1 Εισαγωγή στους δεσμούς, τη δομή και τις σχέσεις δομής-ιδιοτήτων

Ο στόχος αυτού του βιβλίου είναι να διερευνήσει με ποιον τρόπο η γνώση σχετικά με τους δεσμούς, την κρυσταλλική δομή και των σχέσεων μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επιστήμη των υλικών και την επιστήμη του μηχανικού για τον σχεδιασμό και τη χρήση υλικών των οποίων οι ιδιότητες αντιστοιχούν σε αυτές που απαιτεί μια ορισμένη εφαρμογή. Αυτό το πεδίο αναφέρεται μερικές φορές ως *κρυσταλλοχημεία*. Οι κρύσταλλοι είναι ομάδες ατόμων οι οποίες επαναλαμβάνονται περιοδικά στον χώρο. Η γνώση του τρόπου με τον οποίο τα άτομα είναι διευθετημένα στον χώρο και της ισχύος των δεσμών που τα συγκρατούν παρέχει ακολούθως μια άμεση εικόνα για ιδιότητες τόσο αποκλίνουσες όσο ο δείκτης διάθλασης, ο σχισμός, η θερμική αγωγιμότητα, η ιοντική αγωγιμότητα και πολλές άλλες.

Για πολλά προβλήματα που απασχολούν τη μηχανική των υλικών, είναι χρήσιμο να αναρωτηθείτε τα εξής:

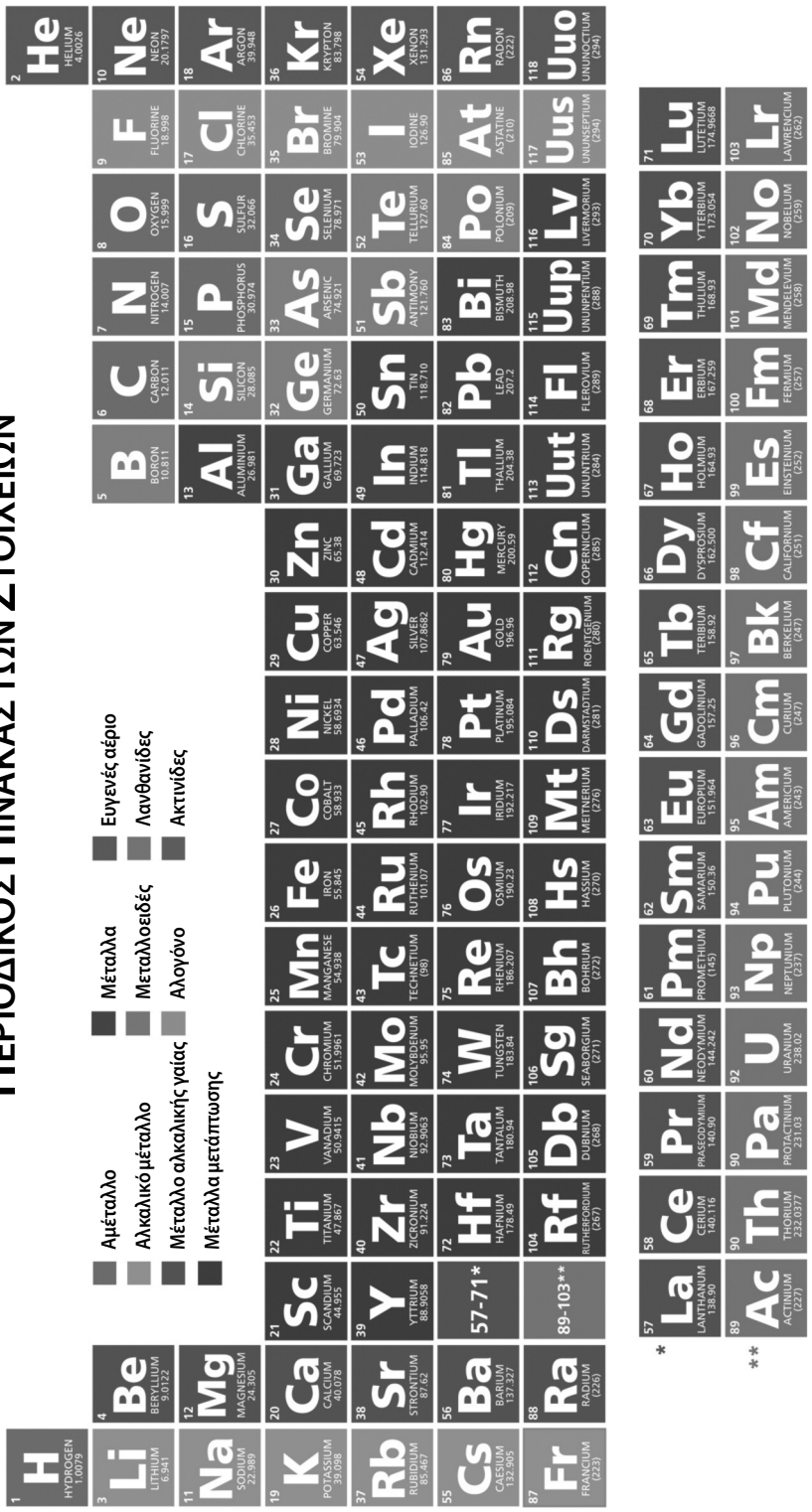
- Ποια άτομα εμπλέκονται και πώς είναι διευθετημένα;
- Πώς οδηγεί αυτή η διευθέτηση σε ορισμένους μηχανισμούς κίνησης ηλεκτρονίων και ατόμων;
- Πώς αυτοί οι μηχανισμοί προκαλούν τις παρατηρούμενες ιδιότητες;
- Πώς αναπαριστώνται αυτές οι ιδιότητες με τη μορφή εξίσωσης;
- Πώς η συμμετρία τροποποιεί τους συντελεστές που εμφανίζονται σε αυτές τις εξισώσεις;
- Τι ελέγχει το μέτρο των συντελεστών; Υπάρχουν χρήσιμες τάσεις και «Εμπειρικοί Κανόνες»;
- Με βάση αυτές τις σχέσεις δομής-ιδιοτήτων, πότε είναι πιθανότερο να προκύψουν εξαιρετικά μοναδικές ιδιότητες;
- Ποιες είναι οι σημαντικές εφαρμογές; Πώς μπορούν οι μηχανικοί να χρησιμοποιήσουν αυτές τις ιδέες;

Σε αυτό το βιβλίο, περιγράφονται σχέσεις μεταξύ των κρυσταλλικών δομών και των φυσικών ιδιοτήτων, δίνοντας έμφαση στην εφαρμογή των σχέσεων ανάμεσα στη δομή και τις ιδιότητες σε προβλήματα επιστήμης μηχανικού. Αντιμέτωπος με την αποστολή εύρεσης νέων υλικών με χρήσιμες ιδιότητες, ο αναγνώστης αυτού του βιβλίου θα πρέπει να μπορεί να χρησιμοποιεί τις ατομικές/ιοντικές ακτίνες, τα κρυσταλλικά πεδία, τη διευθέτηση των δεσμών, την κατανόηση του είδους του δεσμού και τα επιχειρήματα συμμετρίας ως κριτήρια για τη διαδικασία επιλογής υλικών.

