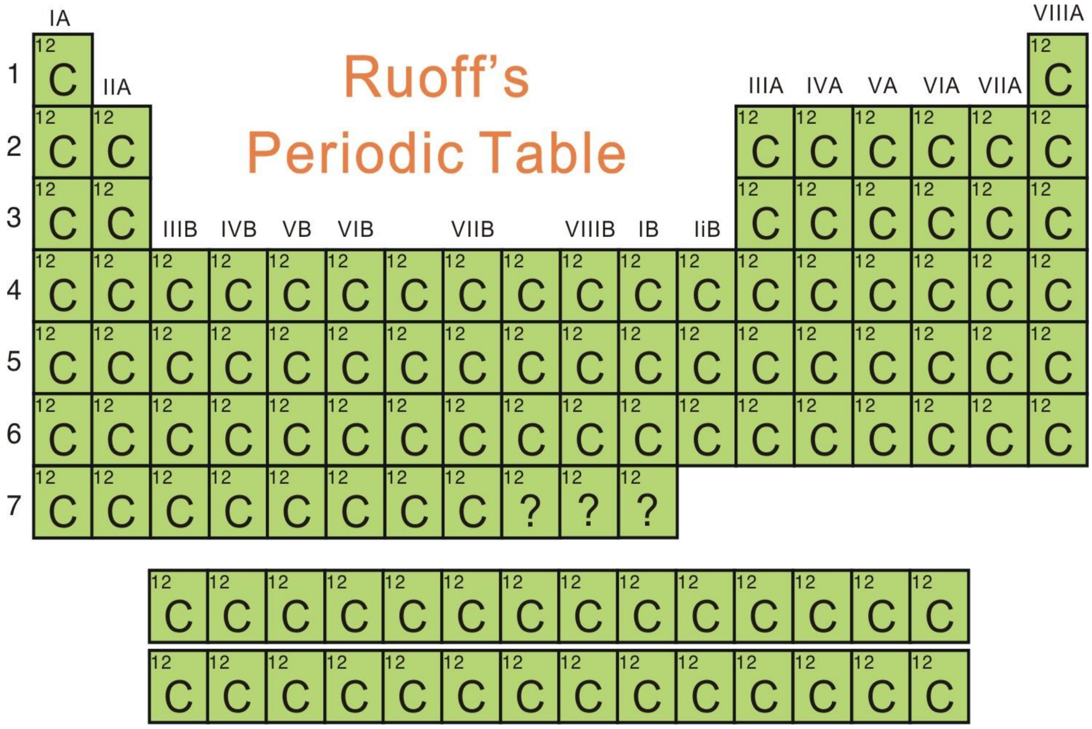
Φυσικοχημεία
του
άνθρακα

Β. Μ. Μουσελίμης – Φυσικός

Α. Β. Μπουρλίνος – Χημικός

Τμήμα Φυσικής – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Ιωάννινα 2018



Ο άνθρακας, με μία δόση υπερβολής, μπορεί να θεωρηθεί ως το σημαντικότερο χημικό στοιχείο δημιουργίας του έμβιου αλλά και του άβιου κόσμου!

(Περιοδικός πίνακας του Ruoff Rodney).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σκοπός του συγγράμματος

Ο άνθρακας είναι πιθανόν το αρχαιότερο χημικό στοιχείο που ανακάλυψε ο άνθρωπος, μέσω της καύσης του ξύλου και μάλλον συντέλεσε καθοριστικά στην ανάπτυξη των τεχνών και της γραφής κατά την προϊστορική περίοδο. Αυτό το αρχέγονο στοιχείο εξακολουθεί και σήμερα να μας συναρπάζει λόγω της μοναδικής δομικής ποικιλομορφίας του, της κοινώς λεγομένης αλλοτροπίας. Όχι τυχαία, μεγάλο μέρος της διεθνούς βιβλιογραφίας (βιβλία, άρθρα ανασκόπησης, επιστημονικά άρθρα) είναι αφιερωμένο στον άνθρακα και τις αλλοτροπικές μορφές του. Ωστόσο αυτός εμφανίζει και μία άλλη, μάλλον καλά κρυμμένη, όψη, που είναι το ίδιο ενδιαφέρουσα με αυτή της τρέχουσας βιβλιογραφίας και που σίγουρα αξίζει να τονιστεί περισσότερο. Σκοπός λοιπόν του παρόντος συγγράμματος είναι η συγκέντρωση και ανάδειξη αυτής της λιγότερο γνωστής πληροφορίας για τον άνθρακα. Η περιγραφή μας ξεκινάει από την ετυμολογία της λέξης «άνθρακας» και την παράθεση γενικών εγκυκλοπαιδικών γνώσεων. Συνεχίζει με τη φυσικοχημεία του άνθρακα και τις εφαρμογές του στοιχείου στην καθημερινότητα και στην εκπαίδευση μέσω πειραμάτων επίδειξης. Τελικά φθάνει έως την εγκληματολογία, την ιατρική, το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας και τη σύνθεση διαμαντιών από μύτες μολυβιών και ελαιόλαδο σε μικροκύματα. Άνθρακες λοιπόν ο θησαυρός ……

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τους: Καθηγητή Θ. Μπάκα, Αναπληρωτή Καθηγητή Α. Δούβαλη, Δρ. Α. Πολύμερο, Δρ. Χ. Παπαχριστοδούλου, Κύριο Π. Τριανταφύλλου (ηλεκτρονικό εργαστηρίου) και τους υποψήφιους Διδάκτορες Λ. Μουζουράκη και Γ. Γεωργίου, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την πολύτιμη στήριξη και ενθάρρυνσή τους.

1 ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

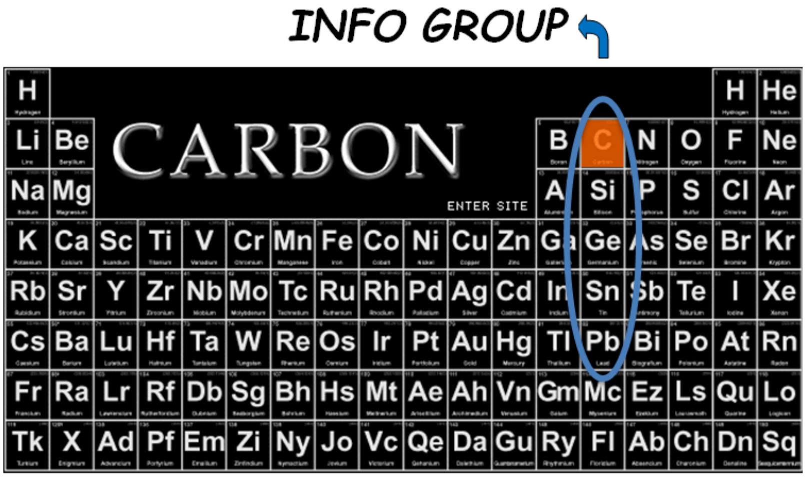
1.1 Εισαγωγή

Οι περισσότεροι άνθρωποι στο άκουσμα της λέξης άνθρακας ανακαλούν από τη μνήμη τους την εικόνα του κάρβουνου, θεωρώντας ότι είναι μια ουσία ευτελούς αξίας, χωρίς να εμφανίζει κάποια σημαντική ιδιότητα ή εφαρμογή, παρά μόνο αυτή της θερμαντικής του ικανότητας. Αυτό φαίνεται και από τη γνωστή έκφραση 'άνθρακες ο θησαυρός' που δηλώνει τη διάψευση των ελπίδων όταν κάποιος περιμένει να βρει θησαυρό και στη θέση του βρίσκει άνθρακες ή μεταφορικά από την ακύρωση μεγάλων προσδοκιών. Άνθρακας όμως είναι και το διαμάντι, ένας από τους πιο περιζήτητους πολύτιμους λίθους, άνθρακας είναι και ο γραφίτης του μολυβιού που συνέβαλε στην εξέλιξη της γραφής. Στις επόμενες ενότητες θα αποκαταστήσουμε τη φήμη του, παραθέτοντας και σχολιάζοντας τις βασικότερες πληροφορίες που γνωρίζουμε, όπου μέσα από τις ιδιότητές του θα αναδυθούν οι λόγοι που τον καθιστούν ένα από τα σημαντικότερα χημικά στοιχεία και βάση για όλες τις γνωστές μορφές ζωής, αλλά και βασικό συστατικό της σύγχρονης επιστημονικής έρευνας και βιομηχανικής παραγωγής.

Σύμφωνα με την ετυμολογική μελέτη του φιλολόγου Βασδέκη Σ., η ελληνική ονομασία του άνθρακα προέρχεται από το αρχαιοελληνικό αναθέραξ, ανά + θέρω (θερμαίνω) + άξω (μέλλοντας του άγω: μεταφέρω), όπου δηλώνεται η ιδιότητα του ξυλοκάρβουνου να εκλύει τη θερμότητα την οποία απορρόφησε κατά τη διαδικασία της παρασκευής του μέσω της θέρμανση ξύλων. Με αποβολή δε των α και ε προέκυψε η ονομασία άνθραξ, εξ ου και το νεοελληνικό άνθρακας. Στην αγγλική γλώσσα ονομάζεται carbon και προέρχεται από το λατινικό carbo (ξυλοκάρβουνο). Από τη λέξη carbon προήλθε και το χημικό του σύμβολο C.

Ο άνθρακας είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο της 2ης περιόδου και 14ης (IV_A) ομάδας του περιοδικού πίνακα, με ατομικό αριθμό 6, σχετική ατομική μάζα Ar=12,0107 και ηλεκτρόνια σε δομή $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. Τα επόμενα τέσσερα, από τα επτά συνολικά χημικά στοιχεία της $14^{ης}$ ομάδας, κατά αύξουσα ατομική ακτίνα, είναι το πυρίτιο (Si), το γερμάνιο (Ge), ο κασσίτερος (Sn) και ο μόλυβδος (Pb). Λόγω της χρήσης αυτών των στοιχείων άμεσα ή έμμεσα στη διαδικασία της κλασσικής ή ψηφιακής γραφής, η ομάδα ονομάζεται άτυπα και ομάδα της πληροφορίας (info group) (εικ. 1).

Συγκεκριμένα ο γραφίτης, που είναι αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, χρησιμοποιείται στην αποτύπωση της πληροφορίας σε χαρτί (μελάνια, μολύβια, φωτοτυπίες), το πυρίτιο και το γερμάνιο στην τεχνολογία ημιαγωγών για τη δημιουργία ηλεκτρονικών υπολογιστών και άρα στην ψηφιακή γραφή, και τα κασσίτερος και μόλυβδος για τη δημιουργία μητρών του κλασσικού τυπογραφείου.



Εικ. 1. Ομάδα της πληροφορίας (Info group): Άνθρακας, Πυρίτιο, Γερμάνιο, Κασσίτερος, Μόλυβδος.

1.2 Πυρηνοσύνθεση άνθρακα

Σύμφωνα με το Καθιερωμένο Κοσμολογικό Πρότυπο που βασίζεται στο μοντέλο του Big-Bang, το σύμπαν ξεκίνησε σε μια υπέρθερμη κατάσταση και καθώς διαστελλόταν η θερμοκρασία του έπεφτε. Την εποχή του Αρχέγονου σύμπαντος, στα πρώτα λεπτά μετά τη μεγάλη έκρηξη που η θερμοκρασία αντιστοιχούσε σε ενέργειες 0,1 MeV, η νουκλεοσύνθεση οδήγησε στη σύνθεση των ελαφρύτερων πυρήνων ${}^1_1H$, ${}^2_1H$, ${}^3_2He$, ${}^4_2He$, ${}^7_3Li$. Στο τέλος αυτής της περιόδου σταματά η νουκλεοσύνθεση και το σύμπαν αποτελείται σχεδόν από 75% ${}^1_1H$ και 25% ${}^4_2He$. Οι πυρήνες των υπόλοιπων χημικών στοιχείων που συναντούμε στη φύση, σχηματίστηκαν στη διάρκεια των 14 δισεκατομμυρίων χρόνων στο εσωτερικό των άστρων ερυθρών γιγάντων ως αποτέλεσμα των θερμοπυρηνικών αντιδράσεων.

Στα άστρα πραγματοποιείται πυρηνική αντίδραση σύντηξης, δηλαδή συνένωση τεσσάρων πυρήνων υδρογόνου ${}_1$H προς σχηματισμό ηλίου ${}_2$He (σωμάτιο α) και έκλυση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

$$4\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{H}e + 2\,{}^{\ 0}_{+1}\beta + 2\,{}^{0}_{0}\gamma \,.$$

Προς το τέλος της ζωής του άστρου όπου έχει καταναλωθεί το περισσότερο καύσιμο υδρογόνο αρχίζει η νουκλεοσύνθεση. Οι επόμενοι πυρήνες είναι το λίθιο ($_3$Li) και το βηρύλλιο ($_4$Be). Λίθιο όμως δεν μπορεί να δημιουργηθεί αφού η σύντηξη ηλίου ${}^{4}_{2}He$ και πρωτονίου (${}^{1}_{1}p$) δίνει μεν λίθιο, αλλά το ισότοπο ${}^{5}_{3}Li$ που είναι ασταθές (σταθερό είναι το ${}^{7}_{3}Li$). Ομοίως σύντηξη δύο πυρήνων ηλίου ${}^{4}_{2}He$ δημιουργεί τον πυρήνα βηρυλλίου ${}^{8}_{4}Be$ που εξαϋλώνεται σχεδόν άμεσα (σταθερό είναι το ${}^{9}_{4}Be$). Το άστρο, λοιπόν, περιέρχεται σε σοβαρό πυρηνικό αδιέξοδο.

Πως σχηματίστηκαν λοιπόν τα υπόλοιπα στοιχεία; Τα άστρα βρήκαν τον τρόπο να παρακάμπτουν το λίθιο και το βηρύλλιο μέσω του άνθρακα, σχηματίζοντας το σταθερό ισότοπό του ${}^{12}_{6}C$ από τη συνένωση τριών πυρήνων ηλίου ${}^{4}_{2}He$ **.** Η πιθανότητα όμως να συναντηθούν ταυτόχρονα στο ίδιο σημείο τρεις πυρήνες ηλίου είναι απειροελάχιστη. Για να πραγματοποιηθεί η τριπλή επαφή συμβαίνει η εξής διαδικασία. Δύο πυρήνες ηλίου ${}^{4}_{2}He$ με σύντηξη δίνουν πυρήνα βηρυλλίου σε διεγερμένη όμως κατάσταση ${}^{8}_{4}Be*$. Αυτή η διέγερση του ασταθή πυρήνα 8-βηρυλλίου επιμηκύνει αρκετά το χρόνο ζωής του μέχρι να διασπαστεί, δίνοντας έτσι την ευκαιρία σε τρίτο πυρήνα ηλίου να τον συναντήσει και να σχηματισθεί τελικά πυρήνας άνθρακα ${}^{12}_{6}C$, σύμφωνα με τις επόμενες πυρηνικές αντιδράσεις:

$$2\,{}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{8}_{4}Be^{*} + {}^{0}_{0}\gamma$$

$${}^{4}_{2}He + {}^{8}_{4}Be^{*} \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{0}_{0}\gamma \,.$$

Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται διαδικασία τρία άλφα, αφού τελικά τρείς πυρήνες ηλίου (σωμάτιο α) συμμετέχουν για τον σχηματισμό του άνθρακα (εικ. 2) και συμβολίζεται:

$$3 \cdot {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{12}_{6}C$$

Η σχετική ατομική μάζα του ατόμου του ηλίου ${}^{4}_{2}He$ είναι m_{He} = 4,0015 g/mol και του ατόμου του άνθρακα m_C = 12 g/mol. Το έλλειμμα μάζας της αντίδρασης σχηματισμού του άνθρακα είναι: $\Delta m = M_C - 3M_{He}$, όπου M_C και M_{He} είναι οι μάζες των πυρήνων του άνθρακα και του σωματίου α. Για να χρησιμοποιήσουμε τις τιμές της μάζας των ατόμων του άνθρακα και του ηλίου αντί τις μάζες των πυρήνων αυτών, θα τροποποιήσουμε την εξίσωση για το έλλειμμα μάζας ως εξής:

$$\Delta m = M_C - 3\,M_{He} = (m_C - 6m_e) - 3\,(m_{He} - 2m_e) = m_C - 3m_{He}$$

και αντικαθιστώντας έχουμε Δm = 12 – 3 · 4,0015 = – $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ Kg/mol.

Σύμφωνα με τη θεωρία της σχετικότητας, αυτό το έλλειμμα μάζας αντιστοιχεί σε απελευθερούμενη ποσότητα ενέργειας:

$$E = \Delta m \cdot c^2 = 4{,}5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{Kg/mol} \cdot (3 \cdot 10^8\ \mathrm{m/s})^2 \approx 4 \cdot 10^{11}\ \mathrm{J/mol}$$

Για τη δημιουργία ενός πυρήνα άνθρακα εκλύεται ενέργεια:

$$\frac{E}{N_A} = \frac{4 \cdot 10^{11}\ J/mol}{6{,}023 \cdot 10^{23}\ πυρήνες/mol} \approx 6{,}7 \cdot 10^{-13}\ J/πυρήνα$$

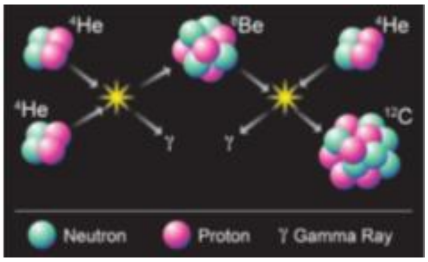
Το 1 eV ισούται με $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J και άρα η ενέργεια της αντίδρασης δημιουργίας του πυρήνα άνθρακα από τρία σωμάτια άλφα, σε ηλεκτρονιοβόλτ, είναι:

$$\frac{6{,}7 \cdot 10^{-13}\ J/πυρήνα}{1{,}602 \cdot 10^{-19}\ J/eV} \approx 4{,}2 \cdot 10^{6}\ eV/πυρήνα\ \text{ή}\ 4{,}2\ MeV/πυρήνα$$

ενέργεια που μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια του πυρήνα του άνθρακα και σε ακτινοβολία.

Ίσως το ότι στα ανθρακωρυχεία ή στα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου εκλύεται ως παραπροϊόν αέριο ήλιο, το οποίο με αυτό τον τρόπο προμηθευόμαστε, σημαίνει ότι στην αρχέγονη Γη μπορεί να έλαβε χώρα πυρηνική σύντηξη τρία άλφα προς σχηματισμό άνθρακα.

Μετά τη δημιουργία του άνθρακα μπόρεσε να συνεχιστεί η νουκλεοσύνθεση των υπόλοιπων πυρήνων που διασκορπίστηκαν στη συνέχεια στο σύμπαν μάλλον με εκρήξεις σουπερνόβα.



Εικ. 2. Διαδικασία τρία α. Δύο πυρήνες ηλίου σχηματίζουν διεγερμένο πυρήνα βηρυλλίου και αυτός με έναν πυρήνα ηλίου δίνει τελικά πυρήνα άνθρακα.

1.3 Φυσική παρουσία του άνθρακα

Ο άνθρακας είναι χημικό στοιχείο που υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες όχι μόνο στη Γη αλλά και στο διάστημα. Στο φλοιό της Γης είναι το 15^{o} σε αφθονία χημικό στοιχείο, ενώ στο σύμπαν είναι το τέταρτο πολυπληθέστερο μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο, η δε μεγαλύτερη ποσότητά του υπάρχει στα άστρα, όπως αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο και στους κομήτες.

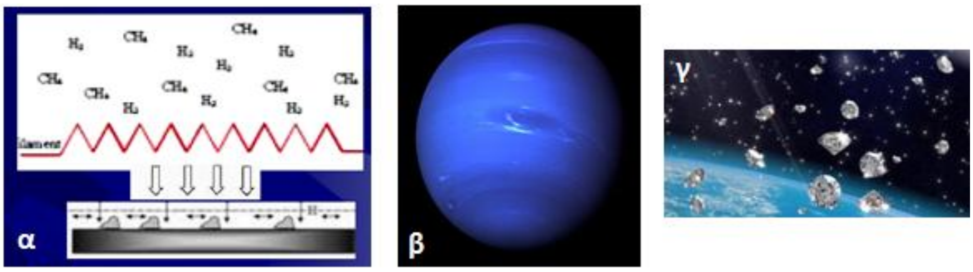
1.3.1 Ο άνθρακας στο σύμπαν

Θεωρείται ότι ο περισσότερος άνθρακας στο σύμπαν ίσως να βρίσκεται σε μορφή διαμαντιών (το διαμάντι είναι αλλοτροπική μορφή του άνθρακα) στο εσωτερικό αστεριών που βρίσκονται στο τελευταίο στάδιο της ζωής τους, αφού οι υψηλές πιέσεις που επικρατούν εκεί συντελούν στη δημιουργία του. Η συγκεκριμένη θεωρία ενισχύθηκε κατά την αστρονομική παρατήρηση του αστεριού BPM 37093 που απέχει 50 έτη φωτός απ’ τη Γη και βρίσκεται στον αστερισμό του Κενταύρου (εικ. 3), το δε συμπέρασμα ήταν ότι μάλλον είναι ένα διαμαντένιο αστέρι νάνος (diamond star).

Εικ. 3. Αριστερά η Γη και δεξιά το diamond star BPM 37093.

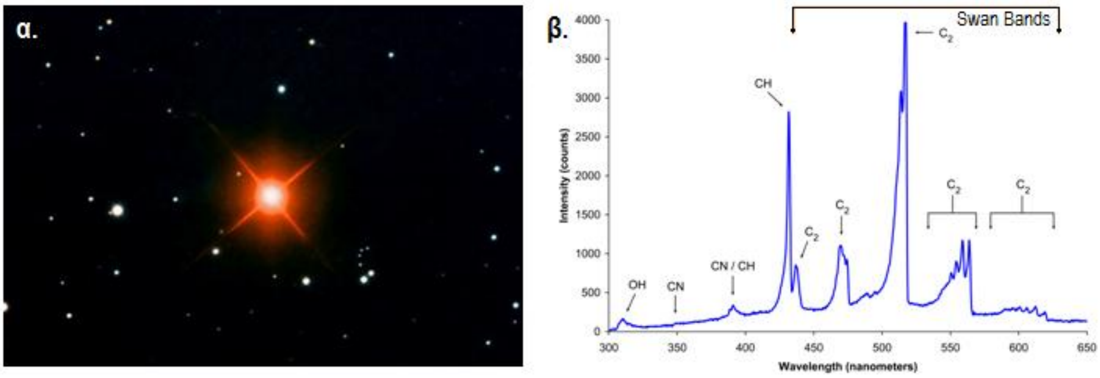
Συγκεκριμένα, μελετώντας τις δονήσεις του, διαπιστώθηκε ότι αποτελείται κυρίως από άνθρακα κρυσταλλωμένο σε κυβικό πλέγμα όπως η διάταξη του άνθρακα στο διαμάντι. Πιθανότατα λοιπόν όλοι οι λευκοί νάνοι να είναι γιγάντια κοσμήματα που λαμπυρίζουν στον ουρανό.

Επίσης μετά την επίτευξη παραγωγής τεχνητού διαμαντιού με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών CVD (chemical vapour deposition), οι αστρονόμοι πιστεύουν ότι σε ατμόσφαιρες πλανητών όπως ο Ποσειδώνας βρέχει διαμάντια. Κατά τη μέθοδο CVD διοχετεύονται σε κλειστό δοχείο, που επικρατεί μικρή πίεση (1/10 της ατμοσφαιρικής), αέρια μεθάνιο (CH_4) και υδρογόνο (H_2). Τα αέρια θερμαίνονται σε μεγάλη θερμοκρασία (>1000 ^{o}C) με τη βοήθεια μεταλλικού νήματος, για να σχηματιστεί πλάσμα, και στη συνέχεια τα ιονισμένα άτομα άνθρακα του αερίου μεθανίου, αφού απεμπόλησαν τα υδρογόνα τους, προσπίπτουν στο πάτωμα της συσκευής. Εκεί συναντούν υπόστρωμα κόκκων (μεγέθους σκόνης) διαμαντιού, που χρησιμεύουν ως εστίες κρυστάλλωσης, και πάνω τους εναποτιθέμενα σχηματίζουν διαμάντια μεγαλύτερων διαστάσεων (εικ. 4-α). Εφόσον λοιπόν η ατμόσφαιρα του Ποσειδώνα (εικ. 4-β) αποτελείται από μεθάνιο και υδρογόνο στην οποία παρατηρείται και έντονη ηλεκτρική δραστηριότητα (κεραυνοί) λόγω ιονισμένης ατμόσφαιρας, συμπεραίνουμε ότι εκεί πιθανόν να βρέχει διαμάντια (εικ. 4-γ)!



