέφτη)

Υδρογονάνθρακες

Οι απλούστερες οργανικές ενώσεις είναι οι **υδρογονάνθρακες**, οι ενώσεις του άνθρακα με το υδρογόνο. Είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως για καύσιμα (βενζίνη, φυσικό αέριο, λάδι, κεριά κλπ) αλλά και σε πολλά προϊόντα της καθημερινότητας (λάστιχο, πλαστικό, φάρμακα, καλλυντικά κλπ).

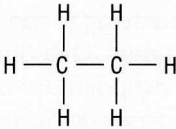
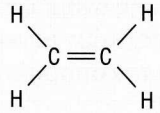
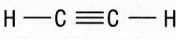
Είναι τεσσάρων ειδών ανάλογα με τον τύπο του δεσμού που αναπτύσσεται ανάμεσα στα άτομα άνθρακα.

Τα **αλκάνια** έχουν μονό δεσμό C-C

Τα **αλκένια** έχουν διπλό δεσμό C=C

Τα **αλκίνια** έχουν τριπλό δεσμό C≡C

Οι **αρωματικοί υδρογονάνθρακες** που περιέχουν στο μόριό τους δακτύλιο βενζολίου. (Πιν 11.1)

Τύπος υδρογονάνθρακα	Τύπος δεσμού	Γενικός τύπος*	Παράδειγμα
Αλκάνιο	Όλοι οι δεσμοί μονοί	C_nH_{2n+2}	 Αιθάνιο
Αλκένια	Ένας (ή περισσότεροι) διπλός	C_nH_{2n}	 Αιθένιο
Αλκίνια	Ένας (ή περισσότεροι) τριπλός	C_nH_{2n-2}	 Αιθίνιο

Πιν 11.1 Τύποι υδρογονανθράκων

Αλκάνια

Τα αλκάνια είναι υδρογονάνθρακες που έχουν μόνο απλούς δεσμούς. Ονομάζονται και **κορεσμένοι υδρογονάνθρακες** γιατί όλοι οι δεσμοί είναι πλήρεις από υδρογόνα δεν υπάρχει χώρος για άλλο στοιχείο. Είναι συστατικά του φυσικού αερίου (μεθάνιο), του υγροποιημένου αερίου (προπάνιο), της βενζίνης, διαφόρων διαλυτών, κεριών παραφίνης κλπ. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα αυξάνεται και το σημείο ζέσεως.

Επειδή είναι πάρα πολλές ενώσεις ακολουθείται ένα συγκεκριμένο σύστημα για την ονοματοδοσία τους (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry). Σύμφωνα με το σύστημα αυτό η μακρύτερη αλυσίδα άνθρακα λέγεται **βασική αλυσίδα**. Αυτή καθορίζει την βασική ονομασία της ένωσης από τον αριθμό των ανθράκων (Πιν 11.2, 11.3). Η κατάληξη είναι πάντα σε **-άνιο** (δηλαδή μεθάνιο, αιθάνιο κλπ).

n	Όνομασία	Μοριακός τύπος C_nH_{2n+2}	Συντακτικός τύπος	Συμπτυγμένος συντακτικός τύπος
1	Μεθάνιο	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$	CH_4
2	Αιθάνιο	C_2H_6	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	CH_3CH_3
3	Προπάνιο	C_3H_8	$\begin{array}{c} H & H & H \\ & & \\ H-C & -C & -C-H \\ & & \\ H & H & H \end{array}$	$CH_3CH_2CH_3$
4	<i>n</i> -Βουτάνιο	C_4H_{10}	$\begin{array}{c} H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C & -C & -C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array}$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$

Πιν 11.2 Ονοματοδοσία αλκανίων (Τρο)

Αριθμός των ατόμων άνθρακα	Πρόθεμα
1	Μεθ-
2	Αιθ-
3	Προπ-
4	Βουτ-
5	Πεντ-
6	Εξ-
7	Επτ-
8	Οκτ-
9	Ενν-
10	Δεκ-

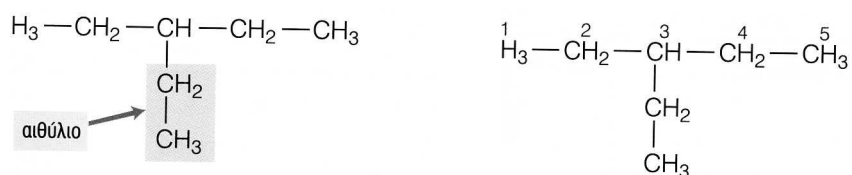
Πιν 11.3 Προθέματα ενώσεων ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα (Τρο)

Όταν μια ομάδα ατόμων άνθρακα διακλαδίζεται στην βασική αντικαθιστώντας ένα άτομο υδρογόνου, λέγεται **υποκαταστάτης**. Οι ομάδες αυτές ονομάζονται **αλκυλικές** και ακολουθούν αντίστοιχη ονοματοδοσία με τις βασικές (Πιν 11.4). Η κατάληξη της ένωσης είναι **-ύλιο** (μεθύλιο, αιθύλιο κοκ).

Συμπτυγμένος συντακτικός τύπος	Όνομασία	Συμπτυγμένος συντακτικός τύπος	Όνομασία
$-CH_3$	Μεθύλιο	$\begin{array}{c} -CHCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	Ισοπροπύλιο
$-CH_2CH_3$	Αιθύλιο	$\begin{array}{c} -CH_2CHCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	Ισοβουτύλιο
$-CH_2CH_2CH_3$	Προπύλιο	$\begin{array}{c} -CHCH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	<i>sec</i> -Βουτύλιο
$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	Βουτύλιο	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	<i>tert</i> -Βουτύλιο

Πιν 11.4 Ενώσεις αλκυλίων (Τρο)

Η πλήρης ονοματοδοσία λοιπόν ξεκινάει από την βασική αλυσίδα και ακολουθεί η θέση και το όνομα του αλκυλίου πχ 3-αιθυλοπεντάνιο για την ένωση



Αλκένια, Αλκίνια

Οι δύο αυτές κατηγορίες έχουν τουλάχιστον ένα διπλό ή τριπλό δεσμό αντίστοιχα. Επειδή δεν έχουν πλήρη σύνδεση από πλευράς αριθμού με το υδρογόνο (λόγω των διπλών ή τριπλών δεσμών) λέγονται και **ακόρεστοι υδρογονάνθρακες**. Χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, σε ειδικές εργασίες σαν καύσιμα (οξυγονοκόλληση) Η ονοματοδοσία είναι ανάλογη με των αλκανίων αλλά έχει κάποιες διαφορές.

-Ως βασική αλυσίδα ορίζεται αυτή που έχει τον διπλό ή τριπλό δεσμό.

-η κατάληξη της ένωσης είναι **-ένιο** για τα αλκένια και **-ίνιο** για τα αλκίνια

-στη βασική αλυσίδα βρίσκεται η θέση στην οποία ο διπλός ή τριπλός δεσμός έχει το μικρότερο νούμερο και αυτή μπαίνει στην ονομασία σαν πρόθεμα (Πιν 11.5, 11.6).