Αυτό το πεδίο συγκεντρώνει ένα μεγάλο πλήθος πληροφοριών, ώστε να είναι δυνατή η ταυτοποίηση των τάσεων. Παρέχει οδηγίες που αφορούν:

- ποια υλικά μπορεί να έχουν ενδιαφέρουσες και χρήσιμες ιδιότητες
- προβλέψεις για τη δομή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της σύστασης
- τα όρια της κρυσταλλικής διαλυτότητας και
- τη φύση και την κινητική των αντιδράσεων στερεάς κατάστασης.

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική



Σχήμα 1.1 Περιοδικός πίνακας των στοιχείων.

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

Η απόκτηση γνώσεων κρυσταλλοχημείας και κρυσταλλοφυσικής είναι ένας εξαιρετικός τρόπος κατανόησης των σχέσεων μεταξύ δομής και ιδιοτήτων που στηρίζουν τα θεμέλια της επιστήμης των υλικών και της επιστήμης του μηχανικού. Ενώ ο *κρυσταλλοφυσική* καθορίζει ποιοι συντελεστές ιδιοτήτων είναι μηδενικοί με βάση επιχειρήματα από τη συμμετρία, η *κρυσταλλοχημεία* καθοδηγεί σχετικά με το ποιοι συντελεστές ιδιοτήτων πρέπει να είναι μεγάλοι ή μικροί.

Και τα δύο αυτά πεδία απαιτούν φυσικά μια βαθιά κατανόηση των κρυσταλλικών δομών. Τα τριδιάστατα μοντέλα και η οπτικοποίηση με τη χρήση υπολογιστή είναι αμφότερα πολύ χρήσιμα εργαλεία για την κατανόησή τους. Αυτό το βιβλίο περιλαμβάνει εκτενή εικονογράφηση ώστε να διευκολύνεται η κατανόηση της τριδιάστατης φύσης των δομών· συνιστάται με θέρμη ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης να αναζητήσει ένα σετ μοντελισμού ή ένα από τα πολλά προγράμματα που επιτρέπουν τη σχεδίαση κρυσταλλικών δομών και την περιστροφή τους σε διάφορους προσανατολισμούς.

Το άλλο κομμάτι της κρυσταλλοχημείας είναι η *χημεία*. Αυτό το εγχειρίδιο προϋποθέτει τη γνώση του περιοδικού πίνακα. Υπάρχει μια πολύ καλή πιθανότητα κάθε υλικό που θα δημιουργήσετε ή θα χρησιμοποιήσετε κατά τη διάρκεια της καριέρας σας να αποτελείται από στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Επομένως, επιβάλλεται κάθε σπουδαστής σε αυτό το πεδίο να κατανοεί πλήρως τον περιοδικό πίνακα, συμπεριλαμβανομένης μιας πρακτικής γνώσης των συντομογραφιών για τα διάφορα στοιχεία, τη θέση των διαφορετικών στοιχείων στον πίνακα, την ηλεκτρονική τους διαμόρφωση και τις συνήθεις καταστάσεις οξείδωσής τους. Ο περιοδικός πίνακας απεικονίζεται στο Σχήμα 1.1 που βρίσκεται στη σελίδα 20.

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

2 Πρώτες ύλες

Τα κοινά τεχνολογικά υλικά κατασκευάζονται από κοινά ορυκτά, τα οποία προέρχονται κυρίως από κοινά πετρώματα. Αυτό είναι ιδιαίτερα παρηγορητικό για τους επιστήμονες των υλικών, για τον λόγο ότι δεν πρόκειται ποτέ να υπάρξει έλλειψη αυτών.

2.1 Αφθονία στοιχείων

Ο ηπειρωτικός φλοιός έχει πάχος ίσο περίπου με 30 km και αποτελείται κυρίως από πυριτικά άλατα. Η εκτιμώμενη αφθονία των κυριότερων στοιχείων στον ηπειρωτικό φλοιό δίνεται στον Πίνακα 2.1. Επτά από τα οκτώ κοινά στοιχεία είναι κατιόντα. Το οξυγόνο είναι το *μόνο* κοινό στοιχείο το οποίο είναι ανιόν. Ως εκ τούτου, τα περισσότερα ορυκτά (και τα περισσότερα κεραμικά) είναι οξείδια.

2.2 Κοινά ορυκτά

Τα ορυκτά με τη μεγαλύτερη αφθονία –από τα χιλιάδες διαφορετικά ορυκτά που απαντούν στον φλοιό της Γης– παρατίθενται στον Πίνακα 2.2. Η Γη αποτελείται από τρία κύρια μέρη: (1) έναν κεντρικό *πυρήνα* σιδήρου-νικελίου, (2) έναν ενδιάμεσο *μανδύα* οξειδίων αποτελούμενο από πυκνά πυριτικά άλατα σιδήρου και μαγνησίου και (3) έναν λεπτό εξωτερικό *φλοιό* εμπλουτισμένο με αργιλοπυριτικά άλατα, αλκαλικά στοιχεία και ασβέστιο. Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κεραμικών και μετάλλων προέρχονται από αυτό τον εξωτερικό φλοιό.

Πίνακας 2.1 Κύρια χημικά στοιχεία στον φλοιό της Γης και η αφθονία τους

Στοιχείο	Βάρος %	Ατομικό %	Ατομικός #	Ατομικό βάρος (amu)	Σθένος
Οξυγόνο (O)	46,6	62,6	8	16,00	–2
Πυρίτιο (Si)	27,7	21,2	14	28,09	+4
Αλουμίνιο (Al)	8,1	6,5	13	26,98	+3
Σίδηρος (Fe)	5,0	1,9	26	55,85	+2, +3
Ασβέστιο (Ca)	3,6	1,9	20	40,08	+2
Νάτριο (Na)	2,8	2,6	11	22,99	+1
Κάλιο (K)	2,6	1,4	19	39,10	+1
Μαγνήσιο (Mg)	2,1	1,8	12	24,31	+2

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

Πίνακας 2.2 Αφθονία ορυκτών στον ηπειρωτικό φλοιό

Ορυκτό	Αφθονία	
Άστριοι		58%
Ορθόκλαστο	$KAlSi_3O_8$	
Αλβίτης	$NaAlSi_3O_8$	
Ανορθίτης	$CaAl_2Si_2O_8$	
Πυρόξενοι και αμφιβολίτες		13%
Διοψίδιος	$CaMgSi_2O_6$	
Ενστατίτης	$MgSiO_3$	
Τρεμολίτης	$Ca_2Mg_4Si_8O_{22}(OH)_2$	
Χαλαζίας	SiO_2	11%
Μίκες, άργιλοι		10%
Μοσχοβίτης	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	
Καολινίτης	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Ανθρακικά		3%
Ασβεστίτης	$CaCO_3$	
Δολομίτης	$CaMg(CO_3)_2$	
Ολιβίνες		3%
Φορστερίτης	Mg_2SiO_4	
Άλλα ορυκτά		2%