Εικ. 4. α) Παραγωγή διαμαντιών με μέθοδο CVD, β) Ποσειδώνας με ατμόσφαιρα CH_4 και H_2, γ) υποθετική βροχή διαμαντιών

Βέβαια στο σύμπαν εκτός από διαμαντένια άστρα υπάρχουν και αστέρια άνθρακα. Στα αστέρια, όπως ο Ήλιος, τα βαρύτερα στοιχεία που δημιουργούνται μέσω της πυρηνοσύνθεσης στο εσωτερικό του άστρου εκτοξεύονται στην ατμόσφαιρά τους, και στα περισσότερα από αυτά, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας υπερτερεί έναντι του άνθρακα. Υπάρχουν όμως άστρα όπου ο άνθρακας είναι περισσότερος από το οξυγόνο και τότε ονομάζονται άστρα άνθρακα (carbon star). Οι αστέρες άνθρακα ανήκουν στην κατηγορία των ερυθρών γιγάντων, δηλαδή άστρων που βρίσκονται προς το τέλος της ζωής τους, όπου έχοντας καταναλώσει το περισσότερο πυρηνικό καύσιμο υδρογόνο, διαστέλλονται υπέρμετρα, εμφανίζοντας θερμοκρασία επιφάνειας από 2600 K έως 5100 K, με χρώμα συνήθως ζωηρό κόκκινο παρόμοιο με του ρουμπινιού. Το πιο λαμπρό από τα κόκκινα αστέρια άνθρακα είναι το άστρο La Superba που βρίσκεται στον αστερισμό Canes Venatici σε απόσταση 1000 έτη φωτός από τη Γη (εικ. 5-α). Το ανακάλυψε τον $19^{ο}$ αιώνα ο Ιταλός αστρονόμος Angelo Secchi και επειδή έμεινε έκθαμβος με την εμφάνισή του το ονόμασε θαυμάσιο (superba). Εάν τοποθετούνταν στη θέση του Ήλιου η ακτίνα του θα έφθανε πέρα από την τροχιά του Άρη, μια και πρόκειται για ένα αστέρι ερυθρό γίγαντα με θερμοκρασία επιφάνειας 2750 K.



Εικ. 5. α) Το λαμπρότερο γνωστό κόκκινο άστρο άνθρακα La Superba του αστερισμού Canes Venatici σε απόσταση 1000 έτη φωτός από τη Γη με θερμοκρασία επιφανείας 2750 K, β) φάσμα γαλάζιας φλόγας της καύσης βουτανίου όπου φαίνονται οι ζώνες Swan του μορίου C_2 που παράγεται ως προϊόν, ζώνες που εμφανίζονται και στα φάσματα απορρόφησης των αστέρων άνθρακα.

Στα αστέρια άνθρακα, ο άνθρακας της ατμόσφαιρας βρίσκεται σε περίσσεια σε σχέση με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα να ενώνεται μαζί του σχηματίζοντας μονοξείδιο του άνθρακα (CO), η δε πλεονάζουσα ποσότητα συνδυάζεται δίνοντας αμιγή μόρια άνθρακα, κυρίως C_2 ή και C_3, καθώς και μόρια με άλλα στοιχεία, όπως CH, CN, SiC_2 κ.λπ. Η παρουσία αυτών των ατομικών συνδυασμών δημιουργεί στο άστρο ατμόσφαιρα ‘αιθάλης’, η οποία αποτυπώνεται στις φασματικές γραμμές των φασμάτων απορρόφησης των άστρων άνθρακα, όπως οι ζώνες Swan που δίνει το μόριο C_2 (εικ. 5-β), και ταυτόχρονα, επειδή αυτά τα μόρια απορροφούν βραχύτερα μήκη κύματος, όπως στην ατμόσφαιρα της Γης που σκεδάζεται περισσότερο η μπλε και η ιώδης ακτινοβολία, το φάσμα τους εμφανίζεται ακόμη πιο κόκκινο από αυτό των συνηθισμένων ερυθρών γιγάντων.

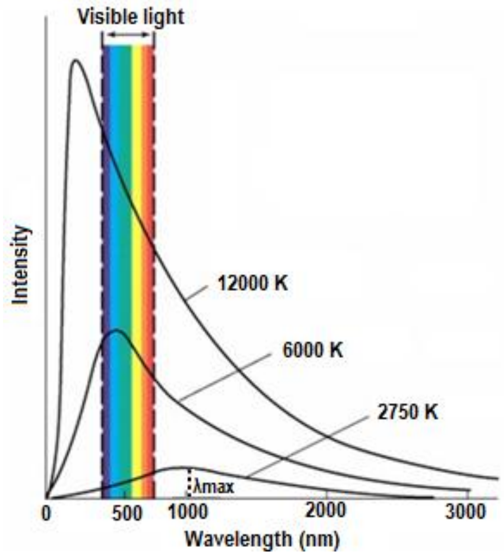
Η θερμοκρασία της επιφάνειας ενός άστρου μετράται από τους αστρονόμους συνηθέστερα μέσω των φασμάτων απορρόφησης του αστέρα, όπου η ένταση των φασματικών γραμμών απορρόφησης εξαρτάται απ’ την επιφανειακή θερμοκρασία του αστέρα. Έτσι μετρήθηκε και η επιφανειακή θερμοκρασία του άστρου άνθρακα La Superba που βρέθηκε περίπου ίση με 2750 K. Η ακτινοβολούμενη ισχύς ενός άστρου δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη για όλα τα μήκη κύματος που εκπέμπει, αλλά έχει την μορφή του γραφήματος της εικόνας 6, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό της εκπεμπόμενης ισχύος παρέχεται για ένα μέγιστο μήκος κύματος λ_{max}. Ο νόμος μετατόπισης του Wien συνδέει τη θερμοκρασία (σε Kelvin) ενός άστρου, με το μέγιστο μήκος κύματος λ_{max} (σε m) στο οποίο εκπέμπεται το μεγαλύτερο ποσοστό της εκπεμπόμενης ισχύος και είναι ο ακόλουθος:

$$\lambda(m) = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-3}}{T(K)}$$

Στο διάγραμμα της εικόνας 6 φαίνεται ότι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, το μέγιστο μήκος κύματος μετατοπίζεται προς μικρότερες τιμές, δηλ. προς ακτινοβολίες υψηλότερης συχνότητας και ενέργειας. Σύμφωνα με τον νόμο του Wien, το λ_{max} στο οποίο εκπέμπεται η μέγιστη ισχύς από το άστρο La Superba είναι:

$$\lambda(m) = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-3}\ m \cdot K}{2750\ K} = 1054 \cdot 10^{-9}\ m \text{ ή } 1054\ nm$$

Δηλαδή η μέγιστη εκπομπή ισχύος του άστρου πραγματοποιείται στην υπέρυθρη ακτινοβολία και εκπέμπεται και ένα ποσοστό ορατού φάσματος. Από το ορατό φάσμα η κόκκινη ακτινοβολία έχει μεγαλύτερη ισχύ (μεγαλύτερο εμβαδό κάτω από την καμπύλη θερμοκρασίας 2750 K της εικόνας 6) από τα υπόλοιπα χρώματα, και σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη απορρόφηση που υφίστανται τα μικρά μήκη κύματος από την ατμόσφαιρα άνθρακα του αστέρα, ευνοείται η διέλευση του κόκκινου χρώματος, που δίνει τελικά στο άστρο και το χαρακτηριστικό του ρουμπινί χρώμα.



Εικ. 6. Διάγραμμα της εκπεμπόμενης ισχύος ακτινοβολίας αστέρα σε σχέση με τα μήκη κύματος των ακτίνων. Σύμφωνα με τον νόμο μετατόπισης του Wien, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία επιφάνειας του άστρου, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (λ_{max}) για το οποίο έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό της εκπεμπόμενης ισχύος μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος.

Ένα άλλο αστέρι άνθρακα είναι το TT CVn (TT Canum Venaticorum), που πιθανότατα βρίσκεται στον αστερισμό Canes Venatici 4800 περίπου έτη φωτός μακριά από τη Γη, όπου η θερμοκρασία της επιφάνειάς του εκτιμήθηκε στα 4131 K (Gow C. - 1977).

Σύμφωνα με τον νόμο μετατόπισης του Wien, η μέγιστη ισχύς του άστρου εκπέμπεται σε μήκος κύματος:

$$\lambda(m) = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-3}}{4131} \approx 700 \cdot 10^{-9}\, m \text{ ή } 700\, nm$$

Δηλαδή η κορύφωση της εκπεμπόμενης ισχύος λαμβάνει χώρα στο ορατό φάσμα του φωτός (400 – 780 nm: visible – VIS) και συγκεκριμένα στην κόκκινη ακτινοβολία (630 – 780 nm), δίνοντας στο αστέρι και το αντίστοιχο ερυθρό χρώμα.

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το νόμο Wien για να βρούμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπει το ανθρώπινο σώμα, του οποίου η φυσιολογική τιμή θερμοκρασίας είναι περίπου 37 ^{o}C (310 K). Ο ανθρώπινος οργανισμός αποτελείται από 18 % w/w άνθρακα και εφόσον οι άνθρωποι είναι ίσως τα μοναδικά νοήμονα όντα στο σύμπαν, μπορούμε να υποθέσουμε με μια δόση υπερρεαλισμού, ότι αποτελούνε μικρές εστίες λογικής, σαν άστρα άνθρακα, μέσα στην απεραντοσύνη του σύμπαντος. Οπότε ο άνθρωπος σαν άστρο, σύμφωνα με τον νόμο μετατόπισης του Wien, θα εκπέμπει τη μέγιστη ισχύ του σε μήκος κύματος:

$$\lambda(m) = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-3}}{310} \approx 9{,}35 \cdot 10^{-6}\, m \text{ ή } 9{,}35\, \mu m$$

Αυτό το μήκος κύματος αντιστοιχεί στην υπέρυθρη ακτινοβολία (infrared radiation (IR): 750 nm – 1 mm). Εφόσον οι άνθρωποι εκπέμπουν υπέρυθρη ακτινοβολία μπορούν να εντοπιστούν με θερμική κάμερα ακόμη και σε συνθήκες απόλυτου σκοταδιού (εικ. 7).

Εικ. 7. Λήψη εικόνας ανθρώπου από θερμική κάμερα, η οποία αποτυπώνει την αόρατη υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπει ένας άνθρωπος, θέτοντάς τον ορατό ακόμη και σε απόλυτο σκοτάδι.

Το αποτύπωμά του στον ουρανό ο άνθρακας το αναδεικνύει και με έναν άλλο μαγευτικό τρόπο και συγκεκριμένα μέσω της πράσινης απόχρωσης που εμφανίζουν κάποιοι κομήτες κατά τη διέλευσή τους από το ηλιακό μας σύστημα. Οι κομήτες πλησιάζοντας τον Ήλιο θερμαίνονται και χάνουν πτητικό υλικό από την επιφάνειά τους, σχηματίζοντας κόμη και ουρά πολλών χιλιομέτρων. Όταν η αέρια ύλη που χάνουν περιέχει μόρια του άνθρακα C_2 [καθώς και το αέριο κυανογόνο $(CN)_2$] ο κομήτης εμφανίζεται πράσινος (κομήτης ISON - εικ. 8). Το αέριο των μορίων άνθρακα C_2 είναι άχρωμο, αλλά όταν προσπίπτει πάνω του η υπεριώδης ακτινοβολία του Ήλιου εμφανίζει το φαινόμενο του φθορισμού, δηλ. αφού την απορροφήσει στη συνέχεια την υποβαθμίζει ενεργειακά, εκπέμποντας στο ορατό και συγκεκριμένα στο πράσινο χρώμα.

Εικ. 8. Ο κομήτης ISON που πέρασε στις 28/11/2013 σε απόσταση περίπου 1.000.000 Km από τον Ήλιο. Το πράσινο χρώμα του οφειλόταν στα μόρια άνθρακα C_2 που περιείχαν τα πτητικά υλικά του.

1.3.2 Ο άνθρακας στη Γη

Οι μεγαλύτερες ποσότητες άνθρακα στη Γη εμφανίζονται σε διαφορετικές μορφές από αυτές του διαμαντιού, αντίθετα με ότι συμβαίνει στο διάστημα. Οι συνθήκες της Γης δεν συντελούν στην πυρηνοσύνθεση, οπότε οι ποσότητες των χημικών στοιχείων άρα και του άνθρακα είναι σταθερές. Έτσι ο άνθρακας που χρησιμοποιείται σε διάφορες διεργασίες πρέπει να λαμβάνεται από κάπου και να αποθέτεται κάπου αλλού. Οι αυτότροφοι οργανισμοί (φυτά) απορροφούν τον άνθρακα μέσω του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας και τον χρησιμοποιούν για να παράγουν βιομάζα, ενώ οι ετερότροφοι τον προσλαμβάνουν μέσω της τροφής. Νεκροί φυτικοί οργανισμοί (δάση) που καταπλακώθηκαν από πετρώματα, μετά από μεγάλες γεωλογικές περιόδους υπό την επήρεια υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών καθώς και με τη βοήθεια αναερόβιων βακτηρίων, υπέστησαν ενανθράκωση βάσει μηχανισμών αποδόμησης των δομικών τους συστατικών (π.χ. κυτταρίνη), όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στην επόμενη χημική αντίδραση:

$$\left(C_6H_{12}O_6\right)_n \xrightarrow[P\ ,\ T]{} 6n\ C + 6n\ H_2O$$

Έτσι σχηματίστηκαν διάφορες μορφές ορυκτού άνθρακα άμορφης δομής (γαιάνθρακες) που συλλέγονται με εξόρυξη στα ανθρακωρυχεία.

Συνηθίζεται να ονομάζονται γαιάνθρακες ή κάρβουνα[1] (αγγλικά coal) μόνο οι ορυκτοί άνθρακες που χρησιμοποιούνται σα στερεά καύσιμα και όχι ο γραφίτης και το διαμάντι που έχουν άλλη χρήση. Οι κυριότερες μορφές γαιανθράκων που χρησιμοποιούνται σα στερεά καύσιμα αλλά και στη μεταλλουργία είναι ο ανθρακίτης (92 – 96% C), ο λιθάνθρακας (80 – 92% C) που χρησιμοποιείται και για την παραγωγή φωταερίου ή κωκ, ο λιγνίτης (50 – 65% C) (εικ. 9-α) που στη χώρα μας είναι η κινητήριος δύναμη του ηλεκτρισμού (θερμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα, στη Μεγαλόπολη και στο Αλιβέρι) και η τύρφη (< 50% C) που δε χρησιμοποιείται ως καύσιμο, αλλά ως συστατικό ενίσχυσης καλλιεργήσιμων εδαφών.

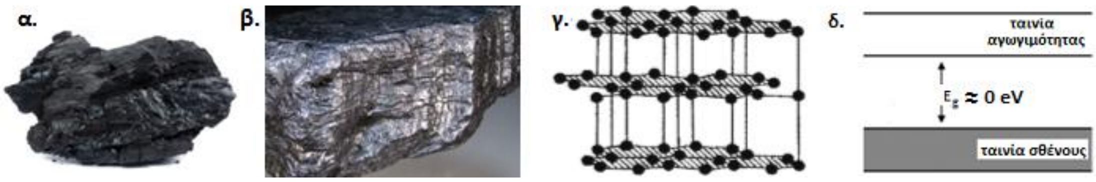
Θεωρώντας ότι το κομμάτι γαιάνθρακα της εικόνας 9-α ζυγίζει 12 g και αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα (A_r =12 g/mol), τότε αυτό περιέχει N_A άτομα ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ άτομα/mol). Δεδομένου ότι το σύμπαν περιέχει 1 mol ουράνια σώματα, δηλ. N_A (1.000.000 γαλαξίες που αποτελούνται από 100.000.000 αστέρια έκαστος συν οι πλανήτες και τα υπόλοιπα ουράνια αντικείμενα), θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε μεταφορικά ότι ένα κομμάτι κάρβουνο κλείνει μέσα του τον κόσμο όλο!

Οι μόνοι ορυκτοί άνθρακες που εμφανίζουν κρυσταλλική μορφή είναι ο γραφίτης και το διαμάντι. Η καθαρότητά τους πλησιάζει το 100% και ανήκουν στις φυσικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, δηλ. σε διατάξεις άνθρακα που η διαφορά τους δεν έγκειται στο είδος των ατόμων που αποτελούνται αλλά στον διαφορετικό τρόπο που αυτά συνδέονται. Λόγω των ιδιοτήτων που απορρέουν από τον τρόπο κρυσταλλοποίησής τους ο γραφίτης είναι σχετικά φθηνός, ενώ αντίθετα το διαμάντι

[1] Κάρβουνο ή ξυλοκάρβουνο ονομάζεται και το κοινό κάρβουνο που παράγεται με τον παραδοσιακό τρόπο της απανθράκωσης ξύλων με θέρμανση απουσία αέρα, όπου τα ξύλα στοιβάζονται σε μορφή πυραμίδας, καλύπτονται με πηλό και στο κάτω μέρος τους δημιουργείται καμίνι ώστε να αναπτυχθούν μεγάλες θερμοκρασίες.

ιδιαίτερα ακριβό.

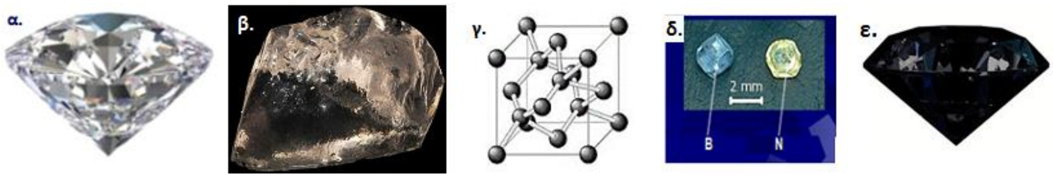
Ο γραφίτης (96 − 98% C) (εικ. 9-β) κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και είναι μια μορφή άνθρακα δισδιάστατων επίπεδων φύλλων βενζολικών δακτυλίων στρωματικής διάταξης (εικ. 9-γ). Τα άτομα του άνθρακα στους δακτυλίους συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους με υβριδισμό sp^2, ενώ τα παράλληλα στρώματα έλκονται με ασθενείς δυνάμεις Van de Waals και γι’ αυτό είναι εύκολη η παράλληλη αποκόλλησή τους και πολύ δύσκολη η κάθετη τομή τους. Είναι μαλακός, με μεταλλική λάμψη και χρησιμοποιείται κυρίως σε μολύβια, μελάνια, λιπαντικά και για επιβράδυνση νετρονίων σε ατομικούς αντιδραστήρες. Ο γραφίτης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας παρουσιάζει ενεργειακό χάσμα σχεδόν μηδενικό ($E_g \approx 0$) (εικ. 9-δ) και επομένως μπορεί να διεγερθεί πολύ εύκολα θερμικά ή με απορρόφηση ακτινοβολίας. Έτσι εμφανίζει μεγάλη αγωγιμότητα (10^5 S/m) και χρώμα γκριζόμαυρο.



Εικ. 9. α) Λιγνίτης β) γραφίτης γ) δομή γραφίτη δισδιάστατων φύλλων στρωματικής διάταξης, δ) το ενεργειακό χάσμα του γραφίτη εμφανίζεται σχεδόν μηδενικό.

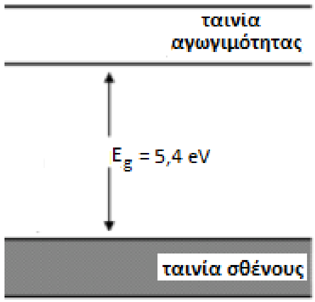
Σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες τα άτομα του άνθρακα των γαιανθράκων αναδιατάσσονται σε τετραεδρική διάταξη με υβριδισμό sp^3, σχηματίζοντας υλικό κυβικής κρυσταλλικής δομής που είναι το διαμάντι (εικ. 10-α). Το φαινόμενο εξελίχτηκε στο εσωτερικό της Γης, σε βάθος μεγαλύτερο των 100 Km, όπου οι συνθήκες συντέλεσαν στην τήξη πυριγενών ανθρακούχων πετρωμάτων και στην κρυστάλλωση αυτών σε διαμάντια. Οι μεγαλύτερες ποσότητες διαμαντιών έχουν εξορυχτεί ανά τους αιώνες, αφού η απόκτησή τους αποτελούσε διακαή πόθο των ανθρώπων, αν και συνεχίζεται να εξάγεται σε μεγάλες ποσότητες της τάξεως των 20 τόνων ετησίως, με το 80% αυτών να χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και το υπόλοιπο ποσοστό, με τα καλύτερα χαρακτηριστικά σε χρώμα και διαύγεια, στην κοσμηματοποιία.

Το βάρος των πολύτιμων λίθων, και ιδιαίτερα των διαμαντιών, μετριέται σε καράτια (1 carat = 0,2 g), το δε μεγαλύτερο διαμάντι που βρέθηκε ποτέ ήταν το Cullinan (εικ. 10-β), γνωστό και ως ‘the Great Star of Africa’, όπου το βάρος του ήταν 3106,75 καράτια (621,35 g). Βρέθηκε στις 25 Ιανουαρίου 1905 στη Νότια Αφρική στο ορυχείο που ανήκε στον Sir Cullinan T. και προς τιμή του ο πολύτιμος λίθος πήρε το όνομά του. Τα mol άνθρακα που περιείχε ήταν: $\frac{\mathrm{m_{diamond}}}{\mathrm{A_{r_C}}} = \frac{621{,}35\ \mathrm{g}}{12\ \mathrm{g/mol}} \approx 51{,}78\ \mathrm{mol}$, δηλ. αποτελούνταν από: $51{,}78\ \mathrm{mol}\ \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} άτομα/mol$ $\approx 3\cdot10^{25}$ άτομα άνθρακα.



Εικ. 10. α) Επεξεργασμένο διαμάντι β) αντίγραφο του μεγαλύτερου ακατέργαστου διαμαντιού (Cullinan diamond), γ) κρυσταλλική δομή διαμαντιού, δ) μπλε διαμάντι που περιέχει βόριο και κιτρινωπό που περιέχει άζωτο, ε) μαύρο διαμάντι που περιέχει γραφίτη και σουλφίδια.

Το διαμάντι εμφανίζει μια απ’ τις πιο πυκνές κρυσταλλικές δομές όπου η μοναδιαία κυψελίδα του περιέχει 8 άτομα άνθρακα (8 άτομα σε κάθε κορυφή που το καθένα εισχωρεί στην κυψελίδα κατά το 1/8 του όγκου του, 6 άτομα από ένα στο μέσον κάθε έδρας που εισέρχεται στο εσωτερικό της κυψελίδας κατά το 1/2 του όγκου του και 4 άτομα στο εσωτερικό της κυψελίδας, δίνοντας $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$ άτομα/κυψελίδα, εικ. 10-γ). Λόγω της πυκνής δομής του αλλά και της σταθερότητας των απλών δεσμών της τετραεδρικής σύνδεσης των ατόμων άνθρακα μεταξύ τους με υβριδισμό sp^3 (ενέργεια διάσπασης απλού δεσμού C−C 350κJ/mol), εμφανίζει τη μεγαλύτερη σκληρότητα από όλα τα ορυκτά (μέγεθος 10 στην κλίμακα Mohs). Από αυτή του την ιδιότητα προήλθε και το αρχαιοελληνικό όνομά του αδάμας, το οποίο σημαίνει ακατανίκητος, δηλ. αυτός που δε μπορεί να κατεργαστεί λόγω της σκληρότητάς του. Εμφανίζεται υδρόφοβο, λιπόφιλο (οι στρατιώτες του Μ. Αλέξανδρου συνέλεγαν διαμάντια από οπές με χρήση μακριών ξύλων που στην άκρη τους τοποθετούσαν λίπος) και με πολύ μεγάλη θερμική αγωγιμότητα (k = 895 – 2300 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$), μεγαλύτερη και από αυτή των κλασσικών θερμικών αγωγών, δηλαδή των μετάλλων, όπως ο άργυρος (k = 429 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$) ή το φθηνότερο αλουμίνιο (k = 247 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$) που χρησιμοποιούμε και στα μαγειρικά σκεύη. Γι’ αυτό όταν αγγίζουμε το διαμάντι το αισθανόμαστε κρύο μια και απάγει θερμότητα από το χέρι μας. Το καθαρό διαμάντι αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα και εμφανίζεται διαφανές με εξαιρετική διαθλαστική ισχύ (πολύ μικρή κρίσιμη γωνία $\theta_{crit} = 24^o$), ιδιότητα η οποία του δίνει την έντονη λάμψη του.



Εικ. 11. Ενεργειακό χάσμα του διαμαντιού μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας.

Η αδιαφάνεια που εμφανίζει το διαμάντι οφείλεται στο ότι το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητάς του ισούται με E_g = 5,4 eV (εικ. 11). Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο από 5 eV το υλικό θεωρείται μονωτής, μια και είναι δύσκολο, μέσω θερμικής διέγερσης ή αλληλεπίδρασης με μικρής έντασης ηλεκτρικά πεδία, να μεταφερθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Γι' αυτό και το διαμάντι έχει συμπεριφορά μονωτή. Για να απορροφηθεί ακτινοβολία από το διαμάντι, πρέπει η ενέργειά E ενός προσπίπτοντος φωτονίου να είναι μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα E_g, δηλ. να ισχύει $E \geq E_g$. Τότε κάποιο ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους θα μπορεί να απορροφήσει το φωτόνιο και στη συνέχεια να μεταβεί στην ενεργειακά επιτρεπόμενη περιοχή της ζώνης αγωγιμότητας. Εφόσον η ενέργεια του φωτονίου ισούται με $E = h \cdot f$ (όπου $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J · s είναι η σταθερά του Planck), τα μήκη κύματος των φωτονίων που μπορούν να προκαλέσουν μετάβαση είναι:

$$\mathrm{h} \cdot \mathrm{f} \geq \mathrm{E}_g \rightarrow \mathrm{h} \cdot \frac{\mathrm{c}}{\lambda} \geq \mathrm{E}_g \rightarrow \lambda \leq \frac{h \cdot c}{\mathrm{E}_g} = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34} J \cdot s) \cdot (3 \cdot 10^{8} \frac{m}{s})}{5{,}4\, eV \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \frac{J}{eV}} \rightarrow \lambda \leq 230\, nm$$

Αυτό σημαίνει ότι το φωτόνιο με τη μικρότερη ενέργεια το οποίο μπορεί να απορροφηθεί απ' το διαμάντι βρίσκεται στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (*Ultra*-Violet *radiation* – UV: 400 – 40 nm). Δηλαδή το διαμάντι απορροφά στο υπεριώδες, αφήνοντας την ορατή ακτινοβολία να το διαπεράσει, και ως εκ τούτου εμφανίζεται διαφανές.