<i>n</i>	Ονομασία	Μοριακός τύπος C_nH_{2n}	Συντακτικός τύπος	Συμπυγμένος συντακτικός τύπος
2	Αιθένιο	C_2H_4	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
3	Προπένιο	C_3H_6	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \diagup \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$
4	1-Βουτένιο*	C_4H_8	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$
5	1-Πεντένιο*	C_5H_{10}	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
6	1-Εξένιο*	C_6H_{12}	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Πιν 11.5 Ενώσεις αλκενίων (Tro)

<i>n</i>	Όνομασία	Μοριακός τύπος C_nH_{2n-2}	Συντακτικός τύπος	Συμπυγμένος συντακτικός τύπος
2	Αιθίνιο	C_2H_2	$H-C \equiv C-H$	$CH \equiv CH$
3	Προπίνιο	C_3H_4	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C \equiv C-C-H \\ \\ H \end{array} $	$CH \equiv CCH_3$
4	1-Βουτίνιο*	C_4H_6	$ \begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H-C \equiv C-C-C-H \\ \quad \\ H \quad H \end{array} $	$CH \equiv CCH_2CH_3$
5	1-Πεντίνιο*	C_5H_8	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \\ \quad \quad \\ H-C \equiv C-C-C-C-H \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad H \end{array} $	$CH \equiv CCH_2CH_2CH_3$
6	1-Εξίνιο*	C_6H_{10}	$ \begin{array}{c} H \quad H \quad H \quad H \\ \quad \quad \quad \\ H-C \equiv C-C-C-C-C-H \\ \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \end{array} $	$CH \equiv CCH_2CH_2CH_2CH_3$

Πιν 11.6 Ενώσεις αλκινίων (Tro)

Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι ενώσεις αυτές είναι πιο σύνθετες ενώσεις αφού περιέχουν ένα τουλάχιστον δακτύλιο βενζολίου που η δομή του έχει εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς. Αυτή η ομάδα μπαίνει σαν υποκαταστάτης σε άλλες αλυσίδες και σχηματίζει μια σειρά από ενώσεις. Το μόριο αυτό έχει μια έντονη μυρωδιά γι αυτό πολλές ενώσεις που το περιέχουν μυρίζουν ευχάριστα (κανέλα, βανίλια κλπ). Η ονοματοδοσία ακολουθεί την ίδια λογική σειρά ανάλογα με την βασική αλυσίδα και την θέση του δακτυλίου του βενζολίου.

12. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ

Από τον τεράστιο αριθμό οργανικών ενώσεων υπάρχουν κάποιες ενώσεις που έχουν μεγάλη πρακτική σημασία και βαρύτητα.

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις είναι υδρογονάνθρακες δηλαδή μια αλυσίδα από άνθρακες συνδεδεμένους με υδρογόνα, στις οποίες εισέρχεται με κάποια χημική αντίδραση σε κάποια θέση της αλυσίδας ένα άτομο στοιχείου ή κάποια χαρακτηριστική ομάδα. Το άτομο ή η ομάδα ονομάζεται **λειτουργική ομάδα** και μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες της ένωσης. Η ομάδα των οργανικών ενώσεων που έχει την ίδια λειτουργική ομάδα λέγεται **οικογένεια**. Οι ενώσεις μιας οικογένειας έχουν κάποιες όμοιες ιδιότητες, διατηρώντας όμως και την ιδιαιτερότητα της κάθε ένωσης στην χημική της συμπεριφορά. Η σταθερή αλυσίδα του υδρογονάνθρακα συμβολίζεται με το γράμμα R – Ομάδα R και σε αυτή προσαρτάται η λειτουργική ομάδα.

Για παράδειγμα η οικογένεια των αλκοολών η οποία χαρακτηρίζεται από την εισαγωγή της λειτουργικής ομάδας -OH στην αλυσίδα συμβολίζεται με R-OH.

Οι σημαντικότερες οικογένειες οργανικών ενώσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πιν 12.1)

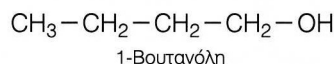
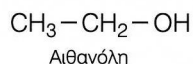
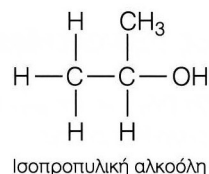
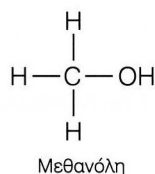
Οικογένεια	Γενικός τύπος*	Συμπυγμένος γενικός τύπος	Παράδειγμα	Ονομασία
Αλκοόλες	R — OH	ROH	CH ₃ CH ₂ OH	Αιθανόλη (αιθυλική αλκοόλη)
Αιθέρες	R — O — R	ROR	CH ₃ OCH ₃	Διμεθυλαιθέρας
Αλδεΐδες	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	RCHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \end{array}$	Αιθανάλη (ακεταλδεΐδη)
Κετόνες	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{R} \end{array}$	RCOR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	Προπανόνη (ακετόνη)
Καρβοξυλικά οξέα	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	RCOOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	Αιθανικό οξύ (οξικό οξύ)
Εστέρες	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{OR} \end{array}$	RCOOR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OCH}_3 \end{array}$	Οξικός μεθυλεστέρας
Αμίνες	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{N} - \text{R} \end{array}$	R ₃ N	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{N} - \text{H} \end{array}$	Αιθυλαμίνη

* Στους αιθέρες, τις κετόνες, τους εστέρες και τις αμίνες, οι δύο ομάδες R μπορεί να είναι ίδιες ή διαφορετικές.

Πιν 12.1 Συνήθεις χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων (Tro)

Αλκοόλες

Ο γενικός τύπος των αλκοολών είναι **R-OH** από την εισαγωγή της λειτουργικής ομάδας του υδροξυλίου -OH. Τυπικές ενώσεις αυτής της οικογένειας είναι η μεθανόλη, ισοπροπυλική αλκοόλη, αιθανόλη, 1-βουτανόλη.

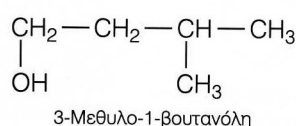
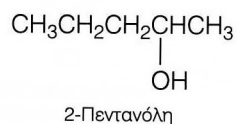


Είναι ενώσεις που συναντώνται στην καθημερινότητα. Η αιθανόλη βρίσκεται στα ποτά και στη βενζίνη (οινόπνευμα ποτών). Η ισοπροπυλική αλκοόλη είναι το γνωστό οινόπνευμα εντριβών (όχι πολύ καθαρό). Η μεθανόλη (ξυλόπνευμα) χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε εργαστήρια, καύσιμα. Είναι πολύ τοξικές ενώσεις.