Όπως είναι αναμενόμενο, στη λίστα κυριαρχούν τα πυριτικά άλατα. Σε όλα σχεδόν τα πυριτικά άλατα, το πυρίτιο σχηματίζει δεσμούς με τέσσερα οξυγόνα, με μήκος δεσμού Si–O ίσο με ~1,6 Å. Όπως θα συζητηθεί αργότερα, οι πυριτικές δομές συνήθως ταξινομούνται σύμφωνα με τον τρόπο σύνδεσης των τετραέδρων SiO_4^{4-}. Μεταξύ των κοινών ορυκτών, οι άστριοι και ο χαλαζίας είναι πυριτικά δικτύου στα οποία τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω των οξυγόνων στις κορυφές, ώστε να σχηματιστεί ένα τριδιάστατο δίκτυο. Οι μίκες και οι άργιλοι είναι στρωματικά πυριτικά άλατα με ισχυρούς δεσμούς στις δύο διαστάσεις, ενώ οι πυρόξενοι και οι αμφιβολίτες είναι ινοπυριτικά με συνδέσεις στη μία διάσταση. Τα πυριτικά τετράεδρα στον ολιβίνη είναι μεμονωμένα· δηλαδή, συνδέονται με άλλα ιόντα στη δομή, αντί να σχηματίζουν δεσμούς Si–O–Si. Με τον ίδιο σχεδόν τρόπο, οι ομάδες CO_3^{2-} στα ανθρακικά ορυκτά είναι διακριτές. Αυτές οι δομικές διαφορές έχουν ισχυρή επίδραση στις χημικές και φυσικές ιδιότητες των ορυκτών.

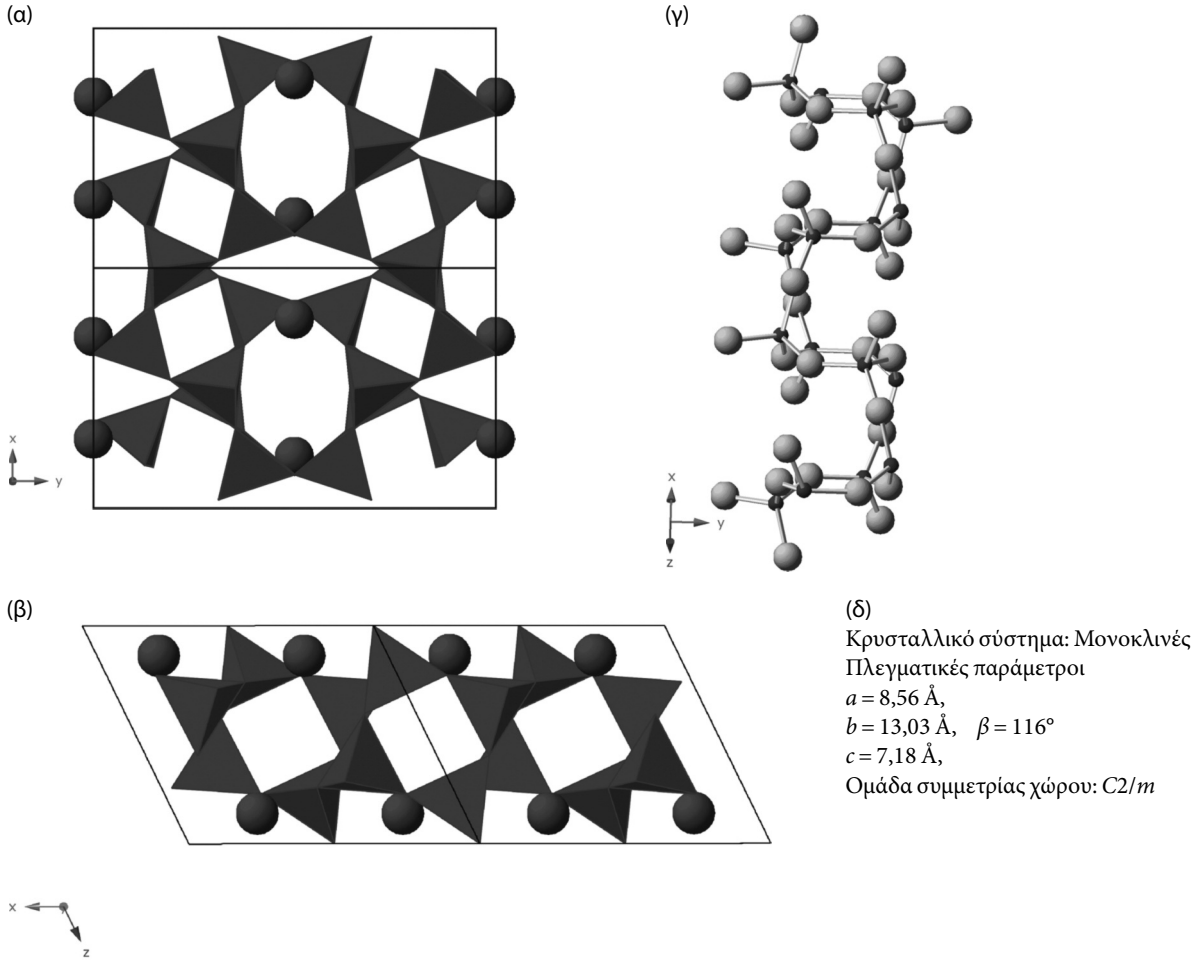
2.3 Άστριοι

Η κρυσταλλική δομή του αστρίου του νατρίου (αλβίτης = $NaAlSi_3O_8$) απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1. Όπως επισημαίνεται στον Πίνακα 2.2, οι άστριοι είναι μακράν η οικογένεια ορυκτών με τη μεγαλύτερη αφθονία στον φλοιό της Γης. Η χημική τους σύσταση δίνεται από $(K_{1-x-y}Na_xCa_y)(Al_{1+y}Si_{3-y})O_8$, όπου τα x και y κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1. Τα ακραία μέλη είναι τα ορυκτά ορθόκλαστο ($KAlSi_3O_8$), αλβίτης ($NaAlSi_3O_8$) και ανορθίτης ($CaAl_2Si_2O_8$). Το ορθόκλαστο υπάρχει επίσης σε ελαφρώς διαφορετικές μορφές υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας γνωστές ως σανιδίνη και μικροκλίνη.

Η κρυσταλλική δομή του αστρίου αποτελείται από τετράεδρα AlO_4^{5-} και SiO_4^{4-} τα οποία ενώνονται μεταξύ τους προκειμένου να σχηματίσουν ένα τριδιάστατο δίκτυο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Η ισορροπία φορτίου διατηρείται λόγω της παρουσίας κατιόντων αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών στις κοιλότητες στον τετραεδρικό σκελετό.