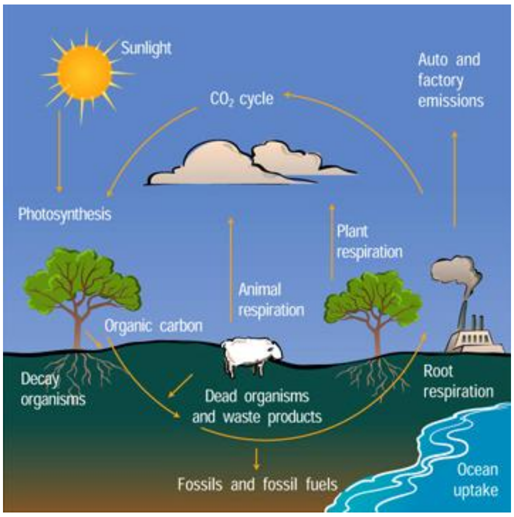
Συνήθως εντός της δομής του διαμαντιού έχουν αντικατασταθεί μερικά άτομα άνθρακα από άτομα βορίου ή από άτομα αζώτου, τα οποία έχουν παραπλήσιες ατομικές ακτίνες με τον άνθρακα και ταιριάζουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του, οπότε το χρώμα του διαμαντιού από διαφανές εμφανίζεται γαλάζιο παρουσία του πρώτου χρωμοφόρου ατόμου και κιτρινωπό παρουσία του δεύτερου (εικ. 10-δ). Υπάρχουν και μαύρα διαμάντια, που είναι εξαιρετικά σπάνια, τα οποία περιέχουν εντός της δομής τους προσμείξεις γραφίτη και σουλφιδίων (ενώσεις του θείου). Οι προσμίξεις, κυρίως του γραφίτη, απορροφούν το φως που εισέρχεται στον πολύτιμο λίθο και γι' αυτό το διαμάντι εμφανίζεται με μαύρο ή γκρι χρώμα (εικ. 10-ε).

1.3.3 Ο κύκλος του άνθρακα

Είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο ότι η ποσότητα του άνθρακα στη Γη είναι σταθερή, αφού δεν επιτελείται πλέον πυρηνοσύνθεση. Όμως η ισορροπία δεν είναι στατική μα δυναμική, μια και ο άνθρακας δεν παραμένει ακίνητος, αλλά συμμετέχει σε με κυκλική διαδικασία που υφίσταται λόγω της ύπαρξης των έμβιων οργανισμών.

Ο άνθρακας στον αέρα βρίσκεται δεσμευμένος με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), σε μικρές ποσότητες 0,03 − 0,04 % v/v. Τα φυτά, σαν αυτότροφοι οργανισμοί που είναι, μέσω της φωτοσύνθεσης παράγουν την απαραίτητη ενέργεια που χρειάζονται για να συντηρηθούν στη ζωή. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία της γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$), η οποία παρασκευάζεται αποκλειστικά από ανόργανα συστατικά, δηλ. διοξείδιο του άνθρακα και νερό που απορροφούνται από τον αέρα και το χώμα αντίστοιχα, καθώς και ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στα φύλλα. Ο ρόλος της γλυκόζης είναι σύνθετος, δηλ. ενεργειακός, αφού η καύση της παρέχει την απαραίτητη ενέργεια στα φυτικά κύτταρα, δομικός όπου συντίθεται η κυτταρίνη που είναι συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος και αποταμιευτικός μέσω της σύνθεσης του αμύλου. Έτσι ο άνθρακας μέσω του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας αποθηκεύεται σαν βιομάζα στα φυτά. Βέβαια τα φυτά κατά την αναπνοή τους εκπέμπουν διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, αλλά αυτή η ποσότητα είναι πολύ μικρή σε σχέση με όση απορροφάται κατά τη φωτοσύνθεση.

Τα φυτά που πεθαίνουν και θάβονται, μπορούν να μετατραπούν υπό κατάλληλες συνθήκες, μετά από εκατομμύρια χρόνια, σε ορυκτά καύσιμα (φυσικό αέριο, αργό πετρέλαιο, γαιάνθρακες). Η καύση από τον άνθρωπο των ορυκτών καυσίμων ή των ξύλων, καθώς και των δασών από φυσικής προέλευσης πυρκαγιές, επαναφέρει στην ατμόσφαιρα, με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα, το μεγαλύτερο μέρος του άνθρακα που περιέχουν, ολοκληρώνοντας έτσι την κυκλική διαδικασία (εικ. 12). Όμως η συνεχής αποψίλωση των δασών και οι μεγάλες ποσότητες καυσίμων που χρησιμοποιεί η σύγχρονη τεχνολογία, έχουν αυξήσει τον ρυθμό εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έναντι του ρυθμού απορρόφησης από τα φυτά, με αποτέλεσμα να υπάρχει περίπου 30% περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα στον αέρα σήμερα, από ότι πριν από 250 χρόνια. Το διοξείδιο του άνθρακα θεωρείται ως το βασικότερο αέριο του θερμοκηπίου για την παγίδευση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, αλλά όπως θα δούμε στην παράγραφο § 3.12 ίσως τελικά να είναι άδικα παρεξηγημένο.



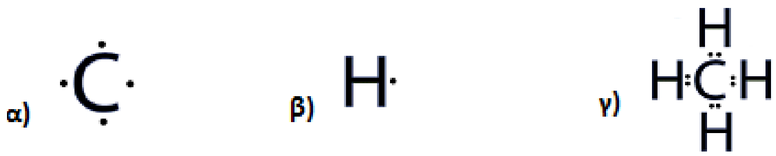
Εικ. 12. Κύκλος του άνθρακα. Τα φυτά απορροφούν μέσω της φωτοσύνθεσης διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Όταν πεθαίνουν (φυτά ή και ζώα) ο άνθρακας μετασχηματίζεται σε ορυκτά καύσιμα, η καύση των οποίων επαναφέρει τον άνθρακα υπό μορφή διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

2 ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΤΟΜΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στη συνέχεια θα αναλύσουμε το άτομο του άνθρακα όπου η μορφολογία της ηλεκτρονιακής του δομής το καθιστούν ξεχωριστό χημικό στοιχείο με ιδιαίτερες ιδιότητες.

2.1 Σθένος και χημικοί δεσμοί ατόμου άνθρακα

Σύμφωνα με τις προ-κβαντικές θεωρίες (ηλεκτρονιακή θεωρία σθένους: Ramsay, Kossel - Lewis) όταν τα άτομα πλησιάζουν αρκετά ώστε οι ελκτικές ηλεκτρικές δυνάμεις να υπερισχύσουν των απωστικών, δημιουργείται χημικός δεσμός και κατά συνέπεια χημικές ενώσεις. Οι διασυνδέσεις αυτών των ατόμων γίνονται με τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στιβάδας που είναι εκτεθειμένα περισσότερο στα ηλεκτρικά πεδία των άλλων ατόμων και ως εκ τούτου επειδή έχουν τη 'δύναμη' να αναπτύξουν χημικό δεσμό ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους. Το ουδέτερο άτομο του άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια με ηλεκτρονιακή δομή: 2 ηλεκτρόνια στην 1η στιβάδα (K) και 4 στη 2η στιβάδα (L). Βάσει αυτού ο άνθρακας είναι τετρασθενής αφού αποτελείται από 4 ηλεκτρόνια σθένους και έτσι μπορεί να δημιουργήσει τέσσερεις δεσμούς, όπως στο μεθάνιο (CH_4) με τέσσερα υδρογόνα (εικ. 13).

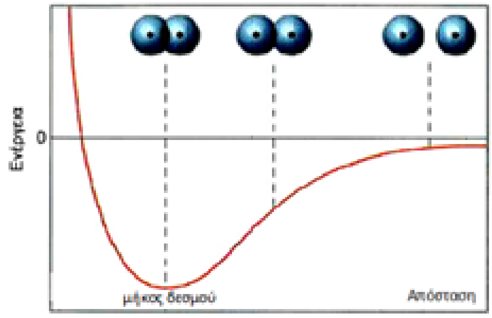


Εικ. 13. Δομές Lewis: α) άτομο άνθρακα με 4 ηλεκτρόνια σθένους, β) άτομο υδρογόνου με 1 ηλεκτρόνιο σθένους γ) μόριο μεθανίου.

Αιτία της δημιουργίας του χημικού δεσμού είναι η μείωση της ενέργειας των ατόμων μέσω της απόκτησης δομής ευγενούς αερίου, δηλ. αποκτώντας οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στιβάδα (δύο αν πρόκειται για τη στιβάδα K). Τα άτομα λοιπόν, σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας, προσλαμβάνουν ή αποβάλλουν ηλεκτρόνια σθένους (ετεροπολικός δεσμός) ή συνεισφέρουν αμοιβαία (ομοιοπολικός δεσμός), ώστε αυτή η συναλλαγή να οδηγεί στην ομαδική συνύπαρξή τους με αποτέλεσμα ο συνδυασμών των 94 φυσικών ατόμων του περιοδικού πίνακα να δημιουργεί τις χιλιάδες χημικές ουσίες που οικοδομούν τον κόσμο που γνωρίζουμε.

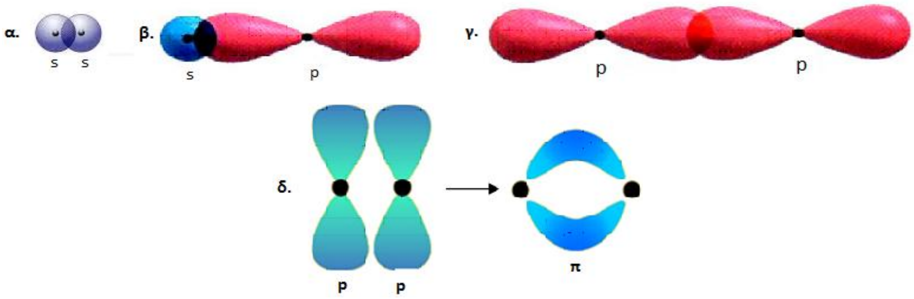
Υπάρχουν όμως αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας που η θεωρία Lewis αδυνατεί να ερμηνεύσει. Με την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής όπου πλέον το ηλεκτρόνιο δεν έχει καθορισμένη θέση αλλά απλώνεται σε μια περιοχή του χώρου (τροχιακό), αναπτύχθηκαν διάφορες θεωρίες, όπου την πιο ολοκληρωμένη απάντηση στην ερμηνεία του χημικού δεσμού δίνουν η θεωρία του δεσμού σθένους (Valence Bond Theory: Heitler, London και Pauling) και η θεωρία των μοριακών τροχιακών (Molecular Orbital Theory: Hund, Mulliken) , οι οποίες δεν είναι ανταγωνιστικές αλλά χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά.

Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους, για τη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού το τροχιακό της στιβάδας σθένους με μονήρες ηλεκτρόνιο του ενός ατόμου επικαλύπτεται με τροχιακό σθένους του άλλου ατόμου, τα δε δύο μονήρη ηλεκτρόνια ανήκουν από κοινού στα δύο άτομα προσανατολιζόμενα όμως με αντιπαράλληλα spin (κανόνας Pauli). Έτσι τα άτομα πλησιάζουν στην κατάλληλη απόσταση (μήκος δεσμού) ώστε η δυναμική τους ενέργεια να ελαχιστοποιηθεί, προσδίδοντας σταθερότητα στο μόριο (εικ. 14).



Εικ. 14. Ενέργεια διατομικού μορίου συναρτήσει της απόστασης των πυρήνων όπου διακρίνεται η βέλτιστη απόσταση (μήκος δεσμού) της ελάχιστης ενέργειας.

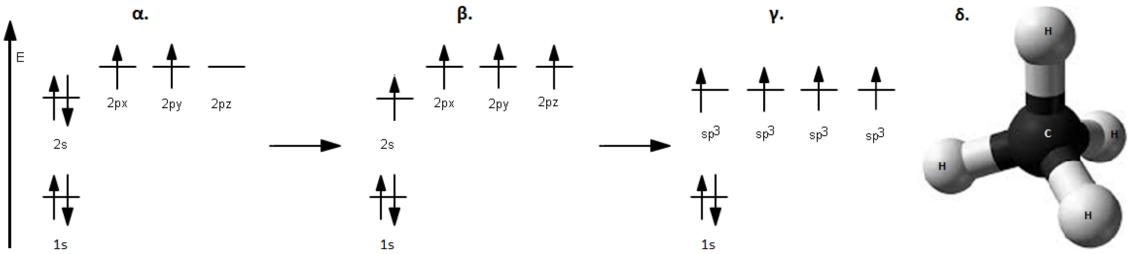
Αν η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών γίνει κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων ο δεσμός ονομάζεται σ (σίγμα), η επικάλυψη είναι η μέγιστη δυνατή και αφορά τροχιακά s – s, s – p, p – p (εικ. 15-α,β,γ), κ.λπ.



Εικ. 15. α), β), γ): σ μοριακά τροχιακά s-s, s-p, p-p και δ) π μοριακό τροχιακό p-p

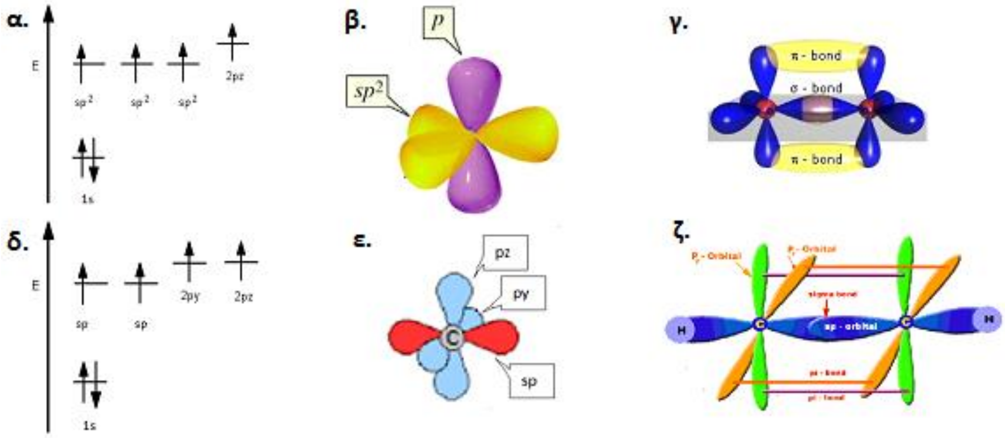
Αν όμως τα τροχιακά είναι παράλληλα τότε μπορεί να γίνει μόνο πλευρική επικάλυψη των ηλεκτρονιακών νεφών και ο δεσμός ονομάζεται π (πι). Σε δεσμό π δε συμμετέχουν s τροχιακά αφού δεν είναι δυνατή η πλευρική επικάλυψή τους, αλλά τροχιακά με παράλληλους άξονες συμμετρίας (p − p) (εικ. 15-δ). Με το δεσμό σ επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επικάλυψη από ότι με το δεσμό π, άρα ο σ είναι ισχυρότερος από το δεσμό π και γι' αυτό πρώτα δημιουργούνται οι σ δεσμοί και έπονται οι π.

Σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης των ατόμων (αρχή ελάχιστης ενέργειας, απαγορευτική αρχή του Pauli και κανόνας του Hund), η ηλεκτρονιακή δομή του άνθρακα είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$ (εικ. 16-α). Τότε όμως τα μονήρη ηλεκτρόνια είναι 2, αυτά των τροχιακών p_x και p_y και άρα ο άνθρακας έπρεπε να είναι δισθενής και όχι τετρασθενής όπως εμφανίζεται στην πραγματικότητα. Αυτό το αδιέξοδο ξεπεράστηκε με τη θεωρία του υβριδισμού. Σύμφωνα με αυτή, το άτομο του άνθρακα διεγείρεται και ένα απ' τα ηλεκτρόνια 2s μεταφέρεται στο κενό τροχιακό $2p_z$ (εικ. 16-β). Έτσι υπάρχουν 4 μονήρη ηλεκτρόνια και εξηγείται η τετρασθενία του άνθρακα. Τώρα το άτομο είναι διεγερμένο και το ηλεκτρόνιο 2s δεν είναι ισοδύναμο ενεργειακά με τα άλλα τρία 2p. Ακολούθως τα ατομικά τροχιακά 2s, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ συνδυάζονται μεταξύ τους επιτυγχάνοντας μείωση της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης μέσω της δημιουργία τεσσάρων νέων ισότιμων υβριδισμένων τροχιακών (εικ. 16-γ). Τα υβριδισμένα τροχιακά ονομάζονται sp^3 και εμφανίζουν τετραεδρική διάταξη (γωνία $109{,}5^o$). Οι δεσμοί $s - sp^3$, όπως μεταξύ C και H στο μεθάνιο (εικ. 16-δ) και $sp^3 - sp^3$, όπως μεταξύ ανθράκων στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, είναι δεσμοί σ και θεωρούνται απλοί.



Εικ. 16. Ενεργειακά διαγράμματα ατόμου άνθρακα : α) αρχική κατάσταση ατόμου C, β) διεγερμένη κατάσταση, γ) υβριδισμός sp^3, δ) τετραεδρική διάταξη σ δεσμών $s\text{-}sp^3$ στο μόριο του μεθανίου (CH_4).

Εκτός από τον υβριδισμό sp^3 ο άνθρακας μπορεί να υβριδιστεί και με δύο άλλους τρόπους. Ο ένας είναι ο υβριδισμός sp^2 όπου έχουμε τη συνένωση των τροχιακών 2s, $2p_x$ και $2p_y$ προς σχηματισμό τριών ισότιμων υβριδισμένων sp^2 (εικ. 17-α) και διάταξη επίπεδη τριγωνική (γωνία 120^o μεταξύ τους), ενώ το $2p_z$ παραμένει αμετάβλητο και κάθετο στο επίπεδο των άλλων τριών υβριδισμένων τροχιακών (εικ. 17-β).



Εικ. 17. α) Ενεργειακό διάγραμμα C υβριδισμού sp^2, β) διάταξη τροχιακών sp^2 και p_z γ) διπλός δεσμός με έναν σ και έναν π, δ) Ενεργειακό διάγραμμα C με υβριδισμό sp, ε) διάταξη τροχιακών sp και p_y, p_z, ζ) τριπλός δεσμός με έναν σ και δύο π.

Έτσι δύο άτομα άνθρακα, με sp^2 υβριδισμό, μπορούν να συνδεθούν με ένα σ δεσμό ($sp^2 - sp^2$) και έναν π δεσμό (παράλληλη επικάλυψη των ανυβριδοποίητων $p_z - p_z$) προς δημιουργία ενός διπλού δεσμού (εικ. 17-γ).

Ο άλλος τρόπος διασύνδεσης είναι ο υβριδισμός sp όπου έχουμε τη συνένωση των τροχιακών 2s και $2p_x$ προς σχηματισμό δύο ισότιμων sp (εικ. 17-δ) και διάταξη γραμμική, ενώ τα $2p_y$ και $2p_z$ παραμένουν ως έχουν (εικ. 17-ε). Τώρα δύο άτομα άνθρακα με sp υβριδισμό μπορούν να συνδεθούν με ένα σ δεσμό (sp − sp) και δύο π δεσμούς (παράλληλη επικάλυψη των ανυβριδοποίητων $p_y - p_y$ και $p_z - p_z$) προς δημιουργία ενός τριπλού δεσμού (εικ. 17-ζ).

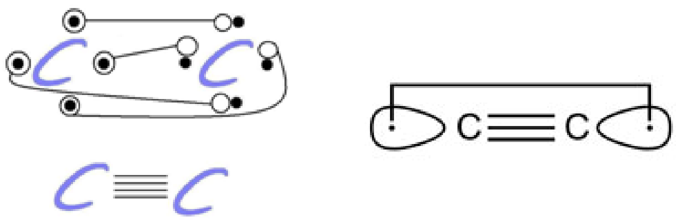
Σύμφωνα με τα προηγούμενα ο άνθρακας εμφανίζεται ιδιαίτερος σε σχέση με τα άλλα στοιχεία του περιοδικού πίνακα για τους εξής λόγους:

- τα άτομα του άνθρακα μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους με απλό, διπλό ή τριπλό δεσμό σχηματίζοντας ανθρακικές αλυσίδες από 2 έως δεκάδες δισεκατομμύρια άτομα,
- έχει μικρή ατομική ακτίνα και σχηματίζει σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς,
- είναι τετρασθενής και ενώνεται με πλήθος άλλα στοιχεία (συνηθέστερα με H, O, N, S και αλογόνα).

Γι αυτούς τους λόγους ο αριθμός των οργανικών ενώσεων του άνθρακα που έχουν βρεθεί στη φύση ή έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο είναι τεράστιος. Μόνο αυτές που έχουν μοριακό βάρος μικρότερο από 500, ουσιαστικά εξαιρούνται τα πολυμερή, είναι περισσότερες από 60.000.000. Πιθανολογείται ότι όλοι οι θεωρητικοί συνδυασμοί των οργανικών ενώσεων είναι της τάξεως του 10^{60} που σημαίνει ότι έχει ανακαλυφθεί περίπου μόνο το 10^{-51} % αυτών. Ο άνθρακας λοιπόν είναι το μοναδικό χημικό στοιχείο που μπορεί να σχηματίσει απεριόριστο αριθμό ενώσεων με τέτοια ευκολία. Και μια και οι έμβιοι οργανισμοί είχαν ανάγκη μιας μεγάλης ποικιλομορφίας ενώσεων για να εξειδικεύσουν τις λειτουργίες τους, ο άνθρακας ήταν το καταλληλότερο χημικό στοιχείο ώστε πάνω του να οικοδομηθεί όλη η ζωή.

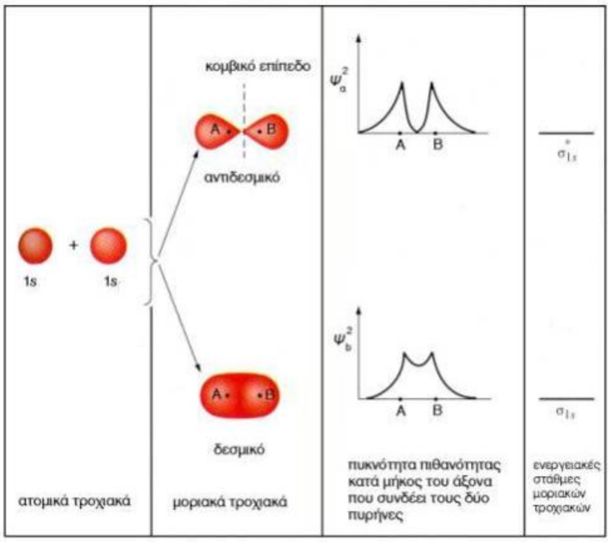
2.2 Γιατί ο άνθρακας δε σχηματίζει τετραπλό δεσμό

Πλησιέστερα στον τετραπλό δεσμό είναι ο τριπλός. Για να μετασχηματιστεί ο τριπλός σε τετραπλό, π.χ. στο μόριο του αιθινίου, πρέπει τα υβριδικά τροχιακά sp που είναι συνδεδεμένα με τα δύο υδρογόνα με σ δεσμό να διαχωριστούν από το 1s τροχιακό του υδρογόνου και στη συνέχεια να στραφούν προς το εσωτερικό του διπλού δεσμού ώστε να γίνει κάποιου είδους επικάλυψη. Τα δύο υβριδικά τροχιακά sp όμως του κάθε άνθρακα είναι αντίρροπα προσανατολισμένα για λόγους μείωσης της ενέργειας και δεν μπορούν να βρεθούν στην ίδια κατεύθυνση του χώρου ώστε να συμμετάσχουν σε κάποιου είδους επικάλυψη των ηλεκτρονιακών τους νεφών, οπότε δεν είναι εφικτός ο τετραπλός δεσμός (εικ. 18).



Εικ. 18. Μη εφικτός τετραπλός δεσμός άνθρακα αφού λόγοι μείωσης της ενέργειας προσανατολίζουν τα sp υβριδισμένα τροχιακά αντίρροπα.

Εν ολίγοις η θεωρία του δεσμού σθένους δεν μπορεί να προβλέψει την ύπαρξη τετραπλού δεσμού. Πως αντιμετωπίζει άραγε το ίδιο θέμα η θεωρία των μοριακών τροχιακών; Στη θεωρία των μοριακών τροχιακών όλα τα ηλεκτρόνια ανήκουν και στα δύο άτομα και όχι μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους. Η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών αντιστοιχεί στη συμβολή δύο κυμάνσεων με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ή δεσμικά μοριακά τροχιακά (bonding molecular orbital, BMO) μέγιστης ηλεκτρονικής πυκνότητας και μειωμένης ενεργειακής στάθμης του συστήματος (ενισχυτική συμβολή) ή αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά (antibonding molecular orbital, AMO) ελάχιστης ηλεκτρονικής πυκνότητας και αυξημένης ενεργειακής στάθμης (αφαιρετικής συμβολής) (εικ. 19).