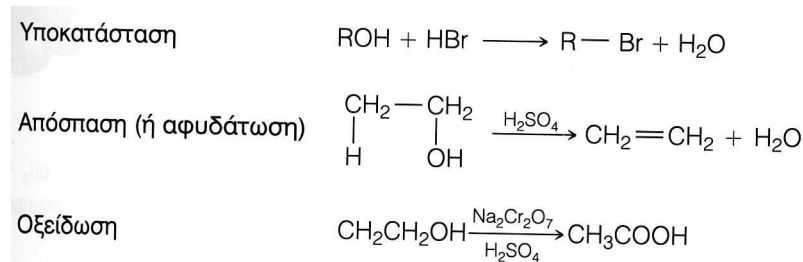
Η ονοματοδοσία των αλκοολών είναι παρόμοια με των αλκανίων διαφέροντας στα εξής σημεία:

- Η αλυσίδα με το μεγαλύτερο μήκος θεωρείται η βασική αλυσίδα
- Η βασική αλυσίδα αριθμείται έτσι ώστε η λειτουργική ομάδα -OH να έχει τον χαμηλότερο δυνατό αριθμό.
- Ο αριθμός που δείχνει τη θέση της ομάδας τοποθετείται στην αρχή της ένωσης
- Η βασική ονομασία καταλήγει σε -όλη

Για παράδειγμα οι ενώσεις 2-πεντανόλη και 3-μεθυλο-1-βουτανόλη



Πολύ σημαντικές από πρακτικής άποψης είναι και μια σειρά από αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν οι αλκοόλες και είναι οι παρακάτω (Πιν 12.2):

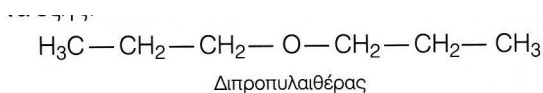
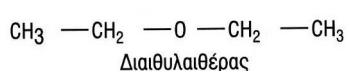


Πιν 12.2 Αντιδράσεις αλκοολών (Από Tro)

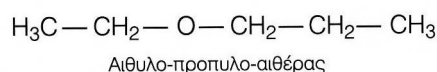
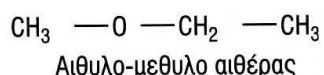
Αιθέρες

Η οικογένεια αυτή έχει τον γενικό τύπο **ROR**. Οι λειτουργικές ομάδες R μπορούν να είναι ίδιες ή διαφορετικές.

Αν είναι ίδιες μπαίνει τι πρόθεμα **δι-**, όπως στις παρακάτω ενώσεις



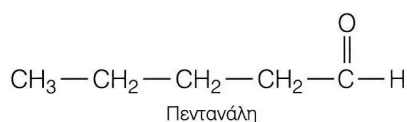
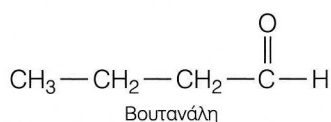
Αν οι λειτουργικές ομάδες είναι διαφορετικές τότε ονοματοδοτούνται ως εξής
[ομάδα R1] [ομάδα R2] αιθέρας όπως οι ενώσεις



Ο πλέον συνηθής αιθέρας είναι ο διαθυλαιθέρας που είναι ένας κοινός διαλύτης για πολλές οργανικές ενώσεις. Είναι πτητική ουσία και απομακρύνεται εύκολα από τα διαλύματα. Προκαλεί καταστολή του κεντρικού νευρικού συστήματος, απώλεια αισθήσεων και αναισθησία στον πόνο. Χρησιμοποιήθηκε για πολλά χρόνια σαν αναισθητικό.

Αλδεΐδες

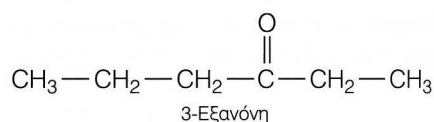
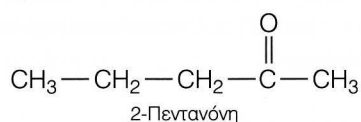
Η λειτουργική ομάδα είναι η καρβονυλική (CHO) και ο γενικός τύπος της οικογένειας **RCHO**. Η ονομασία προκύπτει από την μακρύτερη αλυσίδα που περιέχει την καρβονυλική ομάδα και το αντίστοιχο αλκάνιο με την αντίστοιχη **-άλη**



Η φορμαλδεΐδη είναι η πιο γνωστή αλδεΐδη, η οποία είναι αέρια με έντονη οσμή που βρίσκεται σε πολλά απολυμαντικά και συντηρητικά γιατί σκοτώνει τα μικρόβια. Άλλες αλδεΐδες βρίσκονται στην κανέλλα, στην βανίλια και αλλού.

Κετόνες

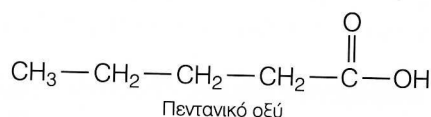
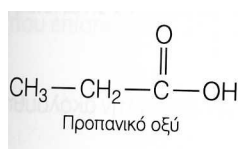
Η λειτουργική ομάδα αυτής της οικογένειας είναι η **C=O** και ο γενικός τύπος **RCOR**. Μοιάζουν με τις αλδεΐδες και ονοματοδοτούνται από το αντίστοιχο αλκάνιο με την κατάληξη **-όνη**.



Γνωστότερη κετόνη η ακετόνη το συστατικό του βερνικιού των νυχιών και πολλών φυτικών οσμών (γαρίφαλο, δυόσμο κλπ)

Καρβοξυλικά οξέα

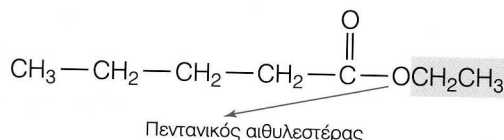
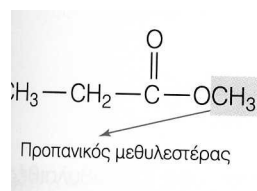
Η λειτουργική ομάδα είναι η καρβοξυλομάδα $-\text{COOH}$, ο γενικός τύπος είναι RCOOH . Η ονομασία προκύπτει από το αντίστοιχο αλκάνιο και την κατάληξη στο τέλος της λέξης **-ικό οξύ**.



Είναι οξέα και γνωστότερη ένωση είναι το αιθανικό οξύ ή οξικό οξύ (εμπειρική ονομασία) που είναι συστατικό του ξιδιού. Είναι αποτέλεσμα της οξείδωσης της αιθανόλης (ξίνισμα του κρασιού) Σε αυτό οφείλεται η ξινή γεύση των λεμονιών και των πορτοκαλιών.

Εστέρες

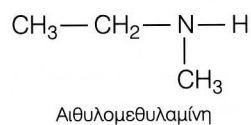
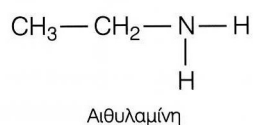
Η οικογένεια αυτή προκύπτει από τα καρβοξυλικά οξέα στα οποία στο υδρογόνο της καρβοξυλικής ομάδας αντικαθίσταται από μια αλκυλική ομάδα. Ο γενικός τύπος είναι RCOOR . Η ονομασία προκύπτει από την λειτουργική ομάδα R του μητρικού οξέος και την αλκυλική ομάδα R που αντικατέστησε το υδρογόνο, με την κατάληξη **εστέρας**.



Οι ενώσεις αυτές είναι η αιτία της γλυκιάς γεύσης των μήλων, του ανανά και άλλων.

Αμίνες

Το βασικό χαρακτηριστικό αυτής της οικογένειας είναι η ύπαρξη του αζώτου. Η αμμωνία (NH_3) είναι η απλούστερη ένωση αζώτου. Οι αμίνες προκύπτουν από την αντικατάσταση ενός ή περισσότερων υδρογόνων από αλκυλικές ομάδες. Ο γενικός τύπος είναι R_3N . Το όνομά τους προκύπτει από την αντίστοιχη ομάδα υδρογονανθράκων με την κατάληξη **-αμίνη**.