Οι φυσικές ιδιότητες των αστρίων γίνονται εύκολα κατανοητές με βάση την κρυσταλλική δομή. Η υψηλή σκληρότητα (6 στην κλίμακα Mohs) και το υψηλό σημείο τήξης (> 800° C) σχετίζονται με τους ισχυρούς δεσμούς Al–O και Si–O, οι οποίοι διασταυρώνονται σε όλες τις διευθύνσεις. Οι δεσμοί είναι ισχυρότεροι στη διεύθυνση

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική



Σχήμα 2.1 Κρυσταλλική δομή της σανιδίνης, $KAlSi_3O_8$. Τα τετράεδρα (ή άτομα) αλουμινίου και πυριτίου παρουσιάζονται με σκούρο χρώμα, το οξυγόνο με μεγάλες ανοιχτόχρωμες σφαίρες και το K ως μεγάλες σκουρόχρωμες σφαίρες. (α) Προβολή (001), (β) προβολή (010), (γ) ένα τμήμα του αργιλοπυριτικού σκελετού των αστρίων. Τα μεγαλύτερα ιόντα Na, Ca ή K χωράνε σε κοιλότητες στο εσωτερικό του σκελετού. Τα άτομα Si και Al σχηματίζουν δεσμούς με τέσσερα οξυγόνα και κάθε οξυγόνο συνδέεται με δύο Si ή ένα Si και ένα Al. Η σανιδίνη είναι η μορφή υψηλής θερμοκρασίας του $KAlSi_3O_8$ στην οποία το αλουμίνιο και το πυρίτιο έχουν άτακτη διαμόρφωση στις τετραεδρικές θέσεις, με μέσο μήκος δεσμού ίσο με 1,64 Å. Το κάλιο συναρμόζεται με εννέα οξυγόνα σε απόσταση που κυμαίνεται από τα 2,70 έως τα 3,13 Å. Η σανιδίνη είναι η πρότυπη δομή των αστρίων, μια σημαντική οικογένεια ορυκτών που αποτελούν σχεδόν τα 2/3 του εξωτερικού φλοιού της Γης. Οι δομές των περισσότερων από τους υπόλοιπους αστρίους έχουν χαμηλότερη συμμετρία από τη σανιδίνη. Οι παραμορφώσεις μπορούν να εντοπιστούν στη διάταξη Al–Si ή στη μερική κατάρρευση γύρω από το μεγάλο κατιόν, ή και στα δύο.

των τεθλασμένων (ζιγκ ζαγκ) αλυσίδων που φαίνονται στο Σχήμα 2.1. Ο μηχανικός σχισμός λαμβάνει χώρα σε επίπεδα με μικρότερη πυκνότητα δεσμών παράλληλα προς τις αλυσίδες.

Οι άστριοι είναι γενικά ανοιχτόχρωμοι επειδή ο σίδηρος, η πιο κοινή χρωστική ουσία στα ορυκτά, δεν τακτοποιείται ικανοποιητικά στη δομή.

2.4 Κοινά στοιχεία και τα οξείδιά τους

Όταν γίνεται συζήτηση για τα κεραμικά, οι επιστήμονες των υλικών και οι μηχανικοί χρησιμοποιούν αμφότερες τις κοινές ονομασίες και τις ονομασίες των ορυκτών.

Το διοξείδιο του *πυριτίου* (πυριτία) βρίσκεται στη φύση ως ορυκτός χαλαζίας (SiO_2). Μόλις δεύτερο μετά το οξυγόνο σε αφθονία, το πυρίτιο υπάρχει σε πολύ μεγάλο αριθμό ορυκτών. Οι μονοκρύσταλλοι πυριτίου αποτε-

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

λούν τη βάση της συντριπτικής πλειονότητας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Τα υμένια άμορφου SiO_2 είναι απαραίτητα σε αυτή την εφαρμογή, επειδή έχουν εξαιρετικές μονωτικές ιδιότητες και υψηλή αντοχή σε διηλεκτρική κατάρρευση. Το πυριτικό γυαλί (SiO_2), το νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) και το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) είναι σημαντικά βιομηχανικά προϊόντα. Οι οπτικές ίνες με βάση το SiO_2 βρίσκονται στην καρδιά της βιομηχανίας των τηλεπικοινωνιών υψηλής ταχύτητας.

Το *αλουμίνιο* είναι το τρίτο πιο κοινό στοιχείο στον φλοιό της Γης. Το κύριο μετάλλευμα είναι ο βωξίτης, ένα ακατέργαστο μείγμα διασπορίτη (AlOOH) και γκιμπσίτης ($Al(OH)_3$). Το οξείδιο του αργιλίου (αλουμίνα) απαντά στη φύση ως το ορυκτό κορούνδιο (α-Al_2O_3). Το ρουμπίνι και το ζαφείρι αποτελούν ποικιλίες των πολύτιμων λίθων του κορουνδίου, όπου τα χρώματα δημιουργούνται από προσμείξεις μετάλλων μετάπτωσης. Τα κεραμικά αλουμίνας διακρίνονται για την αντοχή τους, τη σκληρότητα και το υψηλό σημείο τήξης. Ο άργιλος πορσελάνης (καολινίτης = $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) χρησιμοποιείται στην κατασκευή λευκών κεραμικών σκευών. Ο κυανίτης (Al_2SiO_5) είναι ένα αλουμινοπυριτικό άλας που χρησιμοποιείται στα πυρίμαχα. Ως μέταλλο, το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρύτατα στις συσκευασίες και σε εφαρμογές όπου το μικρό του βάρος αποτελεί πλεονέκτημα, όπως στην αεροναυτική.

Ο *σίδηρος* είναι το βαρύτερο από τα κοινά στοιχεία. Ο χάλυβας (FeC_x) είναι ένα ισχυρό διμεταλλικό κράμα που σκληραίνει λόγω ενδόθετων ατόμων άνθρακα. Ο αιματίτης (Fe_2O_3) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) είναι ορυκτά μεταλλεύματα που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή χάλυβα. Τα μαγνητικά κεραμικά κατασκευάζονται από φερίτες όπως ο $MnFe_2O_4$ και ο $BaFe_{12}O_{19}$.

Το οξείδιο του *ασβεστίου* (άσβεστος = CaO) λαμβάνεται συνήθως με τη θέρμανση του ασβεστολίθου (ασβεστίτης = $CaCO_3$) ώστε να απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα. Άλλα κοινά ορυκτά του ασβεστίου είναι ο απατίτης ($Ca_5(PO_4)_3OH$), ο δολομίτης ($CaMg(CO_3)_2$, ο γύψος ($CaSO_4 \times 2H_2O$) και ο άστριος ανορθίτης. Η ένυδρη άσβεστος (πορτλαντίτης = $Ca(OH)_2$), ο γύψος και ο άργιλος αποτελούν βασικά συστατικά του τσιμέντου και του σκυροδέματος.

Το *νάτριο* και το οξείδιο του νατρίου (σόδα = Na_2O) εξάγονται συνήθως από το ορυκτό άλας (αλίτης = NaCl). Το ορυκτό τρόνα ($Na_3(CO_3)(HCO_3) \times 2H_2O$ είναι μια ακόμη ορυκτή πηγή για το νάτριο που χρησιμοποιείται στην παρασκευή γυαλιού. Ένα ορυκτό αστρίου που απαντά συνηθέστερα στη φύση είναι ο αλβίτης = $NaAlSi_3O_8$.