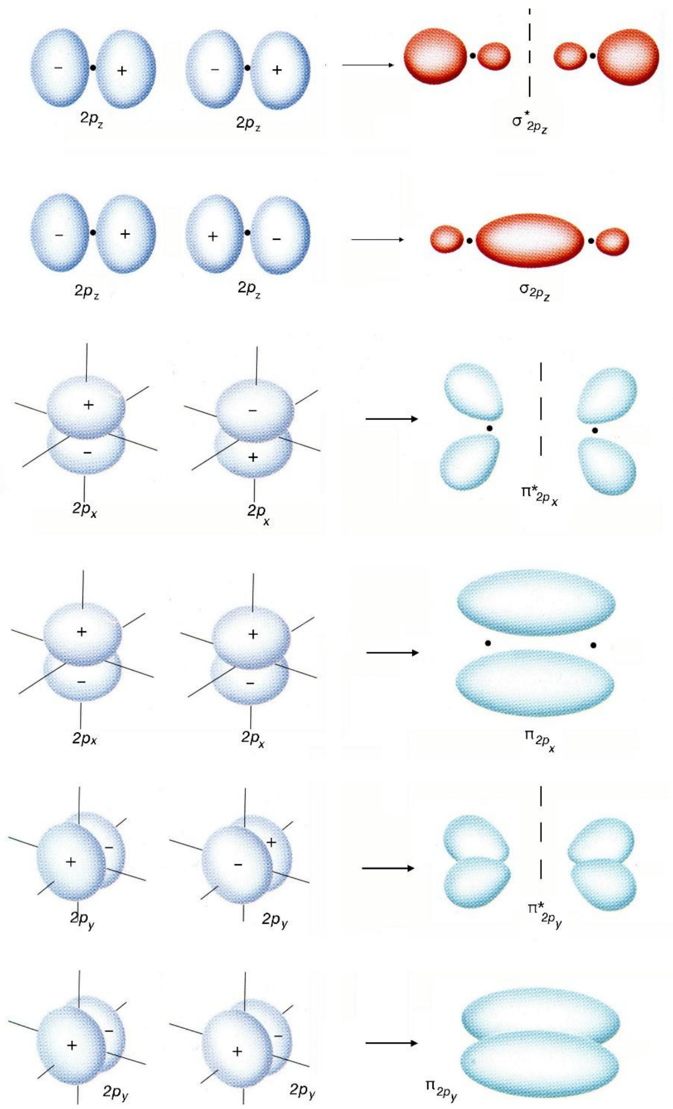
Εικ. 19. Συνδυασμός δύο 1s ατομικών τροχιακών προς σχηματισμό ενός σ δεσμικού και ενός σ αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού*

Όπως και στη θεωρία δεσμού σθένους, βάσει της συμμετρίας των ατομικών τροχιακών ως προς τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων τα μοριακά τροχιακά διακρίνονται σε σ [π.χ. s – s (εικ. 19), s – p_x, p_z – p_z (εικ. 20)] και π [π.χ. p_y – p_y, p_x – p_x (εικ. 20)]. Τα δεσμικά μοριακά τροχιακά συμβολίζονται με σ και π και τα αντιδεσμικά με σ* και π*.

Για τον υπολογισμό της τάξης δεσμού θέτουμε για το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων την τιμή +1, για το αντιδεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων την τιμή -1, ενώ αν τα μοριακά τροχιακά είναι κατειλημμένα από ένα ηλεκτρόνιο θέτουμε τις τιμές +1/2 για το δεσμικό ηλεκτρόνιο και -1/2 για το αντιδεσμικό, και υπολογίζουμε το συνολικό άθροισμα.

Η ενέργεια των μοριακών τροχιακών εξαρτάται από τις ενέργειες των ατομικών τροχιακών και από το βαθμό επικάλυψής τους και όταν η διαφορά ενέργειας μεταξύ των 2s και 2p ατομικών τροχιακών είναι μικρή, όπως στο άτομο του άνθρακα, η ενεργειακή διάταξη των μοριακών τροχιακών βάσει των τροχιακών σθένους ακολουθεί την εξής σειρά:

$$\sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$$

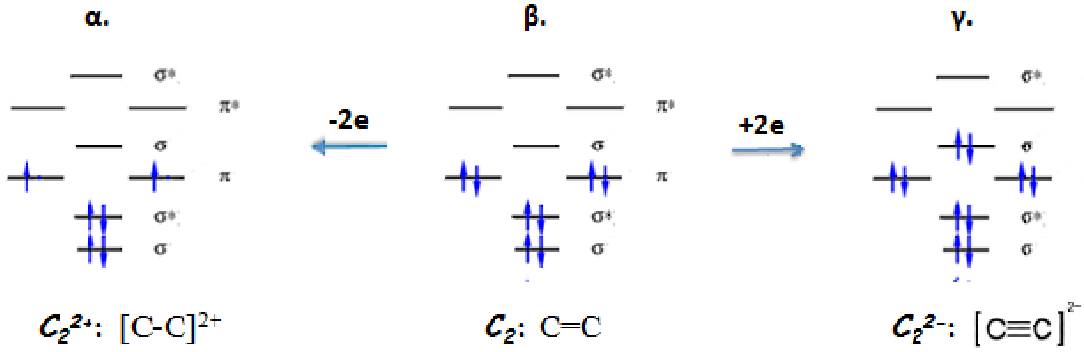


Εικ. 20. Σχηματισμός μοριακών τροχιακών από το συνδυασμό 2p ατομικών τροχιακών για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν κομβικά επίπεδα (επίπεδα μηδενικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας).

Ας εξετάσουμε τον τρόπο σύνδεσης δύο ατόμων άνθρακα. Η ηλεκτρονιακή δόμηση γίνεται σύμφωνα με τους ίδιους κανόνες όπως και στη θεωρία δεσμού σθένους, οπότε αφού η διαμόρφωση του ατόμου του άνθρακα είναι: $_6C$: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, το μόριο του άνθρακα C_2 θα έχει την ηλεκτρονιακή δόμηση :

$$C_2: (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2$$

Σύμφωνα με τη δομή αυτή προκύπτει ότι το μόριο του C_2 είναι διαμαγνητικό καθώς δεν εμφανίζει ασύζευκτα (μονήρη) ηλεκτρόνια, η δε τάξη δεσμού είναι 2 (+1-1+1+1=2) (τα εσωτερικά τροχιακά 1s και 1s* όταν είναι πλήρως κατειλημμένα δε συμμετέχουν στην τάξη δεσμού (+1 - 1= 0) και γι' αυτό στη συνέχεια θα παραλείπονται), που σημαίνει ότι ο δεσμός μεταξύ των δύο ανθράκων στο μόριο C_2 είναι διπλός (C=C), αποτελούμενος από δύο π δεσμούς (εικ. 21-β).



Εικ. 21. Ενεργειακά διαγράμματα μοριακών τροχιακών των τροχιακών σθένους των διατομικών δομών άνθρακα: α) C_2^{2+}, β) C_2, γ) C_2^{2-}.

Με αφαίρεση δύο ηλεκτρονίων απ' το μόριο C_2 προκύπτει το ιόν C_2^{2+} με ηλεκτρονιακή δόμηση:

$$C_2^{2+}: (\sigma_{2s})^2 (\sigma*_{2s})^2 (\pi_{2px})^1 (\pi_{2py})^1$$

Τώρα το ιόν C_2^{2+} εμφανίζεται παραμαγνητικό καθώς σύμφωνα με τον κανόνα του Hund εμφανίζει δύο ασύζευκτα (μονήρη) ηλεκτρόνια, η δε τάξη δεσμού του είναι 1 $(+1-1+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1)$, που σημαίνει ότι ο δεσμός μεταξύ των δύο ανθράκων στο ιόν C_2^{2+} είναι απλός ($[C\text{-}C]^{2+}$) αφού αποτελείται από δύο μισούς π δεσμούς (εικ. 21-α).

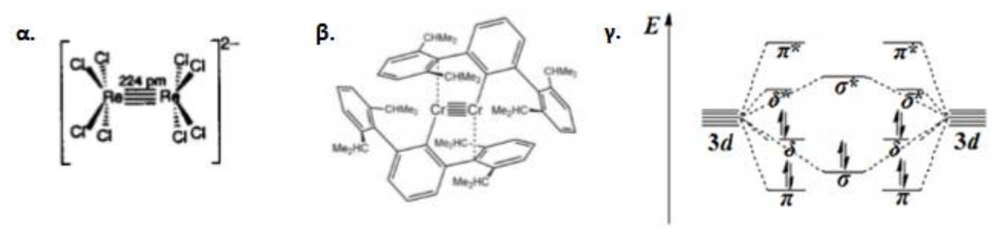
Με προσθήκη δύο ηλεκτρονίων στο μόριο C_2 προκύπτει το ιόν C_2^{2-} με ηλεκτρονιακή δόμηση:

$$C_2^{2+}: (\sigma_{2s})^2 (\sigma*_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$$

Το ιόν C_2^{2-} δεν περιέχει μονήρη ηλεκτρόνια και άρα είναι διαμαγνητικό, η δε τάξη του δεσμού του είναι 3 $(+1-1+1+1+1=3)$, που σημαίνει ότι ο δεσμός μεταξύ των δύο ανθράκων στο ιόν C_2^{2-} είναι τριπλός ($[C\equiv C]^{2-}$), αφού αποτελείται από έναν σ και δύο π δεσμούς (εικ. 21-γ).

Δηλαδή και η θεωρία των μοριακών τροχιακών προβλέπει απλό, διπλό και τριπλό δεσμό στον τρόπο σύνδεσης δύο ατόμων ανθράκων μεταξύ τους. Άλλωστε, η θεωρία μοριακών τροχιακών, για άτομα που ανήκουν στον τομέα p του περιοδικού πίνακα προβλέπει δεσμό τάξης μέχρι τρίτου βαθμού, αφού ο μέγιστος διαδοχικός αριθμός δεσμικών μοριακών τροχιακών, χωρίς να παρεμβάλλεται αντιδεσμικό που να μειώνει την τάξη δεσμού, είναι τρία. Αν λοιπόν η δόμηση φθάνει μέχρι την πλήρη κάλυψη των τριών συνεχόμενων δεσμικών τροχιακών π_{2px} , π_{2py} και σ_{2pz} , η μέγιστη διαφορά των δεσμικών και αντιδεσμικών ηλεκτρονίων, και άρα και η τάξη δεσμού, θα είναι 3 (3 συνεχόμενα πλήρως κατειλημμένα δεσμικά τροχιακά · (+1) για το κάθε τροχιακό = 3, όπου τα πλήρως κατειλημμένα εσωτερικά μοριακά τροχιακά σ_{1s}, σ^*_{1s}, σ_{2s} και σ^*_{2s} δε συμμετέχουν στην τάξη δεσμού αφού δίνουν +1 -1 +1 -1 = 0). Για τη δημιουργία τετραπλού δεσμού έπρεπε να υπάρχουν τέσσερα διαδοχικά δεσμικά μοριακά τροχιακά, πράγμα που δε συμβαίνει για στοιχεία του p τομέα. Άρα ο άνθρακας δε μπορεί να δημιουργήσει τετραπλό δεσμό ούτε σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών.

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι μπορούν να υπάρξουν (σπάνια) τετραπλοί και πενταπλοί δεσμοί για τα στοιχεία μετάπτωσης τα οποία ανήκουν στον τομέα d του περιοδικού πίνακα. Το 1964 αναφέρθηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία (Cotton A. et al.) ότι στο σύμπλοκο του ρηνίου $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (εικ. 22-α) τα δύο άτομα του ρηνίου συνδέονται μεταξύ τους με τετραπλό δεσμό, ενώ το 2005 (Power P. et al.) σε σύμπλοκο του διχρωμίου (εικ. 22-β) παρατηρήθηκε ότι ο δεσμός χρωμίου - χρωμίου είναι πενταπλός.



Εικ. 22. α) Τετραπλός δεσμός σε σύμπλοκο Re-Re, β) πενταπλός δεσμός σε σύμπλοκο Cr-Cr, γ) ποιοτικό διάγραμμα μοριακών τροχιακών των 3d τροχιακών του δεσμού Cr-Cr σε σύμπλοκο του χρωμίου.

Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα μοριακά τροχιακά που δημιουργούνται από d ατομικά τροχιακά είναι ένα σ από επικάλυψη των d_{z2}- d_{z2}, δύο π από επικάλυψη των d_{xz} - d_{xz} και d_{yz} - d_{yz} και δύο δ από επικάλυψη των d_{xy} - d_{xy} και d_{x2-y2} - d_{x2-y2} και αν χρησιμοποιήσουμε σαν παράδειγμα τον δεσμό χρωμίου – χρωμίου, οι σχετικές ενέργειες αυτών ακολουθεί τη σειρά $\pi < \sigma < \delta < \delta^* < \sigma^* < \pi^*$ (εικ. 22-γ). Άρα ο μέγιστος διαδοχικός αριθμός δεσμικών μοριακών τροχιακών, χωρίς να παρεμβάλλεται αντιδεσμικό, είναι πέντε, που σημαίνει ότι μπορούμε να έχουμε τάξεις δεσμού έως και 5 (θεωρητικά με συμμετοχή των πέντε d και ενός s τροχιακών σθένους μπορεί να σχηματισθεί και εξαπλός δεσμός).

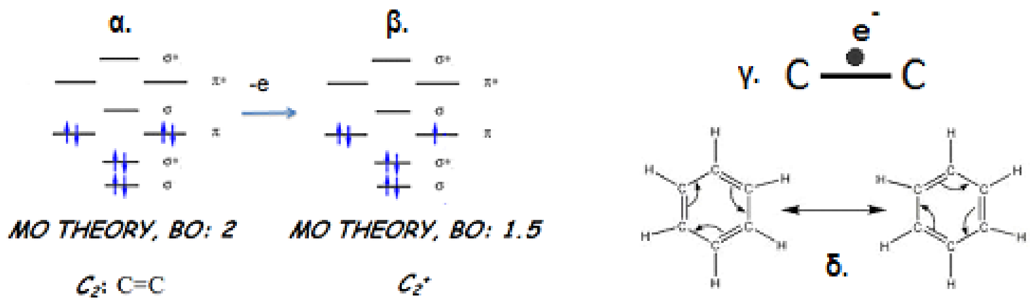
Εν κατακλείδι, η θεωρία του δεσμού σθένους δεν επιτρέπει ύπαρξη δεσμού μεγαλύτερου από τρία, ενώ αυτή των μοριακών τροχιακών μπορεί να υποστηρίξει ανώτερης τάξης δεσμούς, αλλά εφικτούς μόνο για τα μέταλλα μετάπτωσης. Γι αυτό λοιπόν ο άνθρακας (τομέας p) στις ενώσεις του εμφανίζει μέγιστη τάξη δεσμού τρία.

2.3 Ημιακέραια τιμή δεσμού άνθρακα - άνθρακα

Είδαμε ότι ο δεσμός του μορίου C_2 είναι διπλός και αποτελείται από δύο *π* δεσμούς (εικ. 23-α). Με αποβολή ενός ηλεκτρονίου προκύπτει το ιόν C_2^+, με ηλεκτρονιακή δόμηση:

$$C_2^+: \ (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^1$$

Η τάξη του δεσμού του είναι 1,5 $(+1 - 1 + 1 + \frac{1}{2} = 1{,}5)$, που σημαίνει ότι ο δεσμός μεταξύ των δύο ανθράκων στο ιόν C_2^+ είναι ημιακέραιος, αφού αποτελείται από έναν δεσμό π ολόκληρο και έναν π μισό (εικ. 23-β). Η περίπτωση αυτής της σύνδεσης των δύο ανθράκων ονομάζεται δεσμός 2 κέντρων – 3 ηλεκτρονίων (2c – 3e), (εικ. 23-γ), και συναντάται στους αρωματικούς δακτυλίους.

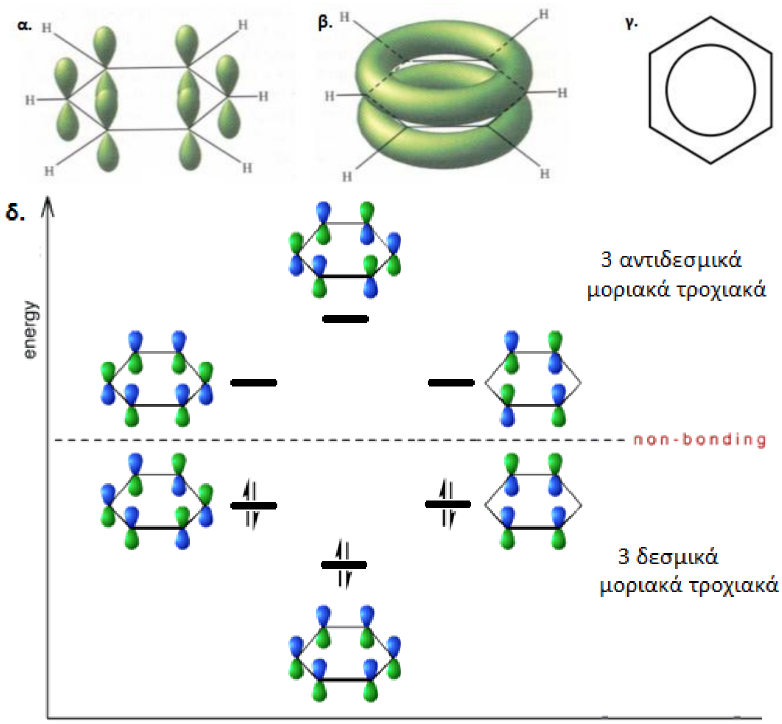


Εικ. 23. α) Δεσμός τάξης 2 στο C_2, β) δεσμός τάξης 1.5 στο C_2^+, γ) δεσμός 2 κέντρων 3 ηλεκτρονίων, δ) συμμετρικές δομές Kekulé για το βενζόλιο.

Η σημαντικότερη αρωματική ένωση είναι το βενζόλιο μια εξαγωνική επίπεδη οργανική ένωση με μοριακό τύπο C_6H_6. Ανακαλύφθηκε από τον Faraday το 1825, αλλά η δομή του μορίου του παρέμενε ένα μυστήριο παρ΄ όλο που ήταν ήδη βιομηχανικό προϊόν. Στις πρώτες προσπάθειες διερεύνησης της δομής του θεωρήθηκε ακόρεστος υδρογονάνθρακας, όμως δεν μπορούσαν να ερμηνεύσουν τη χαμηλή χημική δραστικότητα που εμφάνιζε και την ισοτιμία των δεσμών μεταξύ των ανθράκων του δακτυλίου. Ο Kekulé, το 1865, πρότεινε για δομή το 1,3,5-κυκλοεξατριένιο με τρεις απλούς και τρεις διπλούς δεσμούς που δε μένουν σε σταθερές θέσεις αλλά εναλλάσσονται (εικ. 23-δ), εξηγώντας έτσι πολλές από τις ιδιαίτερες ιδιότητες του βενζολίου.

Κατά τον 20^{o} αιώνα, οι μετρήσεις με ακτίνες Χ έδειχναν ότι τα μήκη των δεσμών άνθρακα-άνθρακα στον δακτύλιο του βενζολίου δεν ήταν τα γνωστά μήκη του απλού (C – C, με μήκος 154 pm) και του διπλού δεσμού (C = C, με μήκος 134 pm), αλλά όλοι οι δεσμοί είχαν το ίδιο μήκος και μάλιστα ενδιάμεσο των άλλων δύο (139 pm). Η ερμηνεία δόθηκε με τη διατύπωση του φαινομένου των απεντοπισμένων ηλεκτρονιακών νεφών.

Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους, τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν υβριδισμό sp^2, ο δακτύλιος είναι επίπεδος και κάθε άνθρακας σχηματίζει γύρω του τρεις σ δεσμούς, δύο $sp^2 – sp^2$ μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα και έναν $sp^2 – s$ με ένα άτομο υδρογόνου. Τα ανυβριδοποίητα τροχιακά 2p (με ένα ηλεκτρόνιο το καθένα) σχηματίζουν παράλληλη επικάλυψη δεσμού π (εικ. 24-α), με τη διαφορά όμως ότι τα ηλεκτρόνια δεν είναι εντοπισμένα μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα αλλά μπορούν να μεταπηδούν μεταξύ όλων των π δεσμών. Έτσι δημιουργείται ένα π σύστημα δεσμών, όπου 6 ηλεκτρόνια απεντοπισμένα πια, μπορούν να κυκλοφορούν πάνω και κάτω από ολόκληρο τον δακτύλιο (εικ. 24-β).



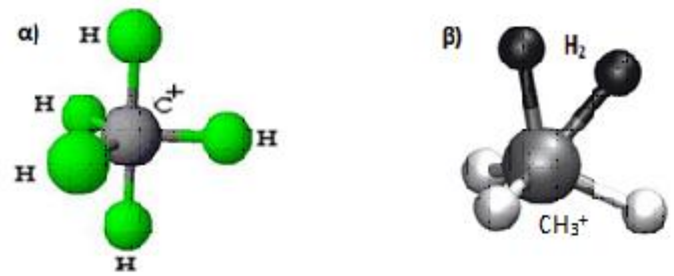
Εικ. 24. α) Δακτύλιος βενζολίου με τα ανυβριδοποίητα τροχιακά 2p κάθετα σε αυτόν, β) π σύστημα δεσμών βενζολίου, γ) σύμβολο βενζολίου (ο κύκλος συμβολίζει το απεντοπισμένο ηλεκτρονιακό νέφος), δ) μοριακά τροχιακά των p ηλεκτρονίων του βενζολίου.

Στη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα έξι p ατομικά τροχιακά των ατόμων άνθρακα του βενζολίου σχηματίζουν έξι π μοριακά τροχιακά, τρία δεσμικά π και τρία αντιδεσμικά π* (εικ. 24-δ), όπου τα 6 ηλεκτρόνια, ένα από κάθε άτομο άνθρακα, καταλαμβάνουν τα τρία πρώτα π δεσμικά τροχιακά και απεντοπίζονται κυκλικά πάνω και κάτω από τον δακτύλιο. Δηλαδή στο βενζόλιο υπάρχουν συνολικά τρεις π δεσμοί μεταξύ των p ηλεκτρονίων σθένους, και λόγω της σύζευξης αυτών το βενζόλιο εμφανίζεται διαμαγνητικό. Μεταξύ δε των ατόμων άνθρακα ο δεσμός είναι 2 κέντρων – 3 ηλεκτρονίων με 1,5 π δεσμούς όπως είπαμε στην αρχή της ενότητας (εικ. 23-γ). Πλέον το σύμβολο του βενζολίου είναι ένα εξάγωνο όπου μέσα του παριστάνεται ως εγγεγραμμένος κύκλος το απεντοπισμένο ηλεκτρονιακό νέφος (εικ. 24-γ).

2.4 Πεντασθενής και εξασθενής άνθρακας

Είδαμε ότι το άτομο του άνθρακα εμφανίζεται τετρασθενές λόγω της μετακίνησης του ενός ηλεκτρονίου σθένους 2s προς ελεύθερο τροχιακό 2p, με αποτέλεσμα την αύξηση των δύο μονήρων ηλεκτρονίων σε τέσσερα. Υπάρχουν βέβαια και δομές τρισθενούς και δισθενούς άνθρακα που σχηματίζονται ως ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα αντιδράσεων, όπως τα καρβοκατιόντα (R_3C^+ π.χ. το κατιόν μεθυλίου CH_3^+), καρβοανιόντα (R_3C^- , π.χ. ανιόν μεθυλίου CH_3^-), και ελεύθερες ρίζες ($R_3C\cdot$, π.χ. το μεθύλιο $\cdot CH_3$) που ο άνθρακας είναι τρισθενής, και τα καρβένια (R_2C: π.χ. το μεθυλένιο $:CH_2$) που ο άνθρακας είναι δισθενής με δύο μη δεσμικά ηλεκτρόνια.

Τα προηγούμενα χρόνια παρασκευάσθηκαν δύο ουσίες του άνθρακα που αναστάτωσαν την επιστημονική κοινότητα γιατί ο άνθρακας εμφάνιζε μεγαλύτερο σθένος από τέσσερα. Η πρώτη ουσία ήταν το πρωτονιωμένο μεθάνιο CH_5^+, κατιόν που δημιουργείται σαν ενδιάμεσο προϊόν σε ισχυρά όξινα διαλύματα μεθανίου σύμφωνα με την αντίδραση: $CH_4 + H^+ \rightarrow CH_5^+$. Ο χαρακτηρισμός της με χρήση φασματοσκοπίας έδειξε δομή με γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας, όπως η διάταξη σε υβριδισμό dsp^3. Το άτομο του άνθρακα όμως δεν περιέχει d τροχιακό στη στιβάδα σθένους ώστε να προκύψει ο εν λόγω υβριδισμός. Για την ερμηνεία της δομής θεωρήθηκε ότι αν συνδυαστούν και τα πέντε κατειλημμένα ατομικά τροχιακά του άνθρακα, το εσωτερικό τροχιακό 1s και τα τέσσερα εξωτερικά τροχιακά 2s και 2p, προκύπτει υβριδισμός s^2p^3, με πέντε ισότιμα υβριδικά τροχιακά, δομή τριγωνικής διπυραμίδας και ως εκ τούτου πεντασθενές άτομο άνθρακα (εικ. 25-α).

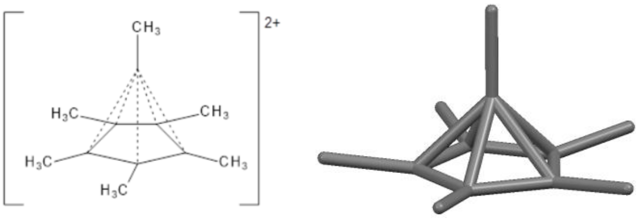


Εικ. 25. Δομές πρωτονιωμένου μεθανίου CH_5^+: α) Μη ισχύουσα δομή τριγωνικής διπυραμίδας υβριδισμού s^2p^3, β) Ισχύουσα δομή σύνδεσης κατιόντος μεθυλίου και υδρογόνου.

Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να ερμηνεύσει τη δομή της διάταξης και την πεντασθενία του άνθρακα, όμως στην πορεία εγκαταλείφθηκε, αφού το πρωτονιωμένο μεθάνιο θεωρήθηκε συνδυασμός κατιόντος μεθυλίου (CH_3^+) και υδρογόνου (H_2) με δεσμό 3 κέντρων - 2 ηλεκτρονίων και φυσικά ο άνθρακας που συμμετέχει στη δομή είναι τετρασθενής (εικ. 25-β).