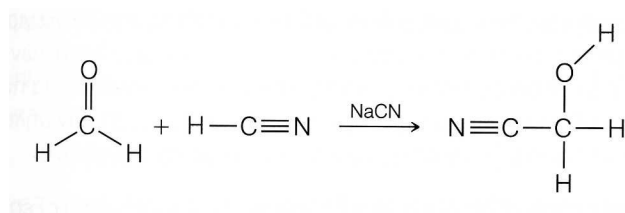


Αντιδράσεις προσθήκης και συμπύκνωσης

Οι ενώσεις αυτές συμμετέχουν σε ένα πλήθος αντιδράσεων πολύ σημαντικών για την καθημερινότητα. Δύο τύποι αντιδράσεων είναι πολύ σημαντικές οι αντιδράσεις προσθήκης και συμπύκνωσης

Αντιδράσεις προσθήκης

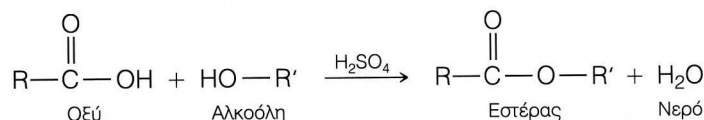
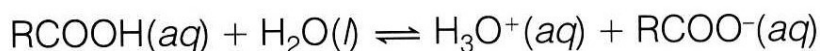
Στον τύπο αυτό αντιδρούν δύο οργανικές ενώσεις ακόρεστες όπως είναι οι αλδεΐδες, οι κετόνες και τα αλκένια με τους διπλούς δεσμούς και προκύπτει μια ένωση κορεσμένη. Δεν παράγονται παραπροϊόντα. Τυπική περίπτωση τέτοιου τύπου είναι οι αντίδραση του υδροκυανίου με την φορμαλδεΐδη όπου προστίθεται το HCN στο διπλό δεσμό της φορμαλδεΐδης.



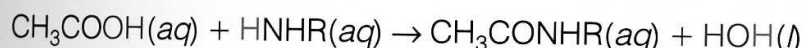
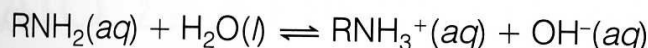
Αντιδράσεις συμπύκνωσης

Σε αυτό τον τύπο αντίδρασης **δύο ή περισσότερες οργανικές ενώσεις αντιδρούν με αποτέλεσμα την απώλεια νερού ή άλλου μικρότερου μορίου.**

Το καρβοξυλικό οξύ δίνει αντιδράσεις εξουδετέρωσης με ισχυρές βάσεις. Έτσι αντιδρά με αλκοόλη και δίνει εστέρα και νερό (οξύ και βάση δίνει άλας και νερό). Αυτή είναι μια τυπική αντίδραση συμπύκνωσης.



Επίσης τέτοιου τύπου αντίδραση είναι και μια σημαντική για τη ζωή αντίδραση όπου από αμινοξέα σχηματίζονται πρωτεΐνες. Οι αμίνες που είναι ασθενείς βάσεις αντιδρούν με καρβοξυλικό οξύ.



13. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ - ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Πολυμερισμός (polymerization) είναι η χημική αντίδραση κατά την οποία μικρά μόρια (μικρού μοριακού βάρους) συνδέονται σε μεγάλες αλυσίδες και σχηματίζουν ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος (μακρομόρια). Το μακρομόριο λέγεται **πολυμερές (polymer)** και το μικρό μόριο **μονομερές (monomer, mer)**. Γενικά τα μονομερή είναι οργανικά μόρια αλλά μπορεί να είναι και ανόργανα (διοξείδιο του πυριτίου κα). Πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των πολυμερών μορίων που καθορίζει και τις ιδιότητές τους είναι το μήκος της αλυσίδας και το πρότυπο διαμόρφωσής της. Μόρια με μοριακό βάρος 5000 και άνω χαρακτηρίζονται ως μακρομόρια και μπορεί να φτάσουν έως και 50000000 (50 εκατομμύρια) μοριακό βάρος. Όσο μακρύτερη είναι η αλυσίδα τόσο περισσότεροι μπορεί να είναι οι δεσμοί που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια. Αυτό κάνει πιο δύσκολη την παραμόρφωση της αλυσίδας κι έτσι αυξάνεται η ακαμψία, η αντοχή, η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς.

Η μακρομοριακή αλυσίδα χαρακτηρίζεται από τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων. Ο αριθμός αυτός λέγεται **βαθμός πολυμερισμού (degree of cure)**. Ο βαθμός αυτός εκφράζεται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς που μετριέται με δύο παραμέτρους: το **μέσο αριθμό M_n** που είναι ο μέσος αριθμός των μονομερών και το **μέσο μοριακό βάρος M_w** που είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού με το μοριακό βάρος του μονομερούς. Αναφέρεται ως μέσο μοριακό βάρος γιατί στην πραγματικότητα σε μεγάλα πολυμερή η συγκρότηση της αλυσίδας γίνεται με πολλούς τρόπους κι έτσι τα επιμέρους μόρια έχουν διαφορετικό βάρος.

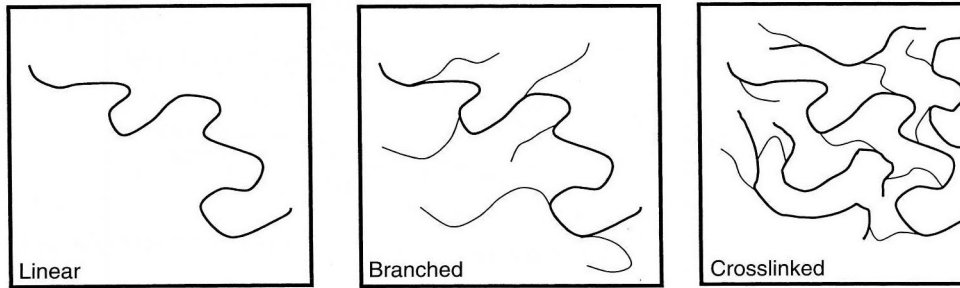
Πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι δεν πολυμερίζεται το σύνολο των μονομερών, δηλαδή δεν συμμετέχουν όλα στην αντίδραση. Αυτό έχει σχέση με τον τρόπο διαμόρφωσης της αλυσίδας (θα περιγραφεί αργότερα) και τους δεσμούς που συμμετέχουν. Πρακτικά στο τέλος της αντίδρασης μένει ελεύθερο ένα ποσοστό μονομερών που οι διπλοί τους δεσμοί άνθρακα δεν έχουν κορεστεί με κάποια ένωση. Αυτό λέγεται **ποσοστό υπολειπόμενων δεσμών άνθρακα** και επηρεάζει πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυμερούς. Τα ελεύθερα αυτά μόρια μπορούν να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις γιατί είναι πολύ δραστικά.

Είναι αξιοσημείωτη η επίδραση που έχουν στο μοριακό βάρος του πολυμερούς. Για παράδειγμα σε ένα πολυμερές που το μοριακό του βάρος θα ήταν 22400 αν πολυμεριζόταν πλήρως, η ύπαρξη υπολειπόμενου μονομερούς 0.9% μειώνει το μοριακό βάρος σε 7300, επηρεάζοντας ανάλογα τις ιδιότητες.

Γενικά δεν υπάρχει ποτέ στην πράξη πλήρης πολυμερισμός οπότε η τεχνικές προσπαθούν να μειώσουν όσο είναι δυνατό την ύπαρξη των ελεύθερων μονομερών.