Το *κάλιο* εξάγεται από χλωριούχα ορυκτά όπως ο συλβίτης (KCl) και ο καρναλλίτης ($KMgCl_3 \times 6H_2O$). Το οξείδιο ποτάσα (K_2O) είναι ένα σημαντικό συστατικό των γεωργικών λιπασμάτων και ένα μικρής συγκέντρωσης πρόσθετο σε πολλές παρασκευές γυαλιού. Το ορθόκλαστο ($KAlSi_3O_8$) είναι ο άστριος ποτάσας, ενώ ο μοσχοβίτης (KAl_2 $(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ είναι η κοινή μίκα.

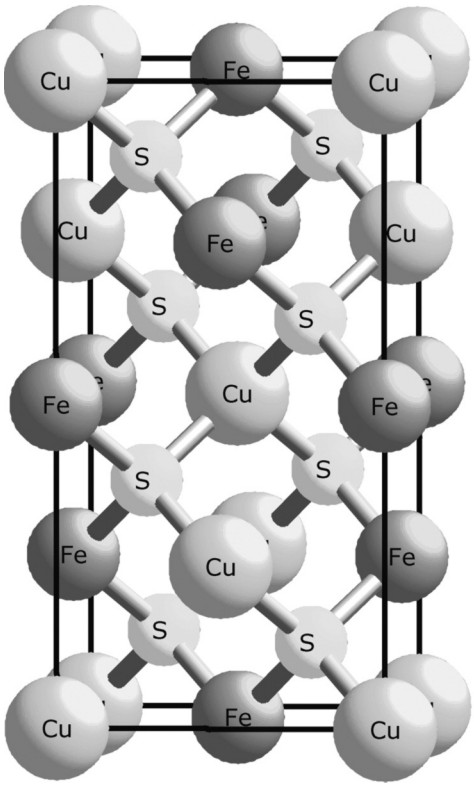
Το οξείδιο του *μαγνησίου* (μαγνησία = MgO) είναι επίσης γνωστό με το ορυκτό όνομα περίκλαστο. Το Mg διεισδύει σε πολλά ορυκτά που σχηματίζουν πετρώματα, όπως ο ολιβίνης (ως επί το πλείστον Mg_2SiO_4) και οι πυρόξενοι όπως ο διοψίδιος ($CaMgSi_2O_6$). Μεγαλύτερης οικονομικής σημασίας είναι τα ανθρακικά άλατα μαγνησίτης ($MgCO_3$) και δολομίτης ($CaMg$ $(CO_3)_2$) που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή πυρίμαχων.

Το *υδρογόνο* έχει εκτενή κατανομή στον φλοιό της Γης, όχι μόνο ως νερό και πάγος (H_2O), αλλά επίσης και ως μερικώς ενυδατωμένα μέταλλα όπως οι μίκες, οι άργιλοι και οι αμφιβολίτες (τρεμολίτης = $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$). Το καθαρό πόσιμο νερό και το άφθονο καύσιμο υδρογόνου αποτελούν σημαντικούς τεχνολογικούς στόχους για τα επόμενα χρόνια.

2.5 Ορυκτά μεταλλεύματα

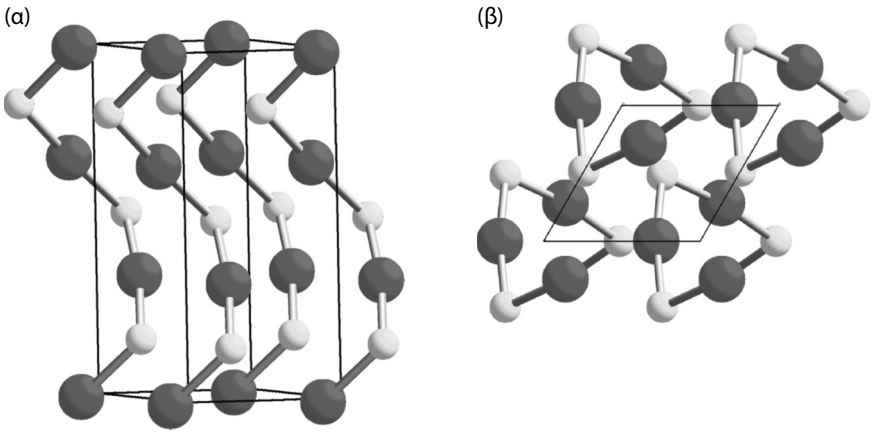
Τα μεταλλικά στοιχεία είναι συνήθως πολύ συγκεκριμένα όσον αφορά το είδος των ορυκτών που σχηματίζουν. Ορισμένα στοιχεία, όπως ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο και ο χρυσός, υφίστανται κυρίως ως *μεταλλικά κράματα*, ενώ άλλα, όπως ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, απαντούν πρωτίστως ως *σουλφίδια*. Όπως είναι αναμενόμενο, με βάση την αφθονία των στοιχείων στον φλοιό της Γης, τα *οξείδια* είναι τα πιο κοινά ορυκτά μεταλλεύματα. Το πυρίτιο, το αλουμίνιο, το μαγνήσιο και ο σίδηρος γενικά ανακτώνται από ενώσεις οξυγόνου. Ένας μικρός αριθμός στοιχείων, όπως τα αδρανή αέρια, δεν σχηματίζουν κανένα ορυκτό. Οι γεωχημικοί ταξινομούν αυτές τις τέσσερις ομάδες ως λιθόφιλα, χαλκόφιλα, σιδηρόφιλα και ατμόφιλα (βλ. Πίνακα 2.3).

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική



Κρυσταλλικό σύστημα: Τετραγωνικό
Πλεγματικές παράμετροι
$a = 5{,}24$ Å
$c = 10{,}30$ Å
Ομάδα συμμετρίας χώρου: $I\bar{4}2d$

Σχήμα 2.2 Μοναδιαία κυψελίδα χαλκοπυρίτη, $CuFeS_2$. Ο σίδηρος και ο χαλκός σχηματίζουν δεσμούς με τέσσερα άτομα θείου σε τετραεδρική διευθέτηση. Κάθε S σχηματίζει δεσμό με δύο Cu και δύο Fe.



Σχήμα 2.3 Κρυσταλλική δομή του κινναβαρίτη, HgS. (α) Αρκετές αλυσίδες ατόμων Hg και S, που περιστρέφονται παράλληλα προς τον *c*. (β) Τέσσερις έλικες κοιτώντας κατά μήκος του άξονα *c*. Κρυσταλλικό σύστημα: το κρυσταλλικό σύστημα είναι τριγωνικό, με πλεγματικές παραμέτρους $a = 4{,}149$ Å, $c = 9{,}495$ Å και ομάδα συμμετρίας χώρου: $P3_121$.