Η δεύτερη ουσία παρασκευάστηκε από τους Hogeveen H. και Kwant P. το 1973 με διάλυση εποξειδίου εξαμέθυλο-βενζολίου Dewar (το βενζόλιο Dewar είναι μη επίπεδο ισομερές βενζόλιο με δύο ενωμένους δακτυλίους κυκλοβουτενίου) σε μαγικό οξύ (HSO_3F/σε περίσσεια SbF_5), όπου το αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία του άλατος $[C_6(CH_3)_6]^{2+}$ $[SbF_6]^-{}_2$ $\cdot HSO_3F$, σύμφωνα με την επόμενη χημική αντίδραση:

Η φασματοσκοπία NMR ^{13}C του υλικού έδειξε την ύπαρξη δύο τρόπων διασύνδεσης των ατόμων άνθρακα, διαφορετικών από ότι εμφανίζεται στους αρωματικούς δακτυλίους, με έναν μάλιστα εκ των δύο να εμφανίζει υψηλό βαθμό συντονισμού, ενώ πειράματα κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ επιβεβαίωσαν ότι ο δακτύλιος βενζολίου μετασχηματίζεται σε πενταγωνική πυραμίδα, όπου στην κορυφή αυτής βρίσκεται άτομο άνθρακα συνδεδεμένο αποκλειστικά με άλλα 6 άτομα άνθρακα, πέντε εξ' αυτών στη βάση της πυραμίδας και το έκτο εξωτερικά της δομής με τη μορφή μεθυλίου (εικ. 26), επιβεβαιώνοντας έτσι την ύπαρξη εξασθενούς άνθρακα. Η προκύπτουσα δομή μπορεί να εξηγηθεί με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών και με τους κανόνες του Ken Wade (μέθοδος πρόβλεψης πολυεδρικών διατάξεων βορανίων B_xH_y).



Εικ. 26. Δομή του $[C_6(CH_3)_6]^{2+}$ στο άλας $[C_6(CH_3)_6]^{2+}[SbF_6]^-_2 \cdot HSO_3F$, με μορφή πενταγωνικής πυραμίδας, όπου ο άνθρακας της κορυφής εμφανίζεται εξασθενής.

Μεταξύ των βασικότερων εννοιών της χημείας είναι η τετρασθενία του άνθρακα και η επίπεδη δομή του βενζολίου που αναπτύχθηκαν πριν από 150 χρόνια από τον Kekulé. Στη διάταξη $[C_6(CH_3)_6]^{2+}$ του προαναφερθέντος άλατος φαίνεται να διαφοροποιούνται οι προηγούμενες έννοιες, αλλά στην πραγματικότητα δεν υπάρχει λόγος ανησυχίας, αφού η διάταξη αυτή είναι εξαιρετικά ασταθής και μπορεί να υπάρξει μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε ισχυρά όξινα περιβάλλοντα. Η ανακάλυψή του χρησιμεύει κυρίως για να υπογραμμίσει τις ανεξάντλητες δυνατότητες του άνθρακα, πέρα από τα καθιερωμένα επιστημονικά στερεότυπα, και ποιός ξέρει, η δημιουργία σταθερών δομών του, όπου εμφανίζεται με σθένος μεγαλύτερο από τέσσερα, να επιφέρει τη γέννηση ενός νέου κλάδου της χημείας του άνθρακα.

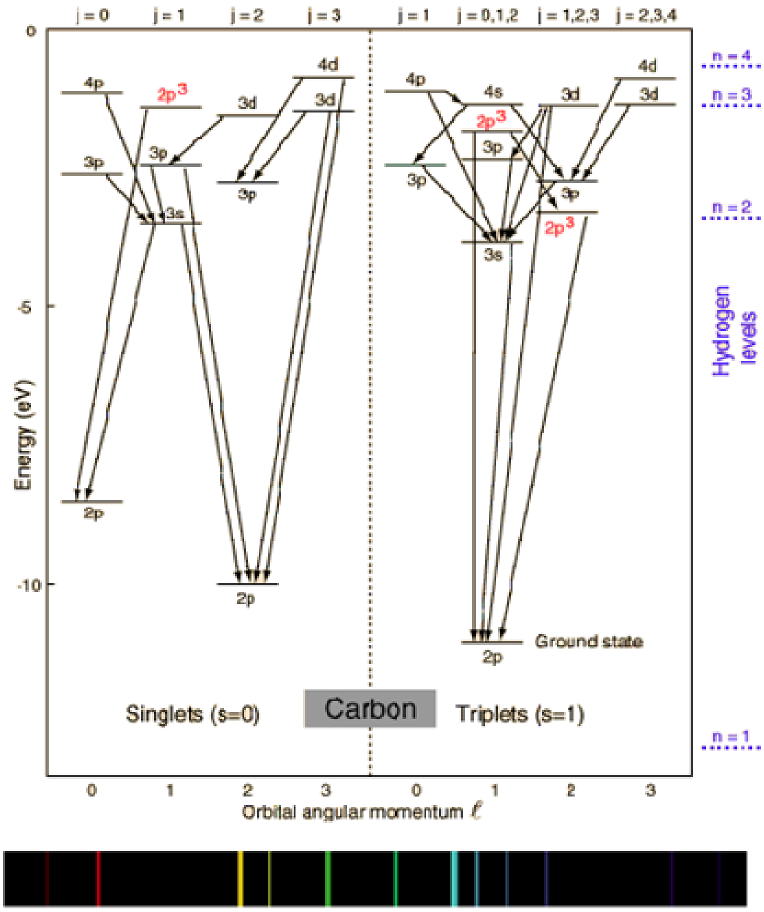
2.5 Γραμμικό φάσμα εκπομπής του άνθρακα

Αν ο ατομικός αριθμός των χημικών στοιχείων είναι χαρακτηριστικό της ταυτότητάς τους, το οπτικό φάσμα τους είναι το δακτυλικό τους αποτύπωμα, μιας και κάθε χημικό στοιχείο εμφανίζει το δικό του γραμμικό φάσμα που το διαφοροποιεί από όλα τα υπόλοιπα.

Τα φάσματα εκπομπής και απορρόφησης είναι βασικά εργαλεία χαρακτηρισμού των ουσιών. Ιδιαίτερα στην αστροφυσική χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μελέτη του σύμπαντος και τη φύση των άστρων. Από τα συνεχή αστρικά φάσματα εκπομπής γνωρίζουμε την επιφανειακή θερμοκρασία του αστέρα. Ταυτόχρονα αυτά τα φάσματα περιέχουν σκοτεινές γραμμές που οφείλονται στις γραμμές απορρόφησης των ατόμων της αέριας ύλης που βρίσκεται στην επιφάνειά τους (γραμμικά φάσματα απορρόφησης). Με την ταυτοποίηση αυτών των γραμμών, μέσω σύγκρισης με τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των χημικών στοιχείων του εργαστηρίου, αποκαλύπτεται η χημική σύσταση της αστρικής ατμόσφαιρας καθώς και των γαλαξιών και των νεφελωμάτων. Επίσης από τα αστρικά γραμμικά φάσματα απορρόφησης παίρνουμε και άλλες πληροφορίες, όπως από τη μετατόπιση των φασματικών γραμμών λόγω φαινομένου Doppler προκύπτει η σχετική ταχύτητα του αστέρα από εμάς (καθώς και η διαστολή του σύμπαντος), ενώ από τη μορφή των γραμμών (προφίλ, εύρος και ένταση της γραμμής) προκύπτουν στοιχεία για τις κινήσεις της αστρικής ατμόσφαιρας, την περιστροφή του αστέρα και το ποσοστό αφθονίας του στοιχείου που παράγει τη γραμμή. Έτσι μέσω των πληροφοριών που προέκυψαν από τα αστρικά φάσματα γνωρίζουμε την ύπαρξη και τις αναλογίες των χημικών στοιχείων στα άστρα, όπως το ότι υπάρχει άνθρακας στην ατμόσφαιρα αστεριών και σε ενδοαστρική ύλη ή ότι υπάρχουν αστέρια άνθρακα (π.χ. Λα Σουπέρμπα και R Βορείου Στεφάνου).

Εργαστηριακά για την παραγωγή γραμμικού φάσματος εκπομπής του άνθρακα χρειάζεται η δημιουργία ατμών του μέσω εξάχνωσης. Η θερμοκρασία εξάχνωσης του άνθρακα είναι πολύ υψηλή (3550 ^oC) και πιθανόν σε αυτές τις θερμοκρασίες οι ατμοί του να περιέχουν και διεγερμένα άτομα. Η θεμελιώδης διαμόρφωση του ατόμου του άνθρακα είναι $1s^2\,2s^2\,2p^2$. Όταν διεγείρεται, η συνήθης κατάσταση που προκύπτει είναι η $1s^2\,2s^2\,2p^1\,n\ell^1$, που σημαίνει ότι τα πέντε ηλεκτρόνια του ατόμου παραμένουν στα αρχικά τροχιακά τους και το ένα ηλεκτρόνιο του 2p ατομικού τροχιακού ανέρχεται σε κάποιο ανώτερο ενεργειακό επίπεδο. Το διεγερμένο $n\ell^1$ ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με το μονήρες ηλεκτρόνιο που έμεινε στο 2p τροχιακό δημιουργώντας singlet ή triplet καταστάσεις. Οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων από τη singlet στην triplet κατάσταση και αντίστροφα είναι απαγορευμένες, σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής, δηλ. εξαιρετικά απίθανες και όταν συμβαίνουν γίνονται χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Εκπομπή ακτινοβολίας υφίσταται όταν το ηλεκτρόνιο επιστρέφει στην αρχική κατάσταση ή με μεταπτώσεις μεταξύ μόνο των singlet καταστάσεων ή μεταξύ μόνο των triplet, οπότε το ενεργειακό διάγραμμα εμφανίζεται με δύο ομάδες ενεργειακών επιπέδων, τα οποία δε συνδυάζονται μεταξύ τους, και μοιάζει σαν να υπάρχουν δύο είδη ατόμων. Συνέπεια αυτού είναι στο φάσμα να εμφανίζονται γραμμές που προέρχονται μόνο από μεταπτώσεις των singlet καταστάσεων και γραμμές που προέρχονται μόνο από τις triplet.

Ένας άλλος πιθανός τρόπος διέγερσης είναι η μεταφορά του ενός 2s ηλεκτρονίου στο 2p τροχιακό, διεγερμένη κατάσταση που συμβολίζεται ως $1s^2\,2s^1\,2p^3$. Στο επόμενο ενεργειακό διάγραμμα του ατόμου του άνθρακα (εικ. 27) φαίνονται οι μεταπτώσεις του p διεγερμένου ηλεκτρονίου από ανώτερα n*l* ενεργειακά επίπεδα καθώς και τρία επίπεδα της διαμόρφωσης $1s^2\,2s^1\,2p^3$ που συμβολίζονται ως $2p^3$. Επίσης διακρίνονται και οι δύο ξεχωριστές ομάδες μεταπτώσεων από singlet ή triplet καταστάσεις καθώς και το φάσμα εκπομπής που προκύπτει.

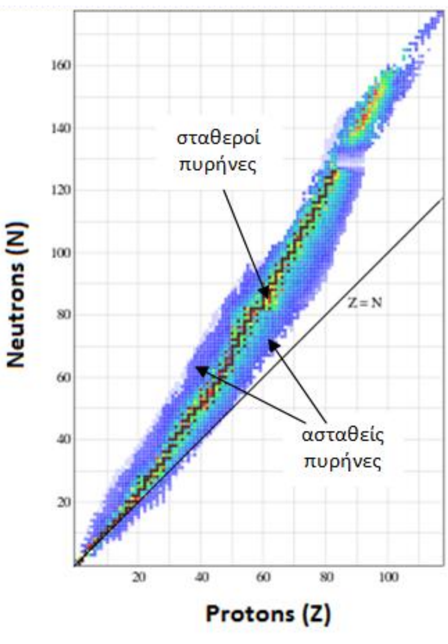


Εικ. 27. Ενεργειακό διάγραμμα μεταπτώσεων σε singlet ή triplet καταστάσεις ατμών άνθρακα και παρατηρούμενο φάσμα εκπομπής.

2.6 Βασικά ισότοπα του άνθρακα

Ο πυρήνας των ατόμων αποτελείται από νουκλεόνια, δηλ. από θετικά φορτισμένα πρωτόνια και ουδέτερα νετρόνια. Τα πρωτόνια απωθούνται λόγω απωστικών ηλεκτρικών δυνάμεων, ενώ ταυτόχρονα τα νουκλεόνια κινούνται έντονα. Ο λόγος λοιπόν που ο πυρήνας υφίσταται είναι η ύπαρξη των ελκτικών πυρηνικών δυνάμεων (20 φορές ισχυρότερες των ηλεκτρικών), που ασκούνται μεταξύ όλων των νουκλεονίων, αλλά η δράση τους είναι μικρής εμβέλειας (1 – 2 fm). Σε μεγάλους πυρήνες που αυξάνονται οι διαστάσεις τους, οι πυρηνικές δυνάμεις μεταξύ περιφερειακών αντιδιαμετρικών πρωτονίων είναι αμελητέες έως μηδενικές, με αποτέλεσμα να υπερισχύουν οι άπειρης εμβέλειας ηλεκτρικές δυνάμεις και να κινδυνεύει ο πυρήνας να διασπαστεί. Η ισορροπία αποκαθίσταται, μέχρι κάποιου ορίου (ο μεγαλύτερος σταθερός πυρήνας είναι ο μόλυβδος $^{208}_{82}\mathrm{Pb}$, ενώ για Z > 83 οι πυρήνες είναι ασταθείς), με την ύπαρξη περισσοτέρων νετρονίων που αποτελούν την πυρηνική ‘κόλλα’ των βαρέων πυρήνων (οι βαρείς πυρήνες έχουν μεγαλύτερο αριθμό νετρονίων από ότι πρωτονίων).

Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα που εμφανίζει την ευστάθεια των γνωστών πυρήνων είναι το διάγραμμα νουκλεονίων ή διάγραμμα Segre (εικ. 28), όπου εμφανίζεται η σχέση του ατομικού αριθμού Z σε σχέση με τον αριθμό των νετρονίων N ενός πυρήνα (A = Z + N είναι ο μαζικός αριθμός του πυρήνα).



Εικ. 28. Διάγραμμα Segre (ευστάθειας των πυρήνων). Η έντονη γραμμή του διαγράμματος αφορά τους σταθερούς πυρήνες. Οι πυρήνες που την περιβάλλουν είναι ασταθείς.

Σε αντίθεση με τον περιοδικό πίνακα που δε διαχωρίζονται τα ισότοπα ενός στοιχείου, αλλά τοποθετούνται στο ίδιο σημείο μια και δε διαφέρουν χημικά, στο συγκεκριμένο διάγραμμα γίνεται διαχωρισμός τους. Περίπου μέχρι τον ατομικό αριθμό 20 οι πυρήνες είναι τοποθετημένοι στην ευθεία με σχέση N = Z, ενώ με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 20 οι περισσότεροι είναι τοποθετημένοι πάνω από αυτή. Ο λόγος είναι, όπως είπαμε, ότι για να υπερνικηθούν οι απωστικές ηλεκτρικές δυνάμεις χρειάζονται περισσότερα νετρόνια. Η έντονη γραμμή του διαγράμματος αφορά τους σταθερούς πυρήνες, δηλ. αυτούς που δεν υπόκεινται σε αυθόρμητο μετασχηματισμό όσο μεγάλος και αν είναι ο χρόνος παρατήρησης, ενώ περιμετρικά της γραμμής αυτής εμφανίζονται οι ασταθείς πυρήνες.

Με προσαρμογή πάνω στα πειραματικά δεδομένα (fitting) της γραμμής των σταθερών πυρήνων του διαγράμματος Segre, προκύπτει ο ημι-εμπειρικός τύπος του Weizsäcker που δίνεται από την εξίσωση:

$$Z = A/\left(1{,}98 + 0{,}015 \cdot A^{2/3}\right)$$

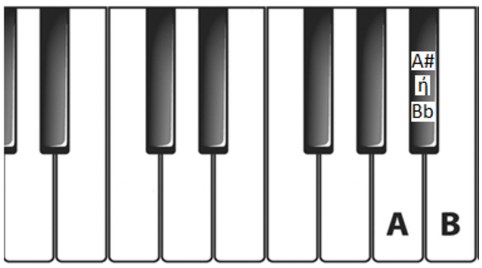
και παρέχει ικανοποιητική εκτίμηση της σταθερότητας ενός πυρήνα (λειτουργεί καλύτερα για βαρείς πυρήνες). Όσο πιο κοντά στην τιμή του ατομικού αριθμού ενός πυρήνα είναι το αποτέλεσμα αυτής της εξίσωσης, τόσο σταθερότερος εμφανίζεται αυτός.

Έχουν ανακαλυφθεί 15 ισότοπα του άνθρακα, με πυρήνες 6 πρωτονίων και 2 έως 16 νετρόνιων, άρα με μαζικούς αριθμούς 8 έως 22. Τα φυσικά ισότοπα του άνθρακα είναι τρία, οι πυρήνες ^{12}C , ^{13}C και ^{14}C. Από αυτά σταθερά είναι το ισότοπο ^{12}C (98,93 % του άνθρακα στη Γη) και το ^{13}C (1,07 % του άνθρακα), δηλ. εμφανίζονται με αναλογία 99 : 1 αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα είναι ραδιενεργά και τεχνητά εκτός από το ισότοπο ^{14}C που εμφανίζεται στη φύση (παράγεται από τα νετρόνια της κοσμικής ακτινοβολίας στην ανώτερη ατμόσφαιρα) έχοντας και το μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής (5.730 χρόνια). Αν κάνουμε χρήση της προσεγγιστικής εξίσωσης του διαγράμματος Segre για τα τέσσερα ισότοπα του άνθρακα ^{11}C , ^{12}C , ^{13}C και ^{14}C , παίρνουμε αντίστοιχα τις τιμές 5,4 , 5,8 , 6,3 και 6,8. Παρατηρούμε ότι οι τιμές των ^{12}C και ^{13}C (5,8 και 6,3) προσεγγίζουν περισσότερο τον ατομικό αριθμό 6 του άνθρακα, ενώ τα ισότοπα ^{11}C και ^{14}C (5,4 και 6,8) απέχουν πιο πολύ, που σημαίνει ότι τα δύο πρώτα έχουν περισσότερες πιθανότητες να είναι σταθερά και τα δύο δεύτερα ασταθή, όπως φυσικά συμβαίνει και στην πραγματικότητα.

2.7 Ατομική μουσική άνθρακα

Μουσική κλίμακα ή μουσική σκάλα είναι μια σειρά από μουσικούς ήχους (νότες ή φθόγγοι) που οι λαοί στο πέρασμα του χρόνου χρησιμοποιούσαν ως βάση για τη δημιουργία των τραγουδιών τους. Αν ξεκινήσουμε από μια νότα συχνότητας f (θεμελιώδης), και στη συνέχεια ανέβουμε σε άλλες νότες μεγαλύτερης συχνότητας μέχρι να φθάσουμε σε διπλάσια συχνότητα 2·f της αρχικής (αρμονική), τότε έχουμε χρησιμοποιήσει ένα μουσικό διάστημα που ονομάζεται οκτάβα. Συνεχίζοντας σε επόμενα πολλαπλάσια της αρχικής συχνότητας (2·f σε 3·f, 3·f σε 4·f κ.λπ.) παίρνουμε τις επόμενες οκτάβες. Το πιάνο παραδείγματος χάρη που είναι το μεγαλύτερο σε μουσική έκταση μουσικό όργανο (μετά το εκκλησιαστικό όργανο της καθολικής εκκλησίας) χρησιμοποιεί 7 οκτάβες (88 πλήκτρα).

Μια μουσική κλίμακα περιέχει ενδιάμεσες νότες που απέχουν μεταξύ τους συγκεκριμένες ηχητικές αποστάσεις. Για τη δημιουργία μιας μουσικής κλίμακας χρησιμοποιούνται δύο ηχητικά διαστήματα, το ημιτόνιο (Η) και ο τόνος (Τ). Το ημιτόνιο είναι η μικρότερη ηχητική απόσταση που απέχουν δύο συνεχόμενες νότες, ενώ ο τόνος είναι η μεγαλύτερη ηχητική απόσταση που μπορεί να απέχουν και ισούται με το άθροισμα δύο ημιτονίων. Αν δύο γειτονικές νότες απέχουν έναν τόνο, μπορεί, σε όργανα π.χ. όπως το πιάνο, να παρεμβληθεί μια νότα που να αυξάνει ή να ελαττώνει τις δύο προηγούμενες νότες κατά ένα ημιτόνιο. Για τον συμβολισμό αυτής της νότας δε χρησιμοποιείται καινούργιο όνομα, αλλά μουσικά σύμβολα που δηλώνουν την ηχητική αλλοίωση. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται η δίεση (#) που δηλώνει την ανύψωσή της προηγούμενης νότας κατά ένα ημιτόνιο και η ύφεση (b) που χαμηλώνει τη συχνότητα κατά ένα ημιτόνιο.

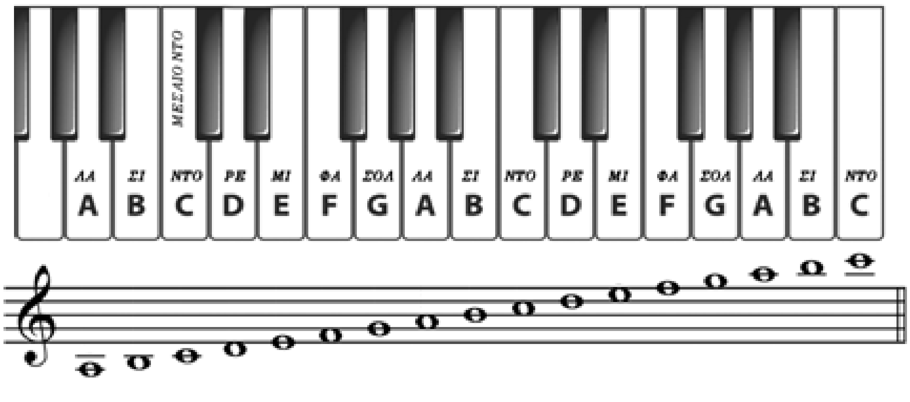


Εικ. 29. Τμήμα των πλήκτρων ενός πιάνου. Διακρίνονται δύο συνεχόμενες νότες A και B (λευκά πλήκτρα) που ηχητικά απέχουν έναν τόνο. Το μαύρο πλήκτρο που παρεμβάλλεται ανυψώνει τη νότα A κατά ένα ημιτόνιο και συμβολίζεται σαν A# ή ελαττώνει τη συχνότητα της νότας B αντίστοιχα και συμβολίζεται σαν Bb, με αποτέλεσμα η νότα A# να ταυτίζεται με τη νότα Bb.

Παραδείγματος χάρη, έστω δύο συνεχόμενες νότες A και B (άσπρα πλήκτρα) ενός πιάνου που απέχουν έναν τόνο (εικ. 29). Αν παρεμβληθεί μία άλλη νότα (μαύρο πλήκτρο) αυτή δηλώνεται ή σαν A# (ανύψωση της A κατά ένα ημιτόνιο) ή σαν Bb (ταπείνωση της B κατά ένα ημιτόνιο).

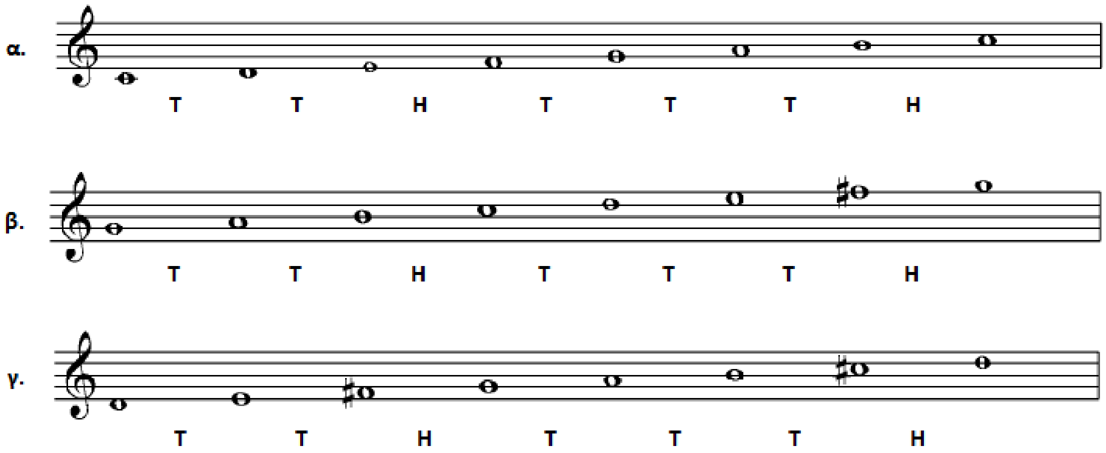
Μία οκτάβα μπορεί να διαιρεθεί με ποικίλους τρόπους, δίνοντας διάφορα είδη μουσικών κλιμάκων που καθορίζονται από τον αριθμό των φθόγγων που περιέχουν και από τη μεταξύ τους ηχητική απόσταση. Οι δύο βασικότερες σύγχρονες κλίμακες της δυτικής μουσικής είναι η οκτάφθογγη και η δωδεκάφθογγη κλίμακα.