Δομή πολυμερών

Η διαμόρφωση της αλυσίδας μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Ο πιο απλός είναι να είναι μια ευθεία αλυσίδα όπου ενώνονται συνεχώς νέα μόρια. Αυτό λέγεται **γραμμικό πολυμερές** και είναι σχετικά σπάνιο. Πιο σύνηθες είναι κατά τον σχηματισμό της αλυσίδας ενδιάμεσα δομικά μόρια να σχηματίζουν και μεταξύ τους δεσμούς, διαμορφώνοντας έτσι αλυσίδες είτε με διακλαδώσεις (**διακλαδιζόμενα, branched**) είτε δίκτυα (**διασταυρούμενα, cross-linked**) (Σχ 13.1).

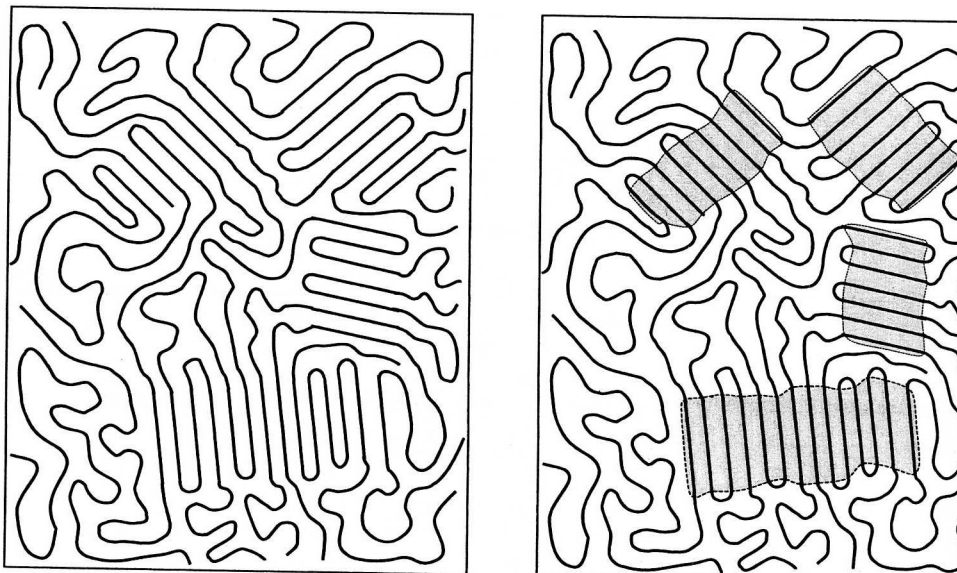


Σχ 13.1 γραμμικά πολυμερή (Philips) διακλαδιζόμενα διασταυρούμενα

Τα διασταυρούμενα έχουν δομικά μόρια που έχουν τουλάχιστον δύο χημικές ομάδες ικανές να αντιδράσουν και σχηματίζουν μόνιμους εσωτερικούς δεσμούς. Δίνουν έτσι μακρομόρια με μεγάλο μοριακό βάρος και αυξημένη ακαμψία και αντίσταση στη διάλυση, μεγάλη αντοχή.

Η μοριακή οργάνωση των πολυμερών εξαρτάται από τον τρόπο που συνδέονται τα μονομερή.

Όταν η διαμόρφωση των μορίων είναι τυχαία και με άτακτο τρόπο το υλικό είναι άμορφο. Μπορούν όμως τα μόρια να δώσουν δομές με καθορισμένη διάταξη που να μοιάζει με κρυσταλλική δομή. Τα περισσότερα πολυμερή είναι μικτής δομής δηλαδή έχουν περιοχές με άμορφη δομή και περιοχές με υψηλής διάταξης κρυσταλλική δομή (Σχ 13.2)



Σχ 13.2 πολυμερές που έχει ενδομοριακή διαμόρφωση με κρυσταλλική και άμορφη δομή (αριστερά) και συνδυασμό τους με τις γραμμοσκιασμένες επιφάνειες (δεξιά) (Philips)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την δομή είναι:

- η παρουσία διαφορετικών μονομερών (συμπολυμερισμός)
- η ύπαρξη μεγάλου μήκους διακλαδιζόμενων πολυμερών που εμποδίζουν την τακτική διαμόρφωση της αλυσίδας
- η τυχαία διαμόρφωση εσωτερικών ομάδων ιδιαίτερα μεγάλου μοριακού βάρους που διατηρούν τις αλυσίδες διαχωρισμένες
- ουσίες που τείνουν να διαχωρίζουν τις αλυσίδες

Συμπολυμερισμός (copolymerization)

Τα μονομερή μπορεί να είναι ίδια οπότε το πολυμερές λέγεται **ομοιοπολυμερές (homopolymer)**, αλλά μπορεί να είναι και διαφορετικές χημικές δομικές μονάδες οπότε λέγονται **συμπολυμερή (copolymers)**. Ο συμπολυμερισμός δίνει μόρια με βελτιωμένες ιδιότητες και είναι πολύ συνηθισμένη διαδικασία στην βιομηχανία των πολυμερών. Οι τύποι των συμπολυμερών είναι:

α. **Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating)**. Οι δομικές μονάδες διατάσσονται η μια μετά την άλλη με σταθερό τρόπο κατά το πρότυπο



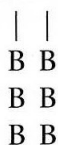
β. **Τυχαία συμπολυμερή (random)**. Δεν υπάρχει καμία συγκεκριμένη τάξη στην διαμόρφωση της αλυσίδας από τα διαφορετικά μονομερή. Το πρότυπο είναι



γ. **Κατά συστάδες συμπολυμερή (block)**. Τα δομικά μόρια διατάσσονται στη σειρά σε μακριές αλυσίδες με όμοιο τρόπο, κατά το παρακάτω πρότυπο



δ. **Εμβολιασμένα ή διακλαδιζόμενα συμπολυμερή (graft ή branched)**. Ομάδες από το ένα μονομερές συνδέονται στην αλυσίδα του άλλου μονομερούς με πολλούς συνδυασμούς δίνοντας έτσι την δυνατότητα δημιουργίας τεράστιου αριθμού μορίων με διαφορετικές ιδιότητες



Μηχανισμοί πολυμερισμού

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι δύο κατηγοριών.

Οι **αλυσιδωτές αντιδράσεις (chain reactions)** ή **αθροιστικού τύπου πολυμερισμός (addition polymerization)** και

Οι **σταδιακές αντιδράσεις (step growth polymerization)** ή **συμπύκνωσης (condensation polymerization)**

Αθροιστικός Πολυμερισμός

Η αντίδραση αυτού του τύπου είναι αντίδραση προσθήκης δηλαδή δεν χάνεται κάποιο μόριο στην πορεία δηλαδή **δεν σχηματίζονται παραπροϊόντα**. Γίνεται με την προσθήκη μορίου μονομερούς στο τέλος της αλυσίδας κάθε φορά οπότε ταχύτατα δημιουργείται η αλυσίδα του πολυμερούς γι αυτό και λέγεται και **αλυσιδωτή αντίδραση (chain reaction)**. Μπορούν να προκύψουν έτσι τεράστια μόρια αφού όσο υπάρχει μονομερές η αντίδραση προχωράει. Ο σχηματισμός της αλυσίδας γίνεται άμεσα και έτσι το μοριακό βάρος αλλάζει ελάχιστα μέχρι το τέλος. Το μονομερές ελαττώνεται σταδιακά. Τα μονομερή επαναλαμβάνονται συνεχώς κι έτσι δεν αλλάζει καθόλου η σύσταση παρά μόνο το μέγεθος της αλυσίδας.