Ο γεωχημικός χαρακτήρας ενός στοιχείου διέπεται από το είδος των χημικών δεσμών που σχηματίζει. Τα *λιθόφιλα* στοιχεία ιοντίζονται εύκολα, ώστε να σχηματίσουν οξείδια ή σταθερά οξυανιόντα όπως τα πυριτικά, τα ανθρακικά, τα θειικά ή τα φωσφορικά άλατα. Ο δεσμός έχει έναν ισχυρό ιοντικό χαρακτήρα. Τα *χαλκόφιλα* στοιχεία ιοντίζονται λιγότερο εύκολα και τείνουν να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με στοιχεία όπως το S, το Se και το Te. Ο χαλκοπυρίτης, ένα σημαντικό μετάλλευμα του χαλκού, είναι ένα τυπικό χαλκόφιλο ορυκτό (βλ. Σχήμα 2.2), όπως είναι και ο κινναβαρίτης, ένα σημαντικό μετάλλευμα του υδραργύρου (Σχήμα 2.3). Τα *σιδηρόφιλα* στοιχεία είναι εκείνα στα οποία οι μεταλλικοί δεσμοί αποτελούν την κανονική συνθήκη.

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

Πίνακας 2.3 Τυπικά ορυκτά μεταλλεύματα

Λιθόφιλα στοιχεία	Σύμβολο	Τυπικό ορυκτό
Αλουμίνιο	Al	Βωξίτης, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$
Βάριο	Ba	Βαρίτης, $BaSO_4$
Βήρυλλος	Be	Βήρυλλος, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
Βόριο	B	Βόρακας, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Ασβέστιο	Ca	Ασβεστίτης, $CaCO_3$
Δημήτριο	Ce	Μοναζίτης, $CePO_4$
Χρώμιο	Cr	Χρωμίτης, $FeCr_2O_4$
Σίδηρος	Fe	Αιματίτης, Fe_2O_3
Λίθιο	Li	Σποδουμένης, $LiAlSi_2O_6$
Μαγνήσιο	Mg	Μαγνησίτης, $MgCO_3$
Μαγγάνιο	Mn	Πυρολουσίτης, MnO_2
Νιόβιο	Nb	Κολοβίτης, $FeNb_2O_6$
Φώσφορος	P	Απατίτης, $Ca_5(PO_4)_3OH$
Κάλιο	K	Συλβίτης, KCl
Πυρίτιο	Si	Χαλαζίας, SiO_2
Νάτριο	Na	Αλίτης, NaCl
Στρόντιο	Sr	Σελεστίτης, $SrSO_4$
Θείο	S	Γύψος, $CaSO_4 \times 2H_2O$
Ταντάλιο	Ta	Τανταλίτης, $FeTa_2O_6$
Κασσίτερος	Sn	Κασσιτερίτης, SnO_2
Τιτάνιο	Ti	Ιλμενίτης, $FeTiO_3$
Βολφράμιο	W	Σεελίτης, $CaWO_4$
Ουράνιο	U	Ουρανινίτης, UO_2
Ζιρκόνιο	Zr	Ζιρκόνιο, $ZrSiO_4$
Χαλκόφιλα στοιχεία	**Σύμβολο**	**Τυπικό μετάλλευμα**
Αντιμόνιο	Sb	Στιμπνίτης, Sb_2S_3
Αρσενικό	As	Αρσενοπυρίτης, FeAsS
Κάδμιο	Cd	Γρηνοκίτης, CdS
Κοβάλτιο	Co	Κοβαλτίτης, CoAsS
Χαλκός	Cu	Χαλκοπυρίτης, $CuFeS_2$
Μόλυβδος	Pb	Γαληνίτης, PbS
Υδράργυρος	Hg	Κινναβαρίτης, HgS
Μολυβδαίνιο	Mo	Μολυβδαινίτης, MoS_2
Νικέλιο	Ni	Πεντλαντίτης, (Ni,Fe)S
Άργυρος	Ag	Αργεντίτης, Ag_2S
Ψευδάργυρος	Zn	Σφαλερίτης, ZnS
Σιδηρόφιλα στοιχεία	**Σύμβολο**	
Χρυσός	Au	
Λευκόχρυσος	Pt	
Παλλάδιο	Pd	
Ατμόφιλα στοιχεία	**Σύμβολο**	
Ήλιο	He	
Νέον	Ne	
Αργό	Ar	
Κρυπτό	Kr	
Ξένο	Xe	
Άζωτο	N_2	

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

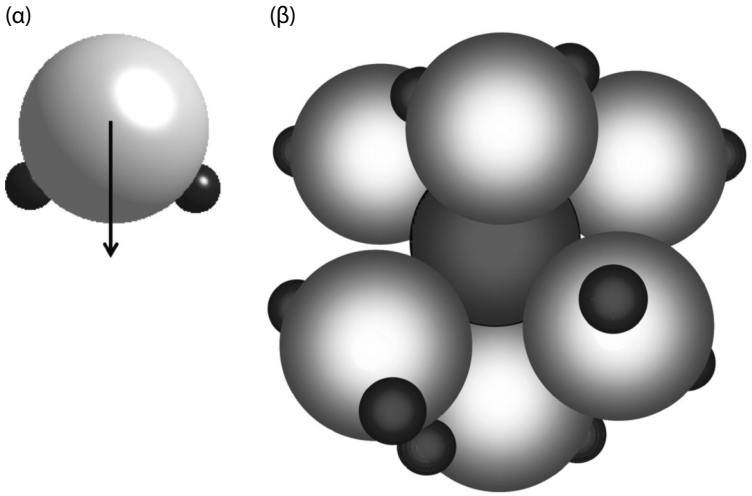
2.6 Οι ωκεανοί

Οι ωκεανοί καλύπτουν περίπου το 70% της επιφάνειας της Γης, $1,5 \times 10^{21}$ λίτρα θαλασσινού νερού. Στον Πίνακα 2.4 φαίνεται η συγκέντρωση οκτώ στοιχείων, το 3,5% των οποίων αποτελείται από διαλυμένες ουσίες. Το νερό αποτελεί έναν εξαιρετικό διαλύτη για πολλές ιοντικές ενώσεις, επειδή η διπολική ροπή του θωρακίζει αποτελεσματικά τα φορτισμένα κατιόντα από τα ανιόντα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4.