Η οκτάφθογγη κλίμακα (διατονική) αποτελείται από οκτώ νότες, όπου η τελευταία νότα είναι πάλι η αρχική, αλλά μία οκτάβα ψηλότερα. Κατά τη Βυζαντινή περίοδο χρησιμοποιούνταν η οκτάφθογγη κλίμακα, η οποία ήταν εξέλιξη της Αρχαίας Ελληνικής, όπου οι επτά διαφορετικές νότες ονομάζονταν: Πα – Βου – Γα – Δι – Κε – Ζω – Νη. Στην Ιταλία κατά τον Μεσαίωνα ο καθολικός μοναχός Guido d' Arezzo (995 – 1050), κωδικοποίησε τις επτά νότες με σύμβολα που τοποθετούσε σε μια διάταξη παράλληλων γραμμών (προάγγελος του πενταγράμμου) και έδωσε σε αυτές τα γνωστά πλέον ονόματα: Ντο – Ρε – Μι – Φα – Σολ – Λα – Σι, όπου με την πάροδο του χρόνου αυτό το σύστημα αποτέλεσε την πιο εύκολη και χρήσιμη κωδικοποίηση της μουσικής (εικ. 30).



Εικ. 30. Έκταση δύο περίπου οκτάβων με νότες στο πεντάγραμμο, σε αντιστοιχία με τα πλήκτρα του πιάνου. Διακρίνονται οι νότες με τον κλασικό συμβολισμό (Ντο, Ρε, Μι,…) καθώς και με αυτόν του λατινικού αλφαβήτου (C, D, E, ...).

Στην ευρωπαϊκή μουσική οι οκτάφθογγες κλίμακες διαχωρίζονται σε δύο ομάδες, στις μείζονες (ματζόρε) και τις ελάσσονες (μινόρε). Στις μείζονες κλίμακες τα ηχητικά διαστήματα που απέχουν οι νότες μεταξύ τους ακολουθούν την εξής διάταξη: Τ – Τ – Η – Τ – Τ – Τ – Η (όπου Τ = τόνος και Η = ημιτόνιο). Έτσι δημιουργούνται διάφορες μείζονες κλίμακες που ακολουθούν αυτό το σχήμα, όπως η Ντο μείζονα κλίμακα: Ντο – Ρε – Μι – Φα – Σολ – Λα – Σι, η Σολ μείζονα: Σολ – Λα – Σι – Ντο – Ρε – Μι –Φα# – Σολ και η Ρε μείζονα: Ρε – Μι –Φα# – Σολ– Λα – Σι – Ντο# – Ρε (εικ. 31).



Εικ. 31. Οκτάφθογγες μείζονες κλίμακες όπου οι νότες ακολουθούν τη σειρά των ηχητικών διαστημάτων Τ – Τ – Η – Τ – Τ– Τ – Η (Τ = τόνος, Η = ημιτόνιο). α) κλίμακα του Ντο (δεν περιέχει καμία δίεση ή ύφεση), β) κλίμακα του Σολ, γ) κλίμακα του Ρε.

Παρατηρούμε ότι η Σολ και η Ρε κλίμακα για να ακολουθούν τη διάταξη των τόνων και ημιτονίων που προαναφέραμε πρέπει να περιέχουν μία τουλάχιστον δίεση. Αυτό ισχύει για όλες τις μείζονες κλίμακες εκτός από την κλίμακα του Ντο, η οποία αποτελείται μόνο από μη αλλοιωμένες νότες (στο πιάνο η κλίμακα Ντο ματζόρε αποτελείται μόνο από άσπρα πλήκτρα χωρίς να παρεμβάλλονται μαύρα). Έτσι η κλίμακα του Ντο, εφόσον πρακτικά περιέχει την ευκολότερη διάταξη φθόγγων (Ντο – Ρε – Μι – Φα – Σολ – Λα – Σι), επικράτησε να είναι η γνωστότερη μουσική κλίμακα και η νότα Ντο η αρχική αυτών.

Στις ελάσσονες κλίμακες (μινόρε) τα ηχητικά διαστήματα που απέχουν οι νότες μεταξύ τους ακολουθούν τη διάταξη: Τ – Η – Τ – Τ – Η – Τ – Τ. Η ελάσσων κλίμακα που δεν περιέχει διέσεις και υφέσεις είναι η Λα μινόρε, δηλ. η Λα – Σι – Ντο – Ρε – Μι – Φα – Σολ. Στις αγγλόφωνες και ολλανδόφωνες χώρες χρησιμοποιήθηκαν τα επτά πρώτα γράμματα του λατινικού αλφαβήτου A, B, C, D, E, F, G για τον συμβολισμό των μουσικών φθόγγων, τα οποία αυθαίρετα αντιστοιχήθηκαν με τις νότες της Λα μινόρε. Έτσι προέκυψε η αντιστοιχία A = Λα, B = Σι, C = Ντο, D = Ρε, E = Μι, F = Φα και G = Σολ (εικ. 30). Σε αυτή τη σημειογραφία η Ντο ματζόρε που ξεκινάει από Ντο (Ντο – Ρε – Μι – Φα – Σολ – Λα – Σι) αντιστοιχίζεται στη διάταξη C – D – E – F – G – A – B, και εφόσον η Ντο ματζόρε είναι η πιο γνωστή κλίμακα, συμπτωματικά επικράτησε το γράμμα C να ταυτίζεται με τη νότα Ντο της επτάφθογγης κλίμακας.

Στη δωδεκάφθογγη κλίμακα (χρωματική κλίμακα) η οκτάβα διαιρείται σε 12 νότες. Προέκυψε όταν κρίθηκε αναγκαίο να δημιουργηθούν περισσότερες νότες από τις 7 της οκτάφθογγης κλίμακας, οπότε οι 5 τόνοι που αυτή περιέχει διαχωρίστηκαν σε ημιτόνια δίνοντας άλλες 5 νέες νότες (σύνολο 7 + 5 = 12), στις οποίες δε δόθηκαν νέα ονόματα αλλά χρησιμοποιήθηκαν οι υπάρχουσες νότες σε συνδυασμό με τα σύμβολα αλλοίωσης (δίεση και ύφεση) (εικ. 32).

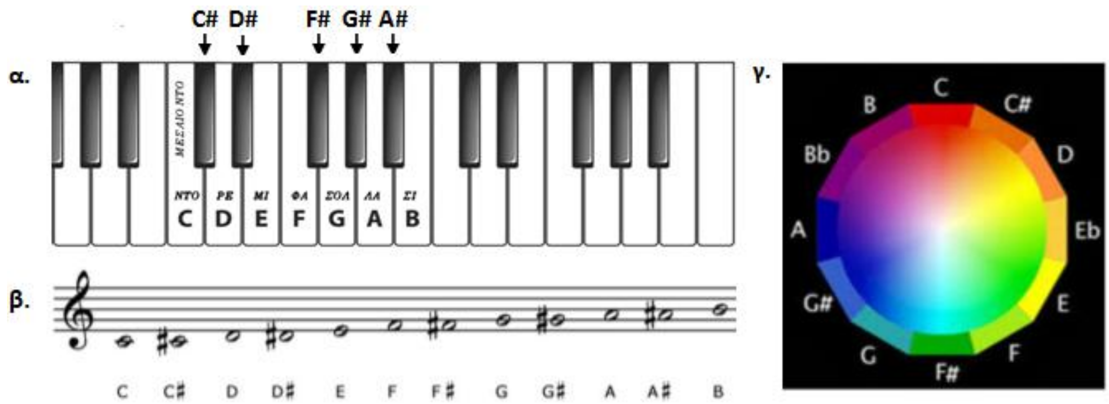
Οι 12 νότες της χρωματικής κλίμακας είναι οι εξής:

Ντο – Ντο# – Ρε – Ρε# – Μι – Φα – Φα# – Σολ – Σολ# – Λα – Λα# – Σι

ή με το συμβολισμό του λατινικού αλφάβητου:

C – C# – D – D# – E – F – F# – G – G# – A – A# – B

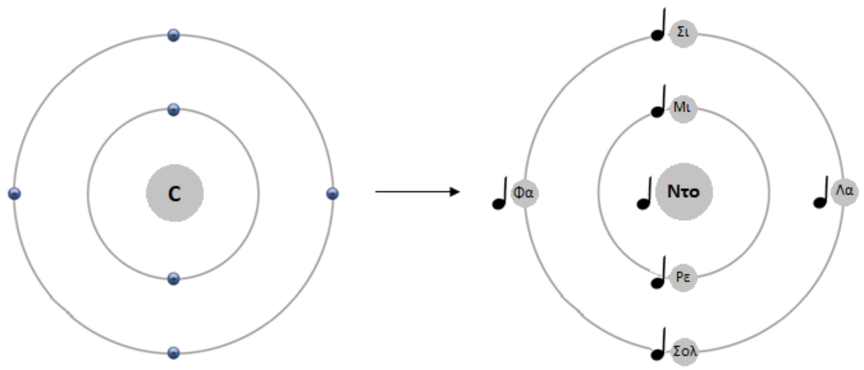
Ο λόγος που χρησιμοποιείται η χρωματική κλίμακα είναι ότι παρέχει τη δυνατότητα να παίζονται μουσικά κομμάτια βασισμένα σε διαφορετικές κλίμακες με το ίδιο όργανο.



Εικ. 32. Η Χρωματική κλίμακα περιλαμβάνει 12 νότες που απέχουν μεταξύ τους ηχητικό διάστημα ίσο με ένα ημιτόνιο [7 νότες της οκτάφθογγης κλίμακας Ντο (ή C) ματζόρε και 5 νότες που προκύπτουν από τις αλλοιώσεις αυτών]. α) Μια οκτάβα της χρωματικής κλίμακας στο πιάνο, β) οκτάβα της χρωματικής κλίμακας στο πεντάγραμμο, β) οι νότες της χρωματικής μουσικής κλίμακας σε αντιστοίχηση με το ορατό φάσμα του φωτός όπου δίνεται έμφαση στον επιθετικό προσδιορισμό 'χρωματική'.

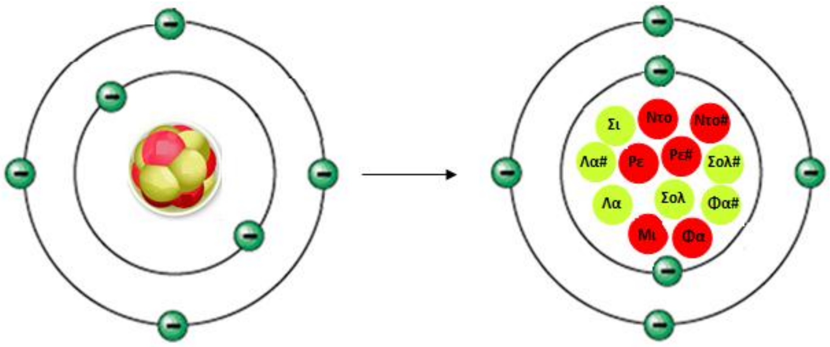
Το άτομο του άνθρακα εμφανίζει το ίδιο σύμβολο C με αυτό της νότας Ντο. Μήπως τελικά δεν είναι μόνο θέμα σύμπτωσης, αλλά ο άνθρακας, εκτός από το ότι είναι το χημικό στοιχείο που συντέλεσε στην οικοδόμηση των οργανικών μορίων της ζωής, εμπερικλείει στο εσωτερικό του και τα μυστικά της μουσικής ώστε πάνω του να κωδικοποιηθεί η μουσική του μικρόκοσμου;

Θα παρατηρήσουμε το άτομο του άνθρακα υπό δύο οπτικές γωνίες που σχετίζονται με τα επιμέρους συστατικά της ατομικής του δομής. Στην πρώτη περίπτωση θα εστιάσουμε στην ηλεκτρονιακή του δομή ($_6C$: $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^1$ $2p_y^1$), η οποία αναφέρεται στον πυρήνα του ατόμου και στα 6 ηλεκτρόνια που περιφέρονται γύρω του. Μπορεί τα ηλεκτρόνια να φαντάζουν σαν έξι όμοια σωματίδια, αλλά αυτό δεν υφίσταται διότι όταν είναι δέσμια σε ένα άτομο διαφέρουν οι κβαντικοί τους αριθμοί. Παραδείγματος χάρη, τα δύο ηλεκτρόνια του 1s τροχιακού (όπως και του 2s τροχιακού) έχουν μεν την ίδια ενέργεια και τον ίδιο κβαντικό αριθμό τροχιακής στροφορμής (ℓ = 0), αλλά σύμφωνα με την αρχή του Pauli εμφανίζουν αντίθετα σπιν (↑↓). Έτσι τα 6 ηλεκτρόνια αντιστοιχούν σε έξι διαφορετικές καταστάσεις, όπου σε συνδυασμό με τον πυρήνα μπορούν να κωδικοποιήσουν επτά διαφορετικά στοιχεία μιας λίστας. Αν λοιπόν ο πυρήνας παραλληλιστεί με τη νότα Ντο και τα έξι ηλεκτρόνια με τις υπόλοιπες 6 νότες, τότε το άτομο του άνθρακα μπορεί να αποτελέσει τη βάση για τη δημιουργία της πιο γνωστής οκτάφθογγης μουσικής κλίμακας, δηλ. της κλίμακας Ντο ματζόρε (εικ. 33).



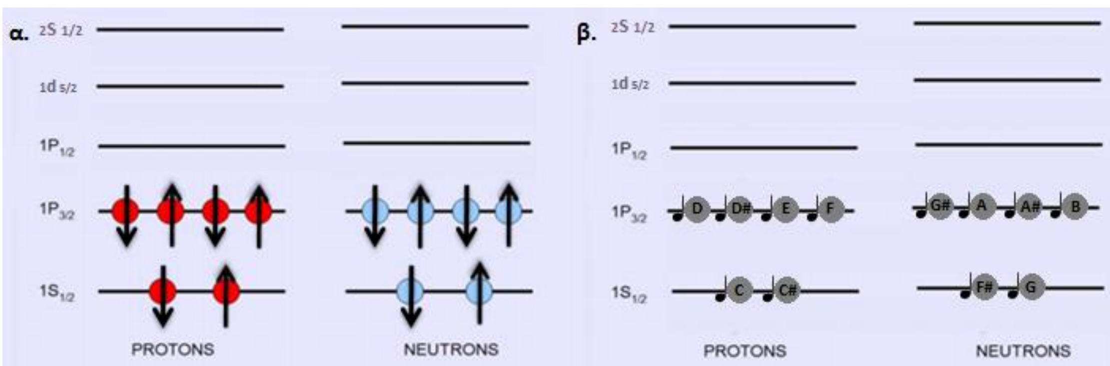
Εικ. 33. Αντιστοίχηση του πυρήνα και των 6 ηλεκτρονίων του ατόμου άνθρακα με τις επτά νότες της μουσικής κλίμακας Ντο ματζόρε (Ντο – Ρε – Μι – Φα – Σολ – Λα – Σι).

Η σχέση του άνθρακα με τη μουσική δε συναντάται μόνο στις ατομικές διαστάσεις του ατόμου του, αλλά είναι κρυμμένη και στον ενδόκοσμο του πυρήνα. Η δομή του πυρήνα του ατόμου άνθρακα $^{12}_{6}C$ παρουσιάζει 6 πρωτόνια και 6 νετρόνια, δίνοντας ένα σύνολο 12 νουκλεονίων. Δώδεκα όμως είναι και οι νότες της χρωματικής κλίμακας. Αν αντιστοιχίσουμε κάθε νότα της δωδεκάφθογγης κλίμακας με ένα νουκλεόνιο του πυρήνα μπορεί να προκύψει η χρωματική μουσική κλίμακα (εικ. 34).



Εικ. 34. Αντιστοίχηση των νουκλεονίων του πυρήνα του άνθρακα $^{12}_{6}C$ με τις δώδεκα νότες της χρωματικής μουσικής κλίμακας (Ντο – Ντο# – Ρε – Ρε# – Μι – Φα – Φα# – Σολ – Σολ# – Λα – Λα# – Σι).

Και σε αυτή την περίπτωση τα δώδεκα νουκλεόνια του πυρήνα του ατόμου άνθρακα $^{12}_{6}C$ διαφοροποιούνται μεταξύ τους ώστε να μην υπάρχει περίπτωση ταύτισης αυτών. Κατ' αρχήν ο πρώτος διαχωρισμός οφείλεται στη διαφορετική οντότητα του πρωτονίου και του νετρονίου, δίνοντας έτσι δύο διαφορετικές ομάδες σωματιδίων. Κατά δεύτερον, τα νουκλεόνια καταλαμβάνουν τις ενεργειακές στάθμες των φλοιών του πυρήνα (αυτόνομα τα πρωτόνια απ' τα νετρόνια) (εικ. 35-α) ακολουθώντας συγκεκριμένη διάταξη και κανόνες πλήρωσης (§ 3.19), διαφέροντας ως προς ένα τουλάχιστον κβαντικό μέγεθος (ενέργεια, τροχιακή στροφορμή, σπιν), ώστε τελικά να διακρίνονται μεταξύ τους. Αντιστοιχίζοντας τα 12 νουκλεόνια με τα ονόματα των δώδεκα φθόγγων της χρωματικής κλίμακας, το ενεργειακό διάγραμμα του πυρήνα μετατρέπεται σε ένα ιδιότυπο δίγραμμο μουσικής (εικ. 35-β).



Εικ. 35. α) Ενεργειακό διάγραμμα πυρήνα άνθρακα ^{12}C στη θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα 12 νουκλεόνια κατανέμονται στις δύο πρώτες ενεργειακές στάθμες, β) αντιστοίχηση των νουκλεονίων με τις 12 νότες τις χρωματικής μουσικής κλίμακας (C – C# – D – D# – E – F – F# – G – G# – A – A# – B).

Μάλιστα μέσω της διέγερσης των νουκλεονίων και της ανόδου αυτών σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες μπορεί να μετασχηματιστεί σε κλασικό πεντάγραμμο της σύγχρονης μουσικής, με τη διαφορά ότι οι νότες θα γράφονται πάνω στις γραμμές των ενεργειακών σταθμών και όχι και στα διαστήματα ανάμεσα από τις γραμμές του πενταγράμμου.

2.8 Ο άνθρακας ^{12}C ως ατομική μονάδα μάζας (amu)

Όταν μετριέται μια μάζα, στην ουσία συγκρίνεται με μια άλλη που ορίζεται αυθαίρετα ως μονάδα μέτρησης, όπως η εκτίμηση της μάζας του σώματός μας που συγκρίνεται με έναν πρότυπο κύλινδρο από λευκόχρυσο που φυλάσσεται στο Διεθνές Γραφείο Μέτρων και Σταθμών στις Σέβρες της Γαλλίας. Για τη μέτρηση των ατομικών ή μοριακών μαζών το 1961 καθιερώθηκε η ατομική μονάδα μάζας 1 amu (atomic mass unit) ή μονάδα Dalton (Da). Προσδιορίστηκε με βάση το 1/12 της μάζας του ατόμου του άνθρακα ^{12}C και ισούται με: 1 amu ≈ $0{,}66\cdot10^{-27}$ Kg. Αφού ο άνθρακας ^{12}C περιέχει στον πυρήνα 12 νουκλεόνια (6p και 6n), το 1/12 του ατόμου του άνθρακα πρακτικά ισούται με τη μάζα του ενός πρωτονίου ή νετρονίου (η μάζα των 6 ηλεκτρονίων είναι αμελητέα σε σχέση με αυτή του πυρήνα).

Στη συνέχεια έπρεπε να οριστούν οι ατομικές μάζες των χημικών στοιχείων σε σχέση με τη νέα μονάδα που ορίστηκε, δηλ. με το 1/12 του ατόμου του άνθρακα ^{12}C. Έτσι προέκυψε η σχετική ατομική μάζα A_r (ή ατομικό βάρος ΑΒ) των χημικών στοιχείων ως:

$$A_r = \frac{m_{ατόμου}}{\frac{1}{12}\, m_{ατόμου\, ^{12}C}}$$

Βάσει αυτού του αυθαίρετου ορισμού το ατομικό βάρος του άνθρακα ^{12}C, αφού διαιρείται με το 1/12 της μάζας του, προκύπτει ίσο με 12, δηλ. ακριβώς ίδιο με τον μαζικό του αριθμό. Επειδή τα χημικά στοιχεία αποτελούνται από διάφορα ισότοπα, κατά τη μέτρηση του ατομικού βάρους τους με κατάλληλες μεθόδους (π.χ. για ένα αέριο ατόμων χημικού στοιχείου σε μεγάλες θερμοκρασίες και μικρές πιέσεις ισχύει η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων $P \cdot V = \frac{m}{A_r} \cdot R \cdot T$, απ' την οποία εξάγεται η σχετική ατομική μάζα A_r αν μετρηθούν τα μεγέθη πίεση, όγκος και θερμοκρασία) εξάγεται η μέση τιμή αυτών, η οποία είναι ανάλογη του ποσοστού που εμφανίζεται το κάθε ισότοπο. Παραδείγματος χάρη, ο φυσικός άνθρακας αποτελείται από 98,89 % άτομα ^{12}C, με σχετική ατομική μάζα 12, και 1,11 % άτομα ^{13}C, με σχετική ατομική μάζα

13,003355, οπότε το ατομικό βάρος του φυσικού άνθρακα προκύπτει ίσο με: $\frac{98,89}{100} \cdot 12 + \frac{1,11}{100} \cdot 13,003355 \approx 12,011$.

Γιατί όμως χρησιμοποιήθηκε ο άνθρακας ^{12}C ως μονάδα μέτρησης των ατομικών μαζών;

Ο Άγγλος χημικός Dalton J. (1766-1844) είχε προτείνει να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση των ατομικών μαζών η μάζα του ελαφρύτερου ατόμου, δηλ. του υδρογόνου, πρόταση που υιοθετήθηκε περίπου μέχρι τα μέσα του 18^{ου} αιώνα. Στη συνέχεια αμφισβητήθηκε η καταλληλότητα του υδρογόνου, αφού για να μετρηθεί η ατομική μάζα ενός στοιχείου έπρεπε αυτό να σχηματίζει ένωση με το υδρογόνο και στη συνέχεια να συγκριθεί μαζί του, πράγμα που δε συνέβαινε με όλες τις ουσίες. Το σύνηθες χημικό στοιχείο που έδινε ενώσεις με τα περισσότερα στοιχεία ήταν το οξυγόνο, και έτσι μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν μονάδα μάζας. Έτσι σιγά – σιγά, στη χημεία, στο εμπόριο και στη βιομηχανία, άρχισε να χρησιμοποιείται το οξυγόνο σαν ατομική μονάδα μάζας, και τελικά στις αρχές του 20^{ου} αιώνα (1904) καθιερώθηκε ως μονάδα ατομικής μάζας το 1/16 του ατόμου του οξυγόνου. Το φυσικό οξυγόνο όμως αποτελείται από τα ισότοπα ^{16}O, ^{17}O και ^{18}O (σε αναλογία 99,759% v/v το ^{16}O, 0,037 % v/v το ^{17}O, και 0,204 % v/v το ^{18}O), το οποίο δε γνώριζαν ακόμη. Έτσι η σύγκριση των χημικών στοιχείων με το φυσικό οξυγόνο έδινε κάθε φορά πολύ μικρές αποκλίσεις, αφού το μείγμα του φυσικού οξυγόνου δεν είναι σταθερό, αλλά διαφοροποιείται ανάλογα με το χρόνο, τον τόπο και το κλίμα. Μετά την ανακάλυψη του φασματογράφου μάζας (Aston F. – 1919) και τη μέτρηση των μαζών των ισοτόπων αρκετών χημικών στοιχείων, οι φυσικοί πρότειναν να χρησιμοποιηθεί σαν μονάδα ατομικής μάζας το 1/16 του ατόμου του οξυγόνου ^{16}O και όχι του 1/16 του ατόμου οξυγόνου που αφορά τον μέσο όρο των ισοτόπων του.

Η πρόταση δεν έγινε δεκτή και έτσι οι ατομικές μάζες των άλλων χημικών στοιχείων εκφράστηκαν με ελαφρώς διαφορετικούς αριθμούς στις δύο επιστημονικές κοινότητες οι οποίες δε συμφωνούσαν μεταξύ τους. Η ασυμφωνία οφειλόταν στο ότι, ενώ οι φυσικοί ζητούσαν τη διαφοροποίηση του ορισμού της ατομικής μονάδας μάζας προτάσσοντας την αναγκαιότητα της απόλυτης ακρίβειας των μετρήσεων, οι χημικοί ήταν αντίθετοι σε αυτό λόγω του κόστους που θα επέφερε η αλλαγή στη βιβλιογραφία και στις μετρητικές μεθόδους των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούσε η βιομηχανία, αφού αυτό θα απαιτούσε μεγάλες διορθώσεις στις ατομικές μάζες. Η λύση τελικά ήταν αποτέλεσμα συμβιβασμού (1961), όπου πραγματοποιήθηκε με την αποδοχή του 1/12 του ατόμου του άνθρακα ^{12}C σαν ατομική μονάδα μάζας.

Θα μπορούσαν κάλλιστα ως μονάδα ατομικής μάζας να χρησιμοποιηθούν πολλά σταθερά ισότοπα χημικών στοιχείων, πόσο μάλλον κάποιο χημικό στοιχείο που εμφανίζεται μόνο με ένα ισότοπο, όπως το φθόριο ^{19}F ή το αργίλιο ^{27}Al. Όμως εκείνη την περίοδο ο άνθρακας θεωρήθηκε αποδεκτή λύση, αφού και αυτός σχημάτιζε πολλές ενώσεις με άλλα χημικά στοιχεία, όπως το οξυγόνο, είναι στερεός και έτσι δεν υπάρχει περίπτωση διαφυγής από τα δοχεία που χρησιμοποιείται, εν αντιθέσει με τα δύο αέρια υδρογόνο και οξυγόνο, βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία στη φύση όπως και το οξυγόνο, έχει ακριβώς ίδιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων (6p και 6n), ώστε το 1/12 της μάζας του ατόμου του άνθρακα ^{12}C να δίνει το μέσο όρο της μάζας του ενός πρωτονίου και νετρονίου (όπως και το οξυγόνο ^{16}O που έχει 8p και 8n και το 1/16 της μάζας του δίνει τη μάζα ενός νουκλεονίου), και το βασικότερο πλεονέκτημα, που μάλλον τελικά έγειρε την πλάστιγγα υπέρ του συμβιβασμού, ήταν ότι απαιτούσε μικρότερες διορθώσεις των ατομικών μαζών των χημικών στοιχείων (0,042 ‰), σε σχέση με αυτές που θα επέφερε η χρήση του 1/16 του ατόμου ^{16}O (0,275 ‰), ώστε να είναι πιο εύκολο να γίνει η μετάβαση από τα παλαιά στα νέα μετρητικά συστήματα ατομικής μάζας.