Ο τύπος αυτός χαρακτηρίζεται από τρία διακριτά στάδια.

α. Επαγωγή (induction) που διακρίνεται στην **ενεργοποίηση (activation)** και την **έναρξη (initiation)**. Για να ξεκινήσει η διαδικασία είναι αναγκαία η ύπαρξη μιας ενεργής ομάδας που λέγεται **ελεύθερη ρίζα**, η οποία έχει ελεύθερα ηλεκτρόνια κι έτσι μπορεί να συνδεθεί με ένα μόριο μονομερούς δίνοντας μια ένωση η οποία έχει κι αυτή ελεύθερα ηλεκτρόνια. Έτσι αρχίζουν και προστίθενται τα μονομερή αλυσιδωτά μεγαλώνοντας την αλυσίδα. Την ρίζα αυτή την διαθέτει κάποια ουσία η οποία ενεργοποιείται (παρέχει ενώσεις με ελεύθερα ηλεκτρόνια) με διάφορους τρόπους. Συνήθως είναι κάποιο οργανικό υπεροξείδιο το οποίο λέγεται **παράγοντας έναρξης πολυμερισμού (initiator)**. Το μονομερές που ενεργοποιήθηκε λέγεται **δραστηκοποιημένο μονομερές**. Η ενεργοποίηση του παράγοντα έναρξης γίνεται χημικά (χημικός πολυμερισμός), με θέρμανση, με ειδικό φως (φωτοπολυμερισμός).

β. Διάδοση (propagation). Στο στάδιο αυτό μεγαλώνει η αλυσίδα με την πρόσθεση μονομερών στο τέλος της αλυσίδας. Είναι απαραίτητη η παρουσία καταλύτη (δίνει την ενέργεια)

γ. Ολοκλήρωση (termination). Στο στάδιο αυτό μια ελεύθερη ρίζα αντιδρά με ένα δραστικό μονομερές και κλείνει ο διπλός δεσμός και ολοκληρώνεται η αντίδραση. Αυτό μπορεί να γίνει και από άλλες ενώσεις που έχουν κάποιο ενεργή ένωση και αντιδρά με το ενεργό μονομερές (ουσίες που είναι μέσα στη μάζα του πολυμερούς κλπ).

Η πρόοδος της αντίδρασης αυτής μπορεί να επηρεαστεί από ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν είτε με τον παράγοντα ενεργοποίησης είτε με κάποιο ενεργό μονομερές στη διάρκεια της αντίδρασης και να την εμποδίσουν. Αυτές οι ουσίες λέγονται **αναστολείς πολυμερισμού** και χρησιμοποιούνται για να ρυθμίζουν τον πολυμερισμό κατά την αποθήκευση των πολυμερών.

Πολυμερισμός συμπύκνωσης

Αυτή η αντίδραση είναι συμπύκνωσης δηλαδή **σχηματίζονται παραπροϊόντα** όπως νερό, αμμωνία, αλκοόλη. Το χαρακτηριστικό εδώ είναι η ικανότητα των μονομερών να αντιδρούν εξαρχής μεταξύ τους, να σχηματίζουν νέες ενώσεις οι οποίες με τη σειρά τους ενώνονται και δημιουργούν το μακρομόριο. Κατά την πρόοδο της αντίδρασης τα μονομερή ταυτόχρονα αντιδρούν και μεταξύ τους. Το μοριακό βάρος μπορεί θεωρητικά να γίνει μεγάλο αλλά επειδή οι ενώσεις αυτές είναι πολύπλοκες δεν εξελίσσεται η αντίδραση πολύ γρήγορα και δεν δημιουργούνται πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη. Είναι αλυσίδες δυσκίνητες και τελειώνει πολυμερισμός πολύ νωρίτερα από τον θεωρητικά αναμενόμενο.

Είναι ο τύπος πολυμερισμού με τον οποίο παράγονται στους ιστούς πρωτεΐνες, δεσοξυριβονουκλεϊκά οξέα και ριβονουκλεϊκά οξέα, υδατάνθρακες.

Ιδιότητες Πολυμερών

Στην Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία χρησιμοποιούνται πολυμερή υλικά σε πολύ μεγάλη έκταση και για διαφορετικούς σκοπούς.

Εμφρακτικά υλικά («λευκά σφραγίσματα», composites) και υλικά για προληπτική Οδοντιατρική (προληπτικά σφραγίσματα, sealants) όπως και επικαλυπτικά των οδοντικών ιστών υλικά (bases, liners) αποτελούν βασικά υλικά στην καθημερινή κλινική πρακτική.

Αποτυπωτικά υλικά (λήψη αποτυπωμάτων) είναι αναπόσπαστα τμήματα της Προσθητικής για την δημιουργία κατασκευών που υποκαθιστούν χαμένους οδοντικούς ιστούς.

Κονίες (cements) που χρησιμοποιούνται για την συγκόλληση των προσθετικών κατασκευών.

Πολλά εργαλεία και υλικά καθημερινής χρήσης και στο οδοντοτεχνικό εργαστήριο είναι από πολυμερή.

Το βασικό υλικό κατασκευής βάσης και τεχνητών δοντιών των οδοντοστοιχιών είναι πολυμερές (μεθακρυλικό-μεθύλιο, θα περιγραφεί στο επόμενο κεφάλαιο αναλυτικά). Είναι ένα υλικό με το οποίο ο οδοντικός τεχνολόγος είναι σε καθημερινή επαφή. Οι ιδιότητες λοιπόν αυτών των υλικών πρέπει να καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα.

Θα πρέπει οι τεχνικές χειρισμού τους (handling) να είναι όσο γίνεται πιο απλές. Το κόστος αγοράς και χρήσης τους να είναι όσο είναι δυνατό πιο προσιτό. Κάποια από αυτά να ικανοποιούν αισθητικά κριτήρια. Να είναι βιοσυμβατά δηλαδή να μην διαλύονται από τα στοματικά υγρά απελευθερώνοντας ιόντα που μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς αντιδράσεις στον οργανισμό.

Οι φυσικές ιδιότητες τους πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να αντέχουν στις καταπονήσεις από τη μάσηση, στην αποτριβή από την λειτουργία στο στοματογναθικό σύστημα. Δεν πρέπει να μεταβάλλονται οι ιδιότητες αυτές με τις

μεταβολές της θερμοκρασίας που εμφανίζονται στο στόμα. Γενικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο πιο μαλακό και αδύναμο είναι ένα πολυμερές, κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη στην επιλογή του υλικού ανάλογα με την χρήση του. Πρέπει να σημειωθεί ότι ένα πολυμερές αποκτά την βέλτιστη μηχανική αντοχή όταν ο βαθμός πολυμερισμού του είναι πολύ υψηλός. Μετά από αυτό όσο και να συνεχίζεται ο πολυμερισμός δεν βελτιώνονται ιδιαίτερα οι μηχανικές ιδιότητες. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας, η σύνθεση, η δομή και το μοριακό βάρος του πολυμερούς είναι τα βασικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες (μεταβολή σχήματος, ρευστότητα κλπ).