Εδώ και αρκετούς αιώνες, οι επιστήμονες και οι μηχανικοί αναζητούν τρόπους αφαίρεσης των αλάτων από το θαλασσινό νερό ώστε να αυξηθεί η διαθεσιμότητα του γλυκού νερού. Οι τρεις βασικές τεχνολογίες αφαλάτωσης είναι η απόσταξη, η ψύξη και η αντίστροφη ώσμωση. Η *απόσταξη* είναι η παλαιότερη και η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εξάτμιση του θαλασσινού νερού και στη συνέχεια τη συμπύκνωση των καθαρών υδρατμών. Προκειμένου να μειωθεί το κόστος, για την εξάτμιση του θαλασσινού νερού σε μεγάλους «ηλιακούς αποστακτήρες» χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία. Οι μέθοδοι *ψύξης* βρίσκονται επίσης σε στάδιο ανάπτυξης για την αφαλάτωση. Όταν το θαλασσινό νερό ψύχεται, ο στερεός πάγος είναι σχεδόν καθαρό H_2O. Απαιτείται πολύ λιγότερη ενέργεια για την ψύξη του θαλασσινού νερού από την εξάτμισή του, καθώς η θερμότητα τήξης είναι ίση μόνο με 6,01 kJ/mole, σε σύγκριση με τα 40,79 kJ/mole για εξάτμιση. Ακόμη λιγότερη ενέργεια εμπλέκεται στην τρίτη μέθοδο αφαλάτωσης, την *αντίστροφη ώσμωση*. Καμία αλλαγή φάσης δεν απαιτείται σε αυτήν τη μέθοδο, καθιστώντας τη δυνητικά πολύ λιγότερο ακριβή. Η αντίστροφη ώσμωση χρησιμοποιεί μια υψηλή πίεση 30 ατμοσφαιρών ή περισσότερων για τον καθαρισμό του θαλασσινού νερού, ωθώντας το μέσα

Πίνακας 2.4 Τυπική σύσταση του θαλασσινού νερού. Η αλατότητα κυμαίνεται από λιγότερο από 1% στα αρκτικά νερά έως περίπου 4% στην Ερυθρά Θάλασσα

Στοιχείο	% Βάρος	% Ατομικό
Οξυγόνο	85,77	32,92
Υδρογόνο	10,87	66,38
Χλώριο	1,90	0,33
Νάτριο	1,15	0,28
Μαγνήσιο	0,14	0,03
Θείο	0,09	0,02
Ασβέστιο	0,04	0,02
Κάλιο	0,04	0,01



Σχήμα 2.4 (α) Εικόνα ενός μορίου νερού. Τα μικρά άτομα Η είναι μερικώς κρυμμένα στο εσωτερικό του οξυγόνου, με αποτέλεσμα ένα πολύ μικρό μήκος δεσμού Ο–Η των ~0,96 Å. Το βέλος αναπαριστά τη διπολική ροπή του μορίου του νερού. (β) Αντιπροσωπευτική διαμόρφωση των μορίων του νερού γύρω από ένα ιόν Na^+.

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

από μια ημιπερατή μεμβράνη. Το κύριο τεχνικό πρόβλημα είναι η ανάπτυξη φθηνών μεμβρανών οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για παρατεταμένους χρόνους ζωής υπό συνθήκες υψηλής πίεσης.

Ο ωκεανός φιλοξενεί επίσης μια μεγάλη ποικιλία από πρώτες ύλες στην υφαλοκρηπίδα και τις ωκεάνιες λεκάνες. Αυτές περιλαμβάνουν ορυκτές άμμους από μεταλλεύματα τιτανίου, μαγγανίου και σιδήρου, φωσφορικά άλατα, ασβεστόλιθο και διαμάντια. Το βρώμιο, το μαγνήσιο και το νάτριο ανακτώνται από το θαλασσινό νερό, ενώ τα προϊόντα πετρελαίου και το θείο, από την υφαλοκρηπίδα. Ο ασβεστίτης και ο αραγονίτης (δύο μορφές του $CaCO_3$) είναι τα κύρια συστατικά των κοχυλιών.

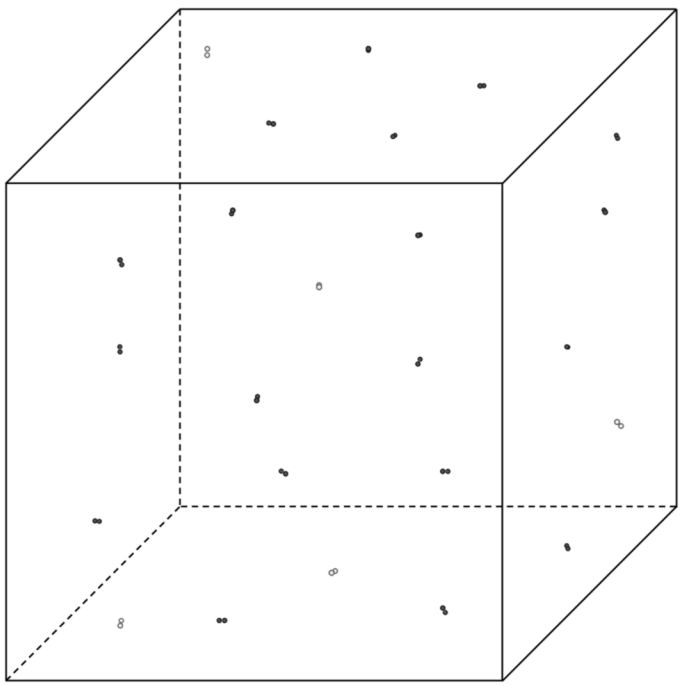
2.7 Ατμόσφαιρα

Ζούμε σε έναν «ωκεανό» από αέρα που αποτελείται κυρίως από άζωτο και οξυγόνο (βλ. Πίνακα 2.5 και Σχήμα 2.5), λίγα ιχνοστοιχεία, υδρατμούς και διάφορους ρύπους. Λόγω δυνάμεων βαρύτητας, ο αέρας είναι πολύ πιο πυκνός κοντά στην επιφάνεια της Γης. Στο επίπεδο της θάλασσας, η ατμοσφαιρική πίεση είναι ίση με 1 atm = $1{,}01 \times 10^5$ Pa = $1{,}01 \times 10^5$ N/m^2 = 14,7 psi. Το 99% της ατμόσφαιρας βρίσκεται εντός 32 km = 20 μιλίων από την επιφάνεια της Γης.

Μόνο το 2% περίπου του αζώτου της Γης βρίσκεται ελεύθερο στην ατμόσφαιρα. Το μεγαλύτερο μέρος του υπόλοιπου είναι παγιδευμένο στα πετρώματα. Τα φυτά εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα σε ενώσεις που περιέ-

Πίνακας 2.5 Μέση σύσταση της ατμόσφαιρας της Γης με μεταβαλλόμενα ποσοστά H_2O, CO_2 και άλλων μορίων

Άζωτο (N_2)	75,38 % κ.β.	77,87 % ατομικό
Οξυγόνο (O_2)	23,18	21,12
Αργό (Ar)	1,39	0,47



Σχήμα 2.5 Το οξυγόνο (O_2) και το άζωτο (N_2) είναι τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας της Γης. Τα μόρια του αζώτου παρουσιάζονται ως πλήρεις κύκλοι, το οξυγόνο ως λευκοί κύκλοι. Το μήκος του διατομικού δεσμού είναι ίσο με 1,10 Å στο N_2 και 1,21 Å στο O_2. Το σχήμα δείχνει μια αναπαράσταση ενός όγκου αέρα ίσου με περίπου 100 Å × 100 Å × 100 Å σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου.

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

χουν άζωτο, οι οποίες παράγονται από την ατμόσφαιρα της Γης, είτε με βιολογικό τρόπο είτε στο εμπόριο. Η φυτική παραγωγικότητα γενικά εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα σε λιπάσματα αζώτου.