2.9 Μιονικά άτομα

Πειραματικά είναι εφικτό να αντικατασταθούν ένα ή περισσότερα υποατομικά σωματίδια ενός ατόμου από άλλα σωματίδια, με αποτέλεσμα να προκύπτουν εξωτικές ατομικές δομές (exotic atoms) με εντελώς διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του μητρικού ατόμου. Τα σωματίδια αντικαταστάτες είναι συνήθως ασταθή, οπότε τα εξωτικά άτομα εμφανίζουν μικρούς χρόνους ζωής.

Τα ηλεκτρόνια είναι η πιο εύκολη περίπτωση αντικατάστασης υποατομικών σωματιδίων στο άτομο. Ανήκουν στην ομάδα των λεπτονίων, δηλ. των θεμελιωδών υποατομικών σωματιδίων με σπιν (ιδιοστροφορμή) 1/2 και έτσι μπορούν συνήθως να αντικατασταθούν με ένα από τα υπόλοιπα φορτισμένα λεπτόνια (φορτίου ±e), όπως με μιόνιο (μ^-), σωμάτιο ταυ (τ^-) ή τα αντισωμάτιά τους μ^+, τ^+ και ποζιτρόνιο (e^+). Συνηθέστερα γίνεται αντικατάσταση με μιόνια μ^- τα οποία επιδεικνύουν διάρκεια ζωής 2,2 μs, γι' αυτό και τα μιονικά άτομα εμφανίζονται ασταθή.

Σύμφωνα με το πρότυπο του Bohr για το άτομο, όταν ένα ηλεκτρόνιο (φορτίου -e) περιστρέφεται σε απόσταση r με ταχύτητα υ γύρω από έναν ακίνητο πυρήνα φορτίου Ze (Z ο ατομικός αριθμός), η απαραίτητη κεντρομόλος δύναμη που το διατηρεί σε ομαλή κυκλική κίνηση είναι η ηλεκτροστατική δύναμη Coulomb. Τότε προκύπτει:

$$F_{Coulomb} = m \cdot a_{\kappa\varepsilon\nu\tau\rho o\mu\acute{o}\lambda o\varsigma} \;\rightarrow\; k \cdot \frac{Z \cdot e^2}{r^2} = m \cdot \frac{\upsilon^2}{r} \;\rightarrow\; m \cdot \upsilon^2 \cdot r = k \cdot Z \cdot e^2$$

Η στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη αφού μπορεί να κινείται μόνο σε ορισμένες επιτρεπόμενες τροχιές για τις οποίες ισχύει:

$$m \cdot \upsilon \cdot r = n \cdot \hbar, \qquad n = 0,1,2,3,\ldots$$

όπου n είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός που δηλώνει την επιτρεπόμενη τροχιά και ħ η ανηγμένη σταθερά του Planck (ħ = h / 2π). Λύνοντας τη δεύτερη σχέση ως προς την ταχύτητα και αντικαθιστώντας στην πρώτη, προκύπτει για τις επιτρεπόμενες ακτίνες των κυκλικών τροχιών:

$$m \cdot \left(\frac{n \cdot \hbar}{m \cdot r}\right)^2 r_n = k \cdot Z \cdot e^2 \;\rightarrow\; r_n = n^2 \cdot \frac{\hbar^2}{m \cdot k \cdot Z \cdot e^2}$$

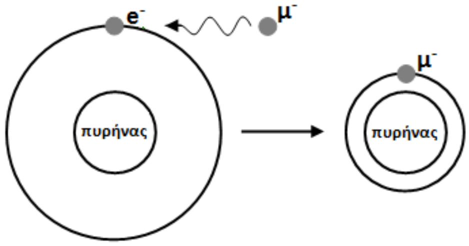
Στο υδρογόνο που ο ατομικός αριθμός είναι Z=1 η ακτίνα της θεμελιώδους τροχιάς (n=1) του ηλεκτρονίου είναι:

$$r_{1e} = \frac{\hbar^2}{m_e \cdot k \cdot e^2}$$

Αν το ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου αντικατασταθεί με ένα μιόνιο μ^- που έχει μάζα $m_\mu \approx 200 \cdot m_e$, προκύπτει μιονικό υδρογόνο (μ-H), όπου η ακτίνα της θεμελιώδους τροχιάς του μιονίου είναι:

$$r_{1\mu} = \frac{\hbar^2}{m_\mu \cdot k \cdot e^2} \approx \frac{\hbar^2}{200\, m_e \cdot k \cdot e^2} \;\rightarrow\; r_{1\mu} = \frac{r_{1e}}{200}$$

δηλ. 200 φορές μικρότερη από αυτή του ηλεκτρονίου, εμφανίζοντας τροχιές Bohr τέτοιες ώστε το μιόνιο να πλησιάζει κατά πολύ τον πυρήνα (εικ. 36).



Εικ. 36. Σχηματική αναπαράσταση μιονικού υδρογόνου. Ένα αρνητικό μιόνιο αντικαθιστά το ηλεκτρόνιο του υδρογόνου και στη συνέχεια εγκαθίσταται σε τροχιακό μικρότερης ακτίνας αφού είναι περίπου 200 φορές βαρύτερο από το ηλεκτρόνιο.

Το μιονικό υδρογόνο, με αφορμή τη μεγάλη ελάττωση που υφίσταται η ατομική του ακτίνα, χρησιμοποιήθηκε για την κατάλυση πυρηνικής σύντηξης σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από αυτές των χιλιάδων βαθμών Κελσίου που χρησιμοποιούνται με τις κλασικές μεθόδους, μικρότερες ακόμη και από θερμοκρασίες δωματίου. Κατά την κλασική σύντηξη πρέπει πυρήνες δευτερίου ($^2_1H^+$) και τριτίου ($^3_1H^+$) να πλησιάσουν μεταξύ τους, ενάντια στο φράγμα Coulomb που δημιουργούν τα ομώνυμα φορτία τους, σε απόσταση τέτοια ώστε να βρεθούν στην εμβέλεια των πυρηνικών ελκτικών δυνάμεων, με αποτέλεσμα τα δύο ισότοπα να μετασχηματιστούν σε ήλιο εκπέμποντας την περίσσεια ενέργειας. Η απόσταση που πρέπει να πλησιάσουν τα δύο ισότοπα είναι περίπου δύο πυρηνικές ακτίνες, ώστε να έρθουν σε επαφή, δηλ. τάξεως 10^{-15} m, και σε αυτή την απόσταση θα έχουν δυναμική ενέργεια $U = k \cdot \frac{e^2}{r}$ (k είναι η σταθερά Coulomb, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, και r η ακτίνα του πυρήνα υδρογόνου). Για να συμβεί αυτό πρέπει τα δύο ισότοπα να έχουν κινητική ενέργεια τουλάχιστον ίση με τη δυναμική ενέργεια U, ώστε να υπερνικηθεί το φράγμα Coulomb. Όταν η θερμοκρασία του χώρου είναι T, η κινητική ενέργεια των ισοτόπων θα είναι τάξεως $K = k_B \cdot T$ (k_B = σταθερά Boltzmann). Εξισώνοντας τις δύο ενέργειες ως απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί σύντηξη και αντικαθιστώντας τις σχετικές σταθερές: $k = 9 \cdot 10^9 \frac{N \cdot m^2}{C^2}$, e = 1,6 · 10^{-19} C , r = 10^{-15} m και $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$, επιλύουμε ως προς τη θερμοκρασία:

$$K = U \to k_B \cdot T = k \frac{e^2}{r} \to T = k \cdot \frac{e^2}{k_B \cdot r} = 9 \cdot 10^9 \frac{N \cdot m^2}{C^2} \cdot \frac{\left(1{,}6 \cdot 10^{-19} C\right)^2}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 10^{-15} m} \to T \sim 10^9 K$$

Δηλαδή για να μπορέσει να συμβεί πυρηνική σύντηξη πρέπει να χρησιμοποιηθούν θερμοκρασίες τάξης χιλίων εκατομμυρίων βαθμών. Όμως ακόμη και στο εσωτερικό του Ήλιου η θερμοκρασία είναι τάξεως 10^7 K η οποία δεν επαρκεί για να πραγματοποιηθεί πυρηνική σύντηξη. Πως γίνεται τότε εκεί η μετατροπή του υδρογόνου σε ήλιο; Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατεί στο άστρο, τα ιόντα υδρογόνου πλησιάζουν αρκετά μεταξύ τους με αποτέλεσμα να εμφανίζονται φαινόμενα σήραγγας. Έτσι διερχόμενα μέσα από την απαγορευμένη περιοχή που ορίζει το φράγμα Coulomb έρχονται σε επαφή και σχηματίζεται πυρήνας ηλίου.

Εργαστηριακά όμως, έχει επιτευχθεί πυρηνική σύντηξη σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση μιονικού υδρογόνου. Σε μείγμα θετικών ιόντων δευτερίου ${}_1^2H^+$ και τριτίου ${}_1^3H^+$ προσπίπτουν μιόνια μ^-, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα σύμπλοκο μιονικού φορτισμένου μορίου υδρογόνου της μορφής $(D\text{-}\mu\text{-}T)^+$. Μεταξύ του δευτερίου και τριτίου δημιουργείται ομοιοπολικός δεσμός με το ένα μιόνιο. Το μιόνιο, σαν πολύ βαρύτερο από το ηλεκτρόνιο, μειώνει κατά 200 φορές περίπου το ατομικό μέγεθος, ώστε οι δύο πυρήνες του δευτερίου και τριτίου να πλησιάζουν σε απόσταση 200 φορές περισσότερο από ότι στο αντίστοιχο ηλεκτρονιακό ιόν του υδρογόνου H_2^+ $(H\text{-}e\text{-}H)^+$. Στο ιόν H_2^+ το μήκος του δεσμού H-H είναι 1,06 Å, όπως δείχνει η πειραματική μέτρηση. Οπότε στο μιονικό σύμπλεγμα $(D\text{-}\mu\text{-}T)^+$ το μήκος δεσμού x μεταξύ του πυρήνα δευτερίου και τριτίου είναι 200 φορές μειωμένο, δηλ.

$$x_{T-D} = \frac{x_{H-H}}{200} = \frac{1{,}06 \cdot 10^{-10} m}{200} = 0{,}53 \cdot 10^{-12}\, m$$

που σημαίνει ότι τα κέντρα των δύο πυρήνων απέχουν απόσταση $0{,}53 \cdot 10^{-12}$ m. Οι πυρηνικές δυνάμεις έχουν εμβέλεια τάξεως 10^{-15} m, οπότε δεν είναι ικανές να έλξουν τα δύο ισότοπα του συμπλόκου. Όμως σε θερμοκρασία δωματίου (27 ^oC) οι πυρήνες δευτερίου και τριτίου εμφανίζουν μήκη κύματος de Broglie 1,03 Å και 0,84 Å αντίστοιχα (§ 3.9 – πίνακας 2), μεγαλύτερα από την ενδοατομική απόσταση του συμπλέγματος δευτερίου – τριτίου και έτσι τα δύο ισότοπα είναι ικανά να περάσουν μέσω κβαντικού φαινομένου σήραγγας από την απαγορευμένη περιοχή που ορίζει το απωστικό πεδίο Coulomb και να παράξουν σύντηξη δημιουργώντας πυρήνα ηλίου ${}^{4}_{2}He$, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$ {}^{2}_{1}H^{+} + \mu^{-} + {}^{3}_{1}H^{+} \rightarrow {}^{4}_{2}He^{2+} + n + \mu^{-} + \gamma $$

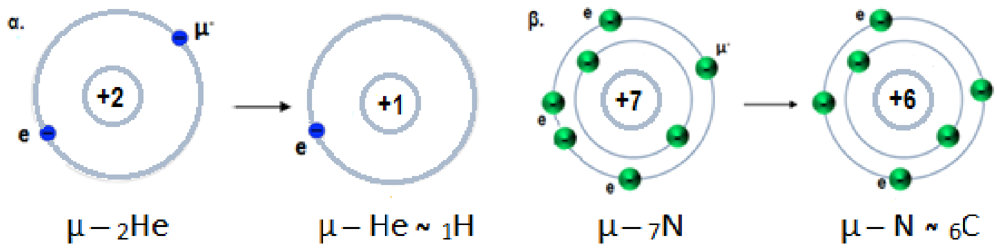
Τα μειονεκτήματα της μεθόδου, που είναι και οι αιτίες που δεν εφαρμόζεται βιομηχανικά η μέθοδος για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, είναι κυρίως ο ενεργειακά ακριβός τρόπος παραγωγής μιονίων και ο μικρός χρόνος ζωής τους.

Εκτός από μιονικό υδρογόνο μπορούν να δημιουργηθούν και άλλα μιονικά άτομα. Το μιόνιο, εφόσον μπορεί να πλησιάσει τόσο κοντά στον πυρήνα των ατόμων, δεσμεύεται από αυτόν σύμφωνα με την επόμενη πυρηνική αντίδραση μεταστοιχείωσης:

$$ \mu^{-} + p^{+} \rightarrow \nu_{\mu} + n $$

Δηλαδή το μιόνιο μ^{-} αλληλεπιδρά με το πρωτόνιο του πυρήνα δίνοντας νετρόνιο και έτσι μειώνεται ο ατομικός αριθμός του πυρήνα, άρα και το φορτίο του, κατά 1 μονάδα. Το αποτέλεσμα είναι το μιονικό άτομο να μετασχηματίζεται στο εξ αριστερών διπλανό χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα.

Στη συνέχεια θα αναφέρουμε μερικά μιονικά άτομα. Αν αντικατασταθεί ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου ηλίου ${}^{4}_{2}He$ με ένα μιόνιο μ^{-}, θα δημιουργηθεί μιονικό ήλιο (μ-He), όπου μετά την απορρόφηση του μιονίου από τον πυρήνα θα παραχθεί άτομο με πυρήνα φορτίου +1 και ένα ηλεκτρόνιο, δηλ. θα έχει τη χημική συμπεριφορά του υδρογόνου σχηματίζοντας αντίστοιχες ενώσεις όπως $(\mu - He)_2$ (εικ. 37-α). Έτσι το μιονικό ήλιο (μ–He) συμπεριφέρεται χημικά όπως το άτομο του υδρογόνου δίνοντας αντίστοιχες ενώσεις (π.χ. το μόριο μιονικό ήλιο $(\mu–He)_2$ θα συμπεριφέρεται σαν αέριο υδρογόνο H_2).



Εικ. 37. Αντικατάσταση ενός ηλεκτρονίου με μιόνιο ώστε να προκύψουν μιονικά άτομα. Το μιόνιο, λόγω της μεγάλης μάζας του, πλησιάζοντας τον πυρήνα απορροφάται από αυτόν με αποτέλεσμα τη μετατροπή ενός πρωτονίου σε νετρόνιο και τη μείωση του πυρηνικού φορτίου κατά -1: α) μιονικό ήλιο (μ-He) που συμπεριφέρεται χημικά όπως το υδρογόνο, β) μιονικό άζωτο (μ-N) που συμπεριφέρεται χημικά όπως ο άνθρακας.

Σε ένα άλλο παράδειγμα η αντικατάσταση του $2s^1$ ηλεκτρονίου του λιθίου $_3Li$ με μιόνιο θα δημιουργήσει μιονικό λίθιο (μ–Li), όπου θα οδηγήσει σε ηλεκτρονιακή δομή $1s^2$ και φορτίο πυρήνα +2. Σε αντίθεση με το δραστικό αλκάλιο Li, το μ– Li αποκτά πλέον συμπεριφορά αδρανούς στοιχείου και συγκεκριμένα αυτή του ηλίου (He).

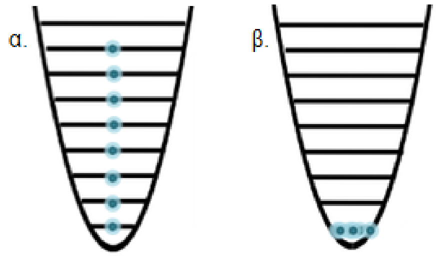
Ο άνθρακας εάν απορροφήσει μιόνιο και μετατραπεί σε μιονικό άνθρακα (μ-C), συμπεριφέρεται χημικά όπως το βόριο (B) εμφανίζοντας τις μεταλλοειδείς ιδιότητες του πρώτου χημικού στοιχείου της III_A ομάδας του περιοδικού πίνακα.

Το δε μιονικό άζωτο (μ-N) αποκτά τελικά τη χημική συμπεριφορά του άνθρακα (εικ. 37-β) και μάλλον μπορεί να παίξει το ρόλο του βασικότερου χημικού στοιχείου που πάνω του οικοδομήθηκαν οι οργανικές ενώσεις και στη συνέχεια οι ζωντανοί οργανισμοί, δηλ. του άνθρακα. Ωστόσο το μιονικό άζωτο, λόγω αυξημένης μάζας πυρήνα και άρα μικρότερης κινητικής ενέργειας, αναμένεται να επηρεάζει τις ζωτικές λειτουργίες των σημαντικών βιομορίων (πρωτεϊνών, DNA, λιπαρών οξέων).

2.10 Ο άνθρακας ^{12}C ως σύνθετο μποζόνιο

Η φυσική των σωματιδίων, σύμφωνα με το σπιν που παρουσιάζουν, διακρίνει δύο κατηγορίες αυτών. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα μποζόνια (bosons) και ως τέτοια θεωρούνται τα σωματίδια που έχουν ακέραιο σπιν (s = 0, 1, 2, …). Τα μποζόνια είναι είτε στοιχειώδη σωμάτια, όπως το φωτόνιο (s = 1) ή το σωματίδιο Higgs (s = 0), είτε σύνθετες οντότητες των οποίων το ολικό σπιν είναι ακέραιο. Τα σύνθετα μποζόνια (composite bosons) μπορεί να είναι σωματίδια όπως το πιόνιο π^+ με $s_{ολ}=0$ (αποτελείται από ένα up κουάρκ (u) με $s=+\frac{1}{2}$ και ένα anti-down κουάρκ ($\bar{d}$) με $s=-\frac{1}{2}$, εμφανίζοντας συνολικό σπιν $s_{ολ}=+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0$) ή και άτομα όπως αυτό του ηλίου ^4_2He με σπιν μηδέν (θα σχολιαστεί σε επόμενη παράγραφο).

Τα φερμιόνια (fermions) είναι η δεύτερη κατηγορία σωματιδίων και εμφανίζουν ημιακέραιο σπιν (s = 1/2, 3/2, …), όπως τα ηλεκτρόνια, πρωτόνια, νετρόνια κ.λπ. Τα φερμιόνια ακολουθούν την απαγορευτική αρχή του Pauli, δηλ. δε μπορούν να καταλάβουν όλα μαζί την ίδια κβαντική κατάσταση εάν εμφανίζουν τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς (εικ. 38-α). Γι' αυτό, σε συγκεκριμένο όγκο, μπορούν να συγκεντρωθούν φερμιόνια μέχρι ενός αριθμού, και έτσι, επί παραδείγματι στο άτομο, τα ηλεκτρόνια δε συγκεντρώνονται απεριόριστα στη θεμελιώδη κατάσταση, παρά καταλαμβάνουν διάφορες ενεργειακές στάθμες ακολουθώντας συγκεκριμένα κριτήρια δόμησης.

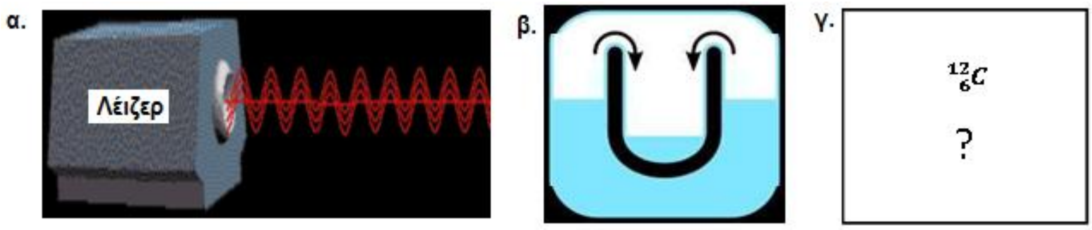


Εικ. 38. α) Φερμιόνια στο απόλυτο μηδέν όπου δε μπορούν να καταλάβουν την ίδια ενεργειακή κατάσταση λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, β) μποζόνια σε θερμοκρασία 0 K όπου γι' αυτά δεν ισχύει η απαγορευτική αρχή του Pauli και μπορούν να βρεθούν όλα μαζί στην κατώτερη ενεργειακή στάθμη.

Τα μποζόνια όμως δεν ακολουθούν την απαγορευτική αρχή του Pauli, με αποτέλεσμα να μπορούν να συγκεντρωθούν πολλά μαζί στην ίδια κβαντική κατάσταση (εικ. 38-β) και έτσι να εμφανίζονται μακροσκοπικές συμπυκνωμένες καταστάσεις, δηλ. πολλά κβαντικά σωματίδια μαζί που συμπεριφέρονται σαν μία ενιαία οντότητα.

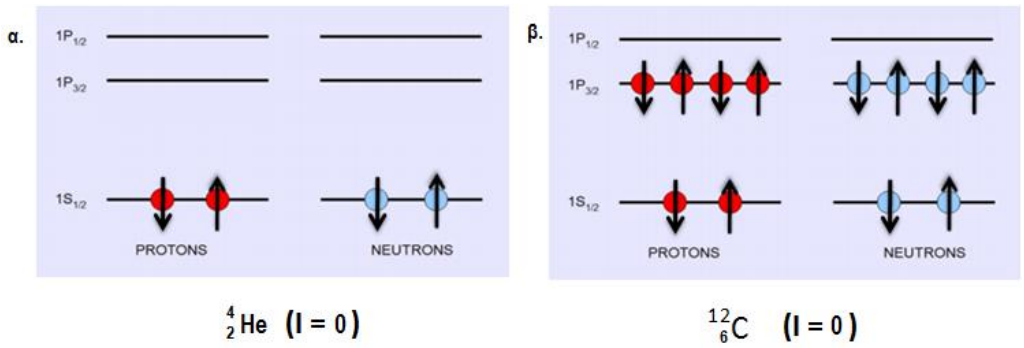
Η συμπυκνωμένη κατάσταση είναι βασική ιδιότητα των φωτονίων. Απόρροια αυτής είναι ότι τα φωτόνια, σαν μποζόνια που είναι, δύνανται να συγκεντρώνονται στην ίδια κβαντική κατάσταση και να κινούνται με τον ίδιο τρόπο, δημιουργώντας ένα παρατηρήσιμο μακροσκοπικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Έτσι μπορούν πολλά μαζί συναθροιζόμενα, να σχηματίζουν ακτίνες φωτός που μεταφέρουν ενέργεια ικανή να ερεθίσει το μάτι μας, και έτσι να βλέπουμε τον κόσμο γύρω μας.

Η απεριόριστη συνύπαρξη των φωτονίων στην ίδια κατάσταση εμφανίζεται σε μεγάλο βαθμό στα laser. Σε αυτές τις διατάξεις επιτυγχάνεται συγκέντρωση, στην ίδια κβαντική κατάσταση, μεγάλου αριθμού φωτονίων ίδιας συχνότητας και φάσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρής μονοχρωματικής δέσμης φωτός μικρής διαμέτρου και ελεγχόμενης κατευθυντικότητας (εικ. 39-α). Η δέσμη ενός laser αποτελείται από πολύ μεγάλο αριθμό φωτονίων (εκπέμπονται ~10^{17} φωτόνια/sec μόνο από 1 cm^3 ενεργό υλικό του laser), ενώ η διατομή μιας τυπικής δέσμης laser είναι τάξεως 1 mm^2 και η ένταση που μεταφέρει κυμαίνεται από 1 W/cm^2 στα εμπορικά παιγνίδια έως 10^9 W/cm^2 στα βιομηχανικά laser (παρεμπιπτόντως η ένταση του ηλιακού φωτός στην επιφάνεια της Γης είναι 0,1 W/cm^2).



Εικ. 39. Φαινόμενα συμπυκνωμένης κατάστασης μποζονίων: α) ακτίνα λέιζερ μεγάλου πλήθους φωτονίων όπου όλα μαζί δημιουργούν μακροσκοπική δέσμη φωτός, β) υγρό ήλιο $^{4}_{2}He$ όπου κάτω από τους 2,17 K γίνεται υπερρευστό και μπορεί να ανέβει στα τοιχώματα του δοχείου που το περιέχει εμφανίζοντας μηδενικό ιξώδες, γ) ο άνθρακας $^{12}_{6}C$ είναι σύνθετο μποζόνιο εγείροντας το ενδιαφέρον για τη μορφή της συμπυκνωμένης κατάστασης που πιθανότατα εμφανίζει.