Η απόδοση σχήματος σε ένα πολυμερές μπορεί να αποδοθεί με πολλούς τρόπους. Μια δυνατότητα είναι με θέρμανση να μαλακώνει το υλικό, να παίρνει το επιθυμητό σχήμα και να σκληραίνει διατηρώντας το. Αν επαναθερμανθεί μαλακώνει πάλι και μπορεί να πάρει άλλο σχήμα. Αυτό μπορεί να επαναλαμβάνεται σε πολλούς κύκλους. Αυτά λέγονται **θερμοπλαστικά πολυμερή (thermoplastic polymers)** και η δομή τους είναι από γραμμικά ή διακλαδιζόμενα πολυμερή.

Υπάρχει και η δυνατότητα να διατηρήσουν μόνιμα το σχήμα που πήραν μετά την θέρμανση με μόνιμη χημική μεταβολή στη δομή τους, ανεξάρτητα από επαναθερμάνσεις. Αυτά λέγονται **θερμοπολυμεριζόμενα πολυμερή (thermosetting polymers)** και αποτελούνται κυρίως από διασταυρούμενες αλυσίδες.

Μια πολύ σημαντική ιδιότητα των πολυμερών είναι αργή η διάλυσή τους σε διάφορα υγρά και αυτό επηρεάζεται κυρίως από τον λόγο μέσου μοριακού βάρους με μέσο μοριακό αριθμό (M_w / M_n), από την ύπαρξη διασταυρούμενων αλυσίδων, την πιθανή κρυσταλλική δομή και τον τρόπο διακλάδωσης των αλυσίδων. Σε γενικές γραμμές όσο μακρύτερη είναι η αλυσίδα τόσο πιο δύσκολα διαλύεται το πολυμερές. Τα πολυμερή που έχουν αλυσίδες με υψηλό ποσοστό διασταυρούμενων κλάδων (highly cross-linked) δεν διαλύονται. Η διασταύρωση των αλυσίδων εμποδίζει την αποδόμησή τους και την διάλυσή τους.

Τα σύγχρονα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην Οδοντιατρική σήμερα πληρούν πολλές από τις αναγκαίες ιδιότητες. Η χρήση τους συνεχώς αυξάνεται και δεν είναι υπερβολή να υποστηριχθεί ότι έχει αρχίσει η εποχή των πολυμερών σε συνδυασμό και με τις νέες τεχνολογίες που εμφανίζονται (CAD-CAM, 3D printing...). Όμως κανένα δεν είναι ιδανικό και η επιτυχής χρήση του εξαρτάται από την σωστή μεταχείριση του και τις ιδανικές συνθήκες που απαιτεί.

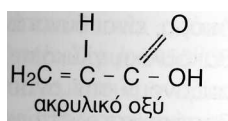
14. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Μια κατηγορία υλικών που χρησιμοποιείται σε μεγάλη έκταση στην Οδοντιατρική και Οδοντική Τεχνολογία είναι οι **συνθετικές ρητίνες**. Τα υλικά αυτά ανήκουν στα **πλαστικά υλικά**. Τα υλικά αυτά είναι οργανικά και ανόργανα μόρια που παίρνουν το σχήμα που τους αποδίδεται σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες από αυτή της εξάτμισης του νερού και υπό συγκεκριμένη πίεση. Το σχήμα αυτό δεν αλλάζει σε κανονικές συνθήκες (περιβάλλοντος). Υπάρχουν οι ζωϊκές ρητίνες (παράγωγα ζωϊκών πρωτεϊνών) και οι συνθετικές που χρησιμοποιούνται στην Οδοντιατρική.

Οι συνθετικές ρητίνες πρέπει να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν στην Οδοντιατρική. Ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, διαφάνεια ή ημιδιαφάνεια για αισθητικά αποτελέσματα, ατοξικότητα, μη ερεθιστικότητα των στοματικών ιστών, σταθερότητα χρώματος, ευκολία χειρισμών είναι μερικές από τις απαραίτητες ιδιότητες για οδοντιατρική χρήση. Κανένα υλικό δεν πληρεί το σύνολο των ιδιοτήτων γι αυτό υπάρχει στο εμπόριο μια πολύ μεγάλη ποικιλία ρητινών.

Οι ρητίνες αυτές είναι κυρίως παράγωγα του ακρυλικού οξέος.

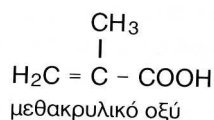
Το ακρυλικό οξύ είναι ένα ακόρεστο οξύ που προέρχεται από την οργανική ένωση προπυλένιο. Ένα υδρογόνο της μεθυλικής ομάδας αντικαθίσταται από ένα καρβοξύλιο και δημιουργείται το ακρυλικό οξύ



(συντακτικός τύπος)

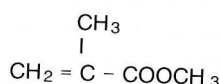
Το οξύ αυτό έχει δύο διπλούς δεσμούς, έναν της καρβοξυλικής ομάδας και έναν στην κύρια αλυσίδα. Η καρβοξυλική ομάδα είναι η όξινη ομάδα της ένωσης.

Το υδρογόνο του μεσαίου άνθρακα μπορεί να αντικατασταθεί από μια μεθυλική ομάδα (μεθυλίωση) και να προκύψει το μεθακρυλικό οξύ



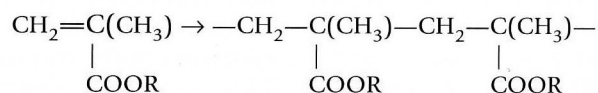
Η καρβοξυλική ομάδα έχει έντονη πολικότητα και έχει έντονη τάση να δεσμεύει μόρια νερού. Το νερό αυτό σε πολυμερή αυτής της ένωσης παρεμβάλλεται ανάμεσα στις αλυσίδες και τις αποσυνδέει. Έτσι επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού και έτσι εξηγείται ένα από τα μεγάλα μειονεκτήματα αυτών των υλικών που είναι η επιδείνωση των αντοχών τους παρουσία νερού. Γι αυτό δεν χρησιμοποιούνται το στόμα.

Τα δύο αυτά οξέα πολυμερίζονται με τον αθροιστικό πολυμερισμό. Το μεθακρυλικό μεθύλιο είναι πιο δύσκολο να πολυμεριστεί.



Μεθακρυλικό μεθύλιο

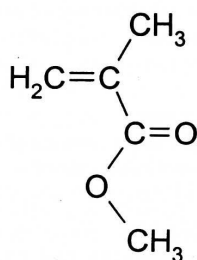
Μια σημαντική ιδιότητα τους είναι η ικανότητα της καρβοξυλομάδας να δεχθούν εστερικές ομάδες (R) και να δώσουν εστέρες (μεθυλακρυλικοί και μεθυλ-μεθακρυλικοί εστέρες). Η ομάδα R μπορεί να είναι οποιαδήποτε οργανική ή ανόργανη ένωση οπότε προκύπτει η δυνατότητα δημιουργίας πολλών διαφορετικών ενώσεων.