Το μοριακό οξυγόνο είναι απαραίτητο για την αναπνοή και τη ζωή των ζώων και σχηματίζεται ως ένα υπολειμματικό προϊόν από πολλές μορφές χλωρίδας. Ένα ώριμο δέντρο συντηρεί δύο ανθρώπους. Το οξυγόνο (O_2) συμμετέχει στην εσωτερική καύση των καυσίμων που συνεισφέρουν θερμότητα, φως και ισχύ και αντιδρά χημικά με όλα εκτός από ορισμένα στοιχεία, σχηματίζοντας ορυκτά οξειδίων, κεραμικά και νερό. Το εμπορικό O_2 λαμβάνεται με κρυογονική απόσταξη και με μεθόδους απορρόφησης αερίων.

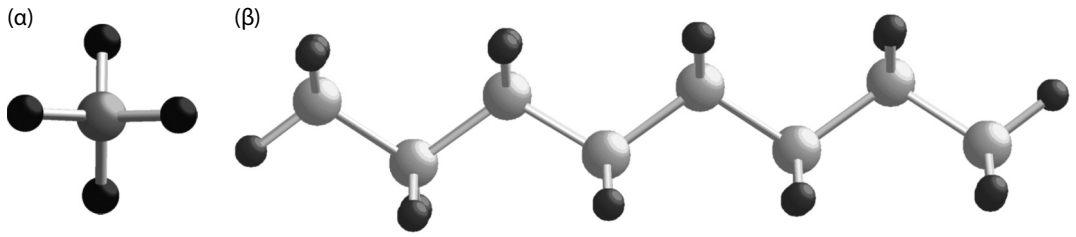
2.8 Ορυκτά καύσιμα

Ο άνθρακας (κάρβουνο), το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο έχουν οργανική προέλευση. Οι οργανισμοί που παρέχουν τη βασική πρώτη ύλη για το αργό πετρέλαιο πιστεύεται ότι είναι τα μικροσκοπικά φυτά και ζώα γνωστά ως πλαγκτόν. Με την πάροδο του χρόνου, βυθίζονται στον πυθμένα του ωκεανού και σχηματίζουν ιζήματα σημαντικού πάχους. Τελικά, αυτή η μάζα μετατρέπεται σε καύσιμο. Το ξύλο (κυρίως η κυτταρίνη) και άλλες φυτικές μορφές ζωής συμμετέχουν στον σχηματισμό του κάρβουνου.

Τυπικές συστάσεις για τον άνθρακα και το αργό πετρέλαιο παρατίθενται στον Πίνακα 2.6. Ας σημειωθεί ότι το κάρβουνο διαθέτει περισσότερο οξυγόνο και θείο και λιγότερο άνθρακα και υδρογόνο από το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Για πολλά χρόνια, το κάρβουνο υπήρξε η κύρια πηγή φθηνής ηλεκτρικής ενέργειας. Η καύση του κάρβουνου πραγματοποιείται σε δύο στάδια, τη θερμική διάσπαση σε καυσαέρια και ένα υπόλειμμα άνθρακα, ακολουθουμένη από τον συνδυασμό αυτών των προϊόντων με το οξυγόνο. Κατά την καύση, το θείο στο κάρβουνο απελευθερώνεται ως διοξείδιο του θείου, το οποίο από πλευράς ρύπανσης είναι προβληματικό. Το *φυσικό αέριο* είναι ένα μείγμα φυσικών αέριων υδρογονανθράκων που απαντούν σε πορώδεις γεωλογικούς σχηματισμούς κάτω από την επιφάνεια της Γης. Το μεθάνιο (Σχήμα 2.6) είναι το κύριο συστατικό, με μικρές ποσότητες αιθανίου (C_2H_6), προπανίου (C_3H_8) και βουτανίου (C_4H_{10}). Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται ως πρωτεύον καύσιμο και χημική πρώτη ύλη σε ολόκληρο τον βιομηχανικό κόσμο. Οι *αιθέρες πετρελαίου* με πέντε ή έξι άνθρακες χρησιμοποιούνται γενικά ως διαλύτες για οργανικές ενώσεις. Η *βενζίνη* και άλλα καύσιμα των αυτοκινήτων αποτελούνται από υγρά που περιέχουν μόρια με 6-12 άτομα άνθρακα. Το ισοοκτάνιο (βλ. Σχήμα 2.6) είναι ένα σύνηθες συστατικό. Οι αεριωθούμενοι κινητήρες και ορισμένες οικιακές μονάδες θέρμανσης χρησιμοποιούν *κηροζίνη* με 11-16 άνθρακες ανά μόριο. Το *πετρέλαιο εξωτερικής καύσης* για οικιακή θέρμανση και για την παραγωγή ηλεκτρισμού

Πίνακας 2.6 Σύσταση των ορυκτών καυσίμων (% βάρος)

Στοιχείο	Άνθρακας (κάρβουνο)	Μαζούτ/αργό πετρέλαιο
Άνθρακας	60-95	80-87
Υδρογόνο	2-6	10-14
Θείο	0,3-13	0,05-6
Άζωτο	0,1-2	0,2-3
Οξυγόνο	2-30	0,05-1



Σχήμα 2.6 Μόρια (α) μεθανίου και (β) *n*-οκτανίου (επίσης γνωστό ως ισοοκτάνιο). Τα μεγάλα άτομα είναι ο άνθρακας, τα μικρότερα το υδρογόνο.

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική

διαθέτει μόρια με 14-18 άνθρακες, ενώ τα *λιπαντικά* έλαια των αυτοκινήτων και των βαρέων μηχανημάτων περιέχουν μόρια με 15-24 άνθρακες.

2.9 Προβλήματα

(1) Μάθετε τα 30 πρώτα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, τα σύμβολά τους και τις κοινές καταστάσεις οξείδωσής τους.

(2) Γράψτε την ηλεκτρονική διαμόρφωση για:

(α) Li

(β) Li^{1+}

(γ) Fe^{2+}

(δ) Cu^{1+}

(3) Ποια είναι η πιο συνήθης κατάσταση οξείδωσης του ασβεστίου; Αιτιολογήστε το με βάση την πλήρωση των ηλεκτρονικών τροχιακών.

(4) Ποιος θα περιμένατε να είναι ο χημικός τύπος μιας ένωσης μαγνησίου και θείου;

(5) Πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σε δείγμα πυριτικού νατρίου και ο λόγος Na:Si βρέθηκε ίσος με 2:1. Ποιος είναι ο χημικός τύπος της ένωσης;

(6) Υποθέστε ότι έχετε μια ιοντική ένωση που αποτελείται από πυρίτιο και φθόριο. Με βάση αυτά που γνωρίζετε για τις κοινές καταστάσεις οξείδωσης, γράψτε τον χημικό τύπο της ένωσης.

(7) Πόσο είναι το μοριακό βάρος του καολινίτη ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$); Δείξτε τους υπολογισμούς σας.

(8) Πόσο είναι το σθένος σε καθένα από τα ιόντα στον απατίτη: $Ca_5(PO_4)_3OH$;

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και γενικά η αναπαραγωγή του παρόντος έργου - Ν. 2121/1993 | Εκδόσεις Κριτική