Το μεγάλο ενδιαφέρον για την Οδοντιατρική προκύπτει από το γεγονός ότι αυτοί οι εστέρες έχουν πολύ καλές φυσικές ιδιότητες για οδοντιατρική χρήση. Η πιο σημαντική από αυτές τις ενώσεις είναι το μεθακρυλικό μεθύλιο

Μεθακρυλικό Μεθύλιο

Το μεθακρυλικό μεθύλιο είναι ένα από πιο διαδομένα υλικά στην Οδοντιατρική. Είναι το βασικό υλικό κατασκευής οδοντοστοιχιών, μεταβατικών γεφυρών και πολλών άλλων κατασκευών. Το μόριο του πολυμερούς του είναι αυτό.



Μεθυλ μεθακρυλικό μεθύλιο

Κυκλοφορεί σε υγρή μορφή μονομερές και σκόνη πολυμερές. Αναμιγνύονται τα δύο υλικά, δημιουργείται μια ζύμη, μορφοποιείται με διάφορες τεχνικές στο επιθυμητό σχήμα και πολυμερίζεται.

Ο πολυμερισμός μπορεί να ξεκινήσει με πολλούς τρόπους (φως, θερμότητα, υπεριώδη ακτινοβολία) αλλά συνήθως ξεκινάει με τη χρήση χημικού παράγοντα που δρα σαν παράγοντας έναρξης (υπεροξειδίου του βενζολίου). Υπενθυμίζεται ότι ο πολυμερισμός είναι αθροιστικού τύπου. Η παραγωγή των ελευθέρων ριζών γίνεται με θέρμανση στους 60-65°C.

Μια πολύ σημαντική ιδιότητα του υλικού είναι μια ογκομετρική συστολή που εμφανίζεται με τον πολυμερισμό. Αυτό οδηγεί σε μεταβολή των διαστάσεων. Επηρεάζεται από την ποιότητα του πολυμερισμού, πόσο πλήρης είναι, δηλαδή από τον βαθμό πολυμερισμού (το ποσοστό των μονομερών που πολυμερίζονται). Αυτό

εξαρτάται από την θερμοκρασία, τον τύπο του παράγοντα έναρξης του πολυμερισμού και τις συνθήκες (πίεση, υγρασία, θερμοκρασία).

Στη μάζα του υλικού προστίθενται πολλές ουσίες (πλαστικοποιητές συμπολυμερή, οργανικοί εστέρες), κά) για να βελτιωθούν οι ιδιότητες του.

Το μονομερές μεθακρυλικό μεθύλιο είναι υγρό διαυγές, με σημείο βρασμού 100.8° C, με έντονη οσμή, εύφλεκτο και πολύ ερεθιστικό για τους βλεννογόνους.

Το πολυμερές μεθακρυλικό μεθύλιο είναι σκόνη άοσμη, σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου και διαφανής. Μπορούν να προστεθούν χρωστικές για να πάρει το επιθυμητό χρώμα.

Μετά τον πολυμερισμό προκύπτει ένα πολύ σταθερό υλικό, με πολύ καλή αντοχή για την κλινική πράξη, μικρή διαλυτότητα στους ιστούς.

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι όταν υπάρχει πρόβλημα ερεθισμού των ιστών ή αλλεργικών αντιδράσεων, υπεύθυνο είναι το μονομερές. Αν δεν έχει γίνει σωστός πολυμερισμός του υλικού παραμένουν μόρια μονομερούς που δεν έχουν συνδεθεί στην αλυσίδα. Αυτό λέγεται **υπολειπόμενο μονομερές** και μπορεί να επηρεάσει τους ιστούς αλλά και τις ιδιότητες του υλικού. Εξαρτάται από την σωστή κατεργασία του υλικού. Αν δεν έχει θερμανθεί με το σωστό τρόπο και στον σωστό χρόνο (όπτηση) δημιουργεί πολλά προβλήματα. Η οδοντοστοιχία μπορεί να αλλάξει διαστάσεις μέσα στο στόμα (στρέβλωση), να χαθεί η σωστή επαφή με το βλεννογόνο. Μπορεί να ερεθίσει το βλεννογόνο ή να προκαλέσει αλλεργικές αντιδράσεις. Το κλινικά αποδεκτό όριο για υπολειπόμενο μονομερές είναι 0.2%-0.5%

Μια σημαντική εξέλιξη των υλικών αυτών είναι και οι **ψυχρά πολυμεριζόμενες ρητίνες** οι οποίες δεν χρειάζονται θερμότητα, πολυμερίζονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται από ένα χημικό παράγοντα (καταλύτης), ενώ όλη η αντίδραση επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Σε υψηλή θερμοκρασία επιταχύνεται ο πολυμερισμός σε χαμηλή επιβραδύνεται.

Ο πολυμερισμός δεν είναι τόσο πλήρης όπως στις **θερμά πολυμεριζόμενες ρητίνες**. Το υπολειπόμενο μονομερές είναι πιο πολύ ενώ η ογκομετρική συστολή μεγαλύτερη. Εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό αλλά περίπου ίδια απορροφητικότητα του νερού. Είναι όμως πολύ πρακτικές στην εφαρμογή τους εξαιτίας της ευκολίας χειρισμών τους για αυτό είναι πολύ εκτεταμένη η χρήση τους. Επίσης δεν έχουν τόσο σταθερό χρώμα γι αυτό δεν είναι για μακροχρόνιες εργασίες.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία συνθετικών ρητινών και για άλλες πιο εξειδικευμένες χρήσεις στην Οδοντιατρική και στην Οδοντική Τεχνολογία. Είναι μια κατηγορία υλικών που πρέπει οδοντίατροι και οδοντικοί τεχνολόγοι να είναι εξοικειωμένοι με την χημεία και τις ιδιότητές τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Καφούσιας Ν, Μπαλτζάκη Γ, Σταθόπουλος Α : **Οδοντιατρικά Βιοϋλικά**. 1^η Έκδοση. Εκδόσεις Ακίδα Αθήνα 1994

Σταθόπουλος Α: **Οδοντιατρικά Υλικά (Αριστοτέλους Αδάμ)** 1^η Έκδοση, Επιστημονικές Εκδόσεις Γ Παρισιάνος Αθήνα 1988

Tro NJ: **Αρχές Χημείας Μοριακή Προσέγγιση** (απόδοση Παπαβασιλείου Α) 1^η Έκδοση Εκδόσεις Πασχαλίδης-Broken Hill Pub Αθήνα 2012

Πνευματικάκης Γ, Μητσοπούλου Χ, Μεθενίτης Κ: **Βασικές Αρχές Ανόργανης Χημείας** 1^η Έκδοση Εκδόσεις Αθ Σταμούλης Αθήνα 2006

Taylor GA: **Οργανική Χημεία για ιατρικές και Βιολογικές Επιστήμες**(απόδοση Χ Κουτσογεωργόπουλος) 2^η Έκδοση Ιατρικές Εκδόσεις Λίτσας Αθήνα 2008

Anusavice KJ: **Philips' Science of Dental Materials** 11th Ed Saunders StLouis 2003

Phillips RW: **Science of Dental Materials** 9th Ed WB Saunders C Philadelphia 1991

Craig RG: **Restorative Dental Materials** 8th Ed The CV Mosby C St Louis 1989

O' Brien WJ: **Dental Materials and Their Selection** 4th Ed Quintessence B Illinois 2008 New York 1989

Mortimer CE: **Chemistry** 5th Ed Wadsworth Pub C Belmont California 1983