Στα σύνθετα μποζόνια ανήκει το άτομο του ηλίου $^{4}_{2}He$. Τα στοιχειώδη σωμάτια πρωτόνια, νετρόνια και ηλεκτρόνια που δημιουργούν το άτομο του ηλίου, είναι φερμιόνια με σπιν 1/2 έκαστο. Παρόλα αυτά, το άτομο του ηλίου $^{4}_{2}He$ εμφανίζει συνολικό σπιν μηδέν και συμπεριφορά μποζονίου. Η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου είναι He: $1s^2$. Τα δύο ηλεκτρόνια του ατόμου βρίσκονται με αντιπαράλληλα σπιν (↑↓) στο 1s τροχιακό. Η ολική στροφορμή των ηλεκτρονίων είναι αποτέλεσμα της σύζευξης της ολικής τροχιακής στροφορμής και του ολικού σπιν αυτών. Όμως οι συμπληρωμένες στοιβάδες και υποστοιβάδες δε συμμετέχουν στην ολική τροχιακή στροφορμή (L = 0) και το ολικό σπιν (S = 0) των ηλεκτρονίων, και γι’ αυτό η ολική ηλεκτρονιακή στροφορμή του ατόμου του ηλίου $^{4}_{2}He$ είναι μηδέν (J = 0). Ταυτόχρονα ο πυρήνας αποτελείται από άρτιο αριθμό πρωτονίων καθώς και νετρονίων (2 πρωτόνια και 2 νετρόνια). Αυτά τοποθετούνται αντιπαράλληλα στην πυρηνική στιβάδα $1s_{1/2}$ (αυτόνομα τα πρωτόνια απ’ τα νετρόνια) (εικ. 40-α) με αποτέλεσμα το πυρηνικό σπιν να εμφανίζεται μηδενικό.



Εικ. 40. α) Ενεργειακό διάγραμμα πυρήνα ηλίου ^{4}He με όλα τα νουκλεόνια ζευγαρωμένα και μηδενική πυρηνική ολική στροφορμή, β) ενεργειακό διάγραμμα πυρήνα άνθρακα ^{12}C όπου παρομοίως ο πυρήνας εμφανίζει μηδενικό σπιν.

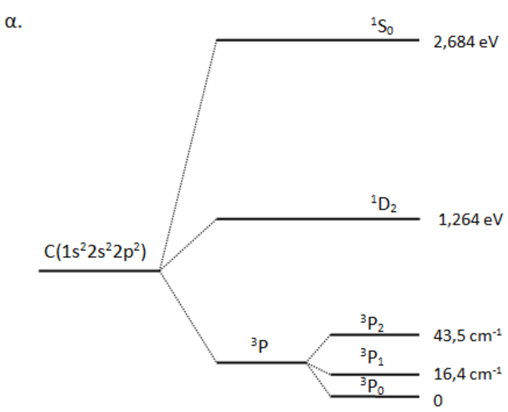
Έτσι το ολικό σπιν του ατόμου ηλίου ${}_2^4He$ που προκύπτει απ' τον συνδυασμό της ολικής ηλεκτρονιακής στροφορμής (J = 0) και του ολικού σπιν του πυρήνα (I = 0), εμφανίζεται μηδενικό. Άρα το άτομο του ηλίου ${}_2^4He$ παρουσιάζει ακέραια τιμή σπιν και βάσει αυτού συμπεριφέρεται ως σύνθετο μποζόνιο.

Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι το ήλιο ${}_2^4He$ να παρουσιάζει την ιδιότητα της υπερρευστότητας (ανακαλύφθηκε από τον Σοβιετικό φυσικό Kapitsa P. το 1937). Το ήλιο είναι το μόνο χημικό στοιχείο που παραμένει υγρό στο απόλυτο μηδέν (η θερμοκρασία υγροποίησής του είναι 4,22 K σε πίεση 1 atm). Όταν όμως ψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία των 2,17 K μετατρέπεται σε υπερρευστό εμφανίζοντας παράξενες ιδιότητες, όπως το ότι ρέει χωρίς τριβές παρουσιάζοντας σχεδόν μηδενικό ιξώδες. Παραδείγματος χάρη μπορεί να ανέβει στα τοιχώματα του δοχείου και να χυθεί από το χείλος του υπερνικώντας τη βαρύτητα (εικ. 39-β). Η συμπεριφορά του υγρού ηλίου ${}_2^4He$ σχετίζεται με τη μποζονική του ιδιότητα, όπου τα άτομά του σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν, επειδή κινούνται πολύ αργά χωρίς να εμφανίζουν άτακτη κίνηση υψηλής εντροπίας, μπορούν να βρεθούν στην ίδια κβαντική κατάσταση. Το αποτέλεσμα είναι να συμπυκνώνονται και να ενεργούν ενιαία σαν ένα μεγάλο άτομο που κινείται χωρίς τριβή.

Το ισότοπο ήλιο ${}_2^3He$ αποτελείται από δύο πρωτόνια και ένα μόνο νετρόνιο, και έτσι εμφανίζει ολικό πυρηνικό σπιν $I = \frac{1}{2}$. Τα δύο ηλεκτρόνιά του είναι συζευγμένα, και έτσι στο ολικό σπιν του ατόμου συμμετέχει μόνο το πυρηνικό σπιν, δίνοντας την τιμή $\frac{1}{2}$. Άρα το άτομο του ηλίου ${}_2^3He$ εφόσον έχει ημιακέραιο σπιν συμπεριφέρεται σαν φερμιόνιο και αναμένεται να μην επιδεικνύει συμπεριφορά υπερρευστού. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι στην εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία των 0,002 K (1000 φορές μικρότερη από αυτή των 2,17 K του ηλίου ^4He) το ήλιο ^3He συμπεριφέρεται σαν υπερρευστό. Τι ήταν αυτό που έκανε τα φερμιόνια να συμπεριφερθούν σαν μποζόνια; Σε αυτές τις θερμοκρασίες τα άτομα του ηλίου ^3He σχηματίζουν ζεύγη (Cooper), με αποτέλεσμα ο συνδυασμός τους να εμφανίζει ολικό σπιν μηδέν και συμπεριφορά μποζονίου.

Η υπερρευστότητα θεωρείται ότι συνδέεται με τη συμπύκνωση Bose – Einstein (Bose-Einstein Condensation - BEC). Αυτή η κατάσταση δημιουργείται όταν νέφος ατόμων μποζονίων ψύχεται κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, όπου τότε μεγάλος αριθμός τους βρίσκεται στη βασική κατάσταση, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει καμία θερμική ενέργεια και να συμπεριφέρονται σαν ένα ενιαίο άτομο (συμπύκνωμα – condensate). Για να διερευνηθεί η συμπεριφορά συμπυκνωμένης κατάστασης ενός δείγματος ατόμων μποζονίων, πρέπει αυτό, κοντά στο απόλυτο μηδέν, να βρίσκεται σε αέρια ή υγρή μορφή. Υγρό όμως είναι μόνο το ήλιο σε αυτές τις συνθήκες. Η αέρια κατάσταση επιτυγχάνεται με μεμονωμένα άτομα δείγματος που τοποθετούνται σε χώρο που επικρατούν πάρα πολύ μικρές πιέσεις (~10^{-11} Torr), ώστε οι ενδοατομικές αποστάσεις να είναι μεγάλες και να μην ευνοείται η δημιουργία στερεής κατάστασης, παρά μόνο ο σχηματισμός πολύ αραιού νέφους ατόμων (~10^{14} άτομα/cm^3). Στη συνέχεια αυτά ψύχονται επιβραδυνόμενα από φωτόνια περιμετρικής διάταξης 6 ακτίνων λέιζερ (3 ζεύγη λέιζερ αντίθετης φοράς σε 3 κάθετες διευθύνσεις μεταξύ τους), και ταυτόχρονα για να αποφευχθούν συγκρούσεις τους με τα τοιχώματα του θαλάμου στον οποίο βρίσκονται, παγιδεύονται μέσω μαγνητικής παγίδας (μαγνητο-οπτική παγίδα – magneto-optical trap: MOT). Έτσι επιτυγχάνονται θερμοκρασίες τάξεως mK (10^{-3} K) έως nK (10^{-9} K), όπου τα άτομα κινούνται με ταχύτητες μερικών cm/sec με δυνατότητα δημιουργίας συμπυκνώματος Bose – Einstein (έχουν μελετηθεί κυρίως αλκάλια, όπως τα ${}^{7}_{3}Li$, ${}^{23}_{11}Na\ και\ {}^{85}_{37}Rb$).

Ο άνθρακας ${}^{12}_{6}C$ έχει ηλεκτρονιακή δομή ${}^{12}_{6}C$: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$. Σύμφωνα με τους κανόνες του Hund των πολυηλεκτρονιακών ελαφριών ατόμων, οι συμπληρωμένες υποστοιβάδες 1s και 2s δε συμμετέχουν καθόλου στην ολική στροφορμή L και S, παρά μόνο τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια σθένους των 2p τροχιακών. Η σύζευξη των σπιν s των δύο ηλεκτρονίων με τις τροχιακές στροφορμές τους ℓ δημιουργούν αρκετούς συνδυασμούς ολικής στροφορμής J του ατόμου (λεπτή υφή), με αποτέλεσμα στο ενεργειακό διάγραμμα του μη διεγερμένου ατόμου άνθρακα ${}^{12}_{6}C$ να εμφανίζονται οι ενεργειακές στάθμες ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$, ${}^1D_2$ και ${}^1S_0$ (εικ. 41-α) [ο αριστερός εκθέτης δείχνει την πολλαπλότητα της ολικής στροφορμής S των ηλεκτρονίων, το λατινικό γράμμα την τιμή της ολικής τροχιακής στροφορμής (αν L = 0, 1, 2, ... τότε θέτουμε S, P, D, …) και ο δεξιός δείκτης την ολική στροφορμή J]. Η ενεργειακή στάθμη με τη μικρότερη ενέργεια είναι η ${}^3P_0$ (εικ. 41-α,β) και έτσι προκύπτει ότι η ολική στροφορμή των ηλεκτρονίων του ατόμου είναι J = 0.



β.

H	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
He	$1s^2$	$^1S_0$
Li	$1s^2\,2s^1$	$^2S_{1/2}$
Be	$1s^2\,2s^2$	$^1S_0$
B	$1s^2\,2s^2\,2p^1$	$^2P_{1/2}$
C	$1s^2\,2s^2\,2p^2$	$^3P_0$
N	$1s^2\,2s^2\,2p^3$	$^4S_{3/2}$
O	$1s^2\,2s^2\,2p^4$	$^3P_2$
F	$1s^2\,2s^2\,2p^5$	$^2P_{3/2}$
Ne	$1s^2\,2s^2\,2p^6$	$^1S_0$

Εικ. 41. α) Ενεργειακό διάγραμμα ατόμου άνθρακα $^{12}_{6}C$ όπου διακρίνεται ο διαχωρισμός των ενεργειακών καταστάσεων της βασικής στάθμης λόγω της σύζευξης τροχιακής στροφορμής – σπιν των ηλεκτρονίων, β) τα 10 πρώτα χημικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα για τα οποία στην τρίτη στήλη διακρίνεται η θεμελιώδης κατάσταση, όταν ληφθεί υπόψη η σύζευξη τροχιακής στροφορμής - σπιν των ηλεκτρονίων.

Ταυτόχρονα ο πυρήνας αποτελείται από άρτιο αριθμό πρωτονίων καθώς και νετρονίων (6 p και 6 n). Αυτά τοποθετούνται ζευγαρωμένα στις πυρηνικές στιβάδες $1s_{1/2}$ και $1p_{3/2}$ (εικ. 40-β) με αποτέλεσμα το πυρηνικό σπιν να εμφανίζεται μηδενικό (I = 0). Έτσι ο συνδυασμός του ολικού ηλεκτρονιακού σπιν (J = 0) και του ολικού σπιν του πυρήνα (I = 0) δίνει για το ολικό σπιν του ατόμου άνθρακα $^{12}_{6}C$ μηδενική τιμή. Οπότε το άτομο του άνθρακα $^{12}_{6}C$ είναι ένα σύνθετο μποζόνιο, και ως εκ τούτου, χρήζει διερεύνησης η συμπεριφορά του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου πιθανότατα παρουσιάζει ιδιότητες συμπυκνωμένης κατάστασης της ύλης (εικ. 39-γ).

Για την πειραματική παρατήρηση ενός συμπυκνώματος Bose – Einstein πρέπει να μελετηθεί η συμπεριφορά ενός δείγματος σε θερμοκρασίες πολύ κοντά στο απόλυτο μηδέν. Σε αυτές τις θερμοκρασίες τα άτομα του άνθρακα $^{12}_{6}C$ βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση $^3P_0$ και εμφανίζουν ολικό σπιν μηδέν. Αυτή όμως η ιδιότητα είναι πιθανότατα η αιτία που δεν έχει μελετηθεί ακόμη η συμπυκνωμένη κατάσταση που μπορεί να δημιουργήσει ο άνθρακας $^{12}_{6}C$, αφού στις υπάρχουσες διατάξεις δημιουργίας συμπυκνώματος Bose – Einstein, για να φθάσει η ψύξη στις αναγκαίες πολύ μικρές τιμές θερμοκρασίας, πρέπει το δείγμα να μπορεί να παγιδευτεί από μαγνητικές παγίδες, πράγμα που είναι ανέφικτο για τα άτομα του άνθρακα $^{12}_{6}C$ με το μηδενικό σπιν. Εάν στο μέλλον ανακαλυφθούν νέες μέθοδοι ψύξης, που δε θα προϋποθέτουν την ανάγκη χρήσης ατόμων με μαγνητική ροπή, ίσως γίνει εφικτή η ανακάλυψη της μποζονικής συμπεριφοράς του άνθρακα $^{12}_{6}C$.

3 ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το πολυπληθέστερο σταθερό ισότοπο του άνθρακα στη Γη είναι το $^{12}_{6}C$, οπότε το ουδέτερο άτομο του άνθρακα αποτελείται από 6 πρωτόνια (p) , 6 νετρόνια (n) και 6 ηλεκτρόνια (e). Το άτομο του άνθρακα λοιπόν αποτελείται από υποατομικά σωματίδια με αναλογία που παραπέμπει στον αριθμό 666, έναν αριθμό που χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην καθομιλουμένη ως ο αριθμός του Σατανά. Είναι λοιπόν ο άνθρακας διαβολικό στοιχείο; Η ταύτιση είναι μάλλον ανούσια όπως θα φανεί από τις επόμενες καταγραφές.

3.1 Ο άνθρακας βασικό στοιχείο πυρηνοσύνθεσης

Η μάζα ενός πυρήνα είναι μικρότερη από τη μάζα των νουκλεονίων του. Αυτή η απώλεια μάζας ονομάζεται έλλειμμα μάζας του πυρήνα και μετατρέπεται σε ενέργεια κατά τον σχηματισμό του. Η πυρηνική αντίδραση δημιουργίας του άνθρακα από τα νουκλεόνιά του δίνεται από την εξίσωση:

$$6\ ^{1}_{1}p + 6\ ^{1}_{0}n \rightarrow\ ^{12}_{6}C$$

Οι μάζες των υποατομικών σωματιδίων και του πυρήνα του άνθρακα που συμμετέχουν στην αντίδραση μετρώνται σε ατομικές μονάδες μάζας u. Η ατομική μονάδα μάζας ισούται με το 1/12 της μάζας του ατόμου του $^{12}_{6}C$, δηλ. με $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ Kg και σύμφωνα με τη σχέση μάζας-ενέργειας της σχετικότητας αντιστοιχεί σε ενέργεια:

$$E = m \cdot c^2 = 1{,}66 \cdot 10^{-27}\ Kg \cdot (3 \cdot 10^8\ m/s)^2 = 14{,}94 \cdot 10^{-11}\ J$$

Εφόσον $1\ eV = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J προκύπτει ότι:

$$1u = \frac{14{,}94\ \cdot\ 10^{-11}\ \mathrm{J}}{1{,}602 \cdot 10^{-19} J/eV} = 9{,}32 \cdot 10^{8}\ eV = 932 MeV$$

Οι ατομικές μονάδες μάζας του πρωτονίου, νετρονίου και ατόμου άνθρακα είναι: m_p = 1,007276 u, m_n = 1,008665 u και m_C = 12 u. Για τον άνθρακα η τιμή 12 u αντιστοιχεί στο ουδέτερο άτομό του, οπότε για την εύρεση της μάζας του πυρήνα του M_C πρέπει να αφαιρεθεί η μάζα των 6 ηλεκτρονίων του (m_e = $5{,}486 \cdot 10^{-4}$ u). Μπορούμε να αποφύγουμε τους υπολογισμούς με τη μάζα των ηλεκτρονίων αν χρησιμοποιήσουμε την ατομική μάζα του ατόμου του υδρογόνου m_H = 1,00783 u. Το έλλειμμα μάζας της αντίδρασης σχηματισμού του άνθρακα ισούται:

$$\Delta m = M_C - 6\ m_p - 6\ m_n = (m_C - 6m_e) - 6\ (m_H - m_e) - 6\ m_n = m_C - 6\ m_H - 6\ m_n =$$

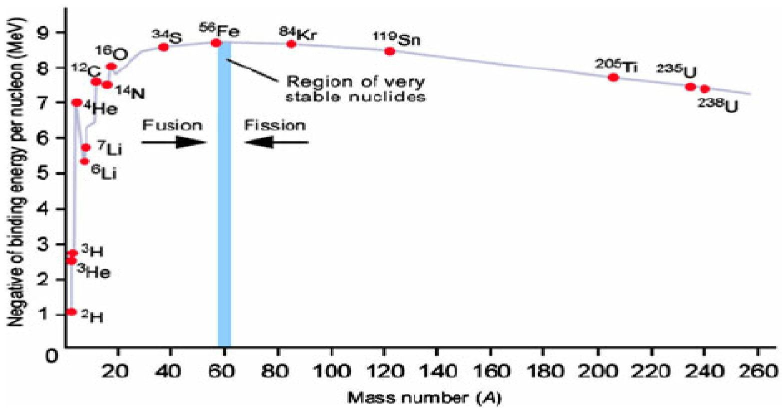
$$=12 - 6 \cdot 1{,}00783 - 6 \cdot 1{,}008665 = -0{,}09897\ u.$$

Αυτή η ενέργεια αντιστοιχεί σε Ε = -0,09897 u · 932 MeV/u = -92,24 MeV, η οποία εκλύεται κατά το σχηματισμό του πυρήνα του άνθρακα και μετατρέπεται σε ακτινοβολία και κινητική ενέργεια.

Για να διασπαστεί ένας πυρήνας πρέπει να του δοθεί ενέργεια τουλάχιστον ίση με την ενέργεια σύνδεσής του. Αν διαιρέσουμε την ενέργεια σύνδεσης ενός πυρήνα με τον αριθμό των νουκλεονίων του (μαζικό αριθμό), προκύπτει το μέγεθος ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο του πυρήνα το οποίο μετράει τη σταθερότητά του. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια αυτή, τόσο σταθερότερος είναι ο πυρήνας. Η ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο του πυρήνα άνθρακα είναι:

$$\frac{\mathrm{E}_{\sigma\acute{\upsilon}\nu\delta\varepsilon\sigma\eta\varsigma C}}{\mathrm{A}} = \frac{92{,}24\ \mathrm{MeV}}{12\ \nu o \upsilon \kappa \lambda \varepsilon \acute{o} \nu \iota \alpha} = 7{,}69\ \mathrm{MeV}/\nu o \upsilon \kappa \lambda \varepsilon \acute{o} \nu \iota o$$

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται το διάγραμμα σταθερότητας των πυρήνων, δηλ. το διάγραμμα ενέργειας σύνδεσης ανά νουκλεόνιο προς το μαζικό αριθμό όλων των πυρήνων (εικ. 42). Παρατηρούμε ότι η ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο αυξάνεται γρήγορα για τους ελαφρείς πυρήνες, παίρνει μέγιστη τιμή για τα στοιχεία με μαζικούς αριθμούς 56 έως 60 (Fe, Co, Ni) τα οποία εμφανίζουν τη μεγαλύτερη πυρηνική σταθερότερα, και μειώνεται αργά για μεσαίου βάρους και βαρείς πυρήνες.



Εικ. 42. Ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο των πυρήνων συναρτήσει του μαζικού αριθμού. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο σταθερότερος είναι ο πυρήνας. Η έγχρωμη περιοχή περιλαμβάνει τους πιο ευσταθείς πυρήνες.

Οι πυρήνες με μεγάλους μαζικούς αριθμούς δεν είναι σταθεροί και προτιμούν να μεταπίπτουν με σχάση σε σταθερότερους πυρήνες μεσαίου βάρους. Αντίθετα οι πυρήνες με μικρούς μαζικούς αριθμούς, υπό ορισμένες συνθήκες, ενώνονται με σύντηξη προς τη δημιουργία σταθερότερων πυρήνων του μεσαίου φάσματος του διαγράμματος. Ο πυρήνας άνθρακα βρίσκεται αριστερά της μεσαίας περιοχής του διαγράμματος που περιέχει τους σταθερότερους πυρήνες και γι' αυτό, υπό κατάλληλες συνθήκες, μεταστοιχειώνεται σε σταθερότερους πυρήνες μεσαίου βάρους.

Είδαμε στην παράγραφο της δημιουργίας του άνθρακα (§ 1.2) ότι μετά τη νουκλεοσύνθεση του υδρογόνου και του ηλίου, η δυσκολία ήταν να δημιουργηθεί το επόμενο χημικό στοιχείο. Η λύση βρέθηκε με τη δημιουργία του άνθρακα. Άπαξ και φτιάχτηκε στα άστρα ο άνθρακας, όλα τα άλλα ήταν εύκολα. Στα άστρα οι συνθήκες είναι κατάλληλες ώστε να πραγματοποιούνται πυρηνικές αντιδράσεις σύντηξης και έτσι ο άνθρακας μετασχηματιζόταν σε σταθερότερους πυρήνες μεγαλύτερου μαζικού αριθμού, συντελώντας έτσι στη συνέχιση της πυρηνοσύνθεσης.
Η σύντηξή του με ήλιο (He) δίνει οξυγόνο (O), ενώ με οξυγόνο δίνει πυρίτιο (Si). Σύντηξη δύο πυρήνων άνθρακα μπορεί να δώσει νάτριο (Na), μαγνήσιο (Mg) ή νέον (Ne) και η πυρηνοσύνθεση να συνεχιστεί φτάνοντας μέχρι τον σίδηρο (Fe) (οι υπόλοιπα βαρύτεροι πυρήνες φτιάχτηκαν κατά τη διάρκεια εκρήξεων σουπερνόβα). Αυτά ήταν τα βασικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της ζωής και ο άνθρακας διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στη νουκλεοσύνθεσή τους. Οι αντιδράσεις πυρηνοσύνθεσης που αναφέραμε περιγράφονται στις επόμενες πυρηνικές εξισώσεις:

$$ {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{16}_{8}O $$

$$ {}^{12}_{6}C + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{28}_{14}Si $$

$$ {}^{12}_{6}C + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{22}_{11}Na + {}^{2}_{1}H $$

$$ {}^{12}_{6}C + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{24}_{12}Mg $$

$$ {}^{12}_{6}C + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{20}_{10}Ne + {}^{4}_{2}a $$

3.2 Ο άνθρακας συντέλεσε στην εξέλιξη του ανθρώπου

Ο προϊστορικός άνθρωπος αφού υπερνίκησε το φόβο της φωτιάς άρχισε να τη χρησιμοποιεί για τις ανάγκες του (οι Homo erectus άναβαν φωτιές πριν από 790.000 ως 690.000 χρόνια), ωθώντας τον με την πάροδο του χρόνου σε βελτίωση των πνευματικών του ικανοτήτων. Ο άνθρακας ήταν προφανώς το πρώτο χημικό στοιχείο που γνώρισε ο άνθρωπος αφού αποτελούσε κύριο συστατικό των υπολειμμάτων της καύσης των ξύλων. Στην αρχή η χρήση του άνθρακα κάλυπτε βιολογικές και κοινωνικές ανάγκες, μέσω του ξύλου ή του ξυλοκάρβουνου, λόγω της μεγάλης θερμαντικής του αξίας, ενώ αρκετά αργότερα και πολιτιστικές μετά τη διαπίστωση ότι μπορεί να σχεδιάσει με στάχτη ή κάρβουνο (ή μείξη αυτών με άλλες ουσίες που ανακάλυπτε, όπως ώχρα, αιματίτη κ.λπ.) και να εκφραστεί καλλιτεχνικά με αναπαραστάσεις σε τοιχώματα σπηλαίων (εικ. 43).

Εικ. 43. Αναπαράσταση στο σπήλαιο Pettakere της Ινδονησίας ηλικίας 35.000 - 40.000 ετών.

Ο πρωτόγονος άνθρωπος ήρθε για πρώτη φορά σε επαφή με μέταλλα όταν βρήκε τυχαία, κατά πάσα πιθανότητα, χρυσό και μετά χαλκό, αφού εκτός από το πρώτο και ο χαλκός μπορεί να υπάρξει αυτοφυής. Η ανακάλυψη της αναγωγής των οξειδίων του χαλκού ή του σιδήρου μέσω του άνθρακα, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:

$$CuO \text{ ή } Fe_2O_3 + C \rightarrow Cu \text{ ή } Fe + CO_2\uparrow$$

του έδωσε τη δυνατότητα να έχει περισσότερο μέταλλο από αυτό που μπορούσε να βρει ελεύθερο στη φύση. Το αποτέλεσμα ήταν η κατασκευή μεταλλικών εργαλείων και όπλων όπου καλυτέρευσαν τις συνθήκες διαβίωσής του, κυριαρχώντας έναντι της φύσης ή άλλων φυλών και έτσι να περάσει από τη νεολιθική εποχή στην εποχή του χαλκού (2.000 – 1.000 π.Χ.) και του σιδήρου (1.600 – 600 π.Χ.).

Γιατί προηγήθηκε όμως η εποχή του χαλκού δεδομένου ότι στα πετρώματα του φλοιού της Γης ο σίδηρος είναι περισσότερος; Οι αντιδράσεις αναγωγής των κατιόντων του χαλκού Cu^{2+} και του σιδήρου Fe^{3+}, ιόντα που συναντάμε στα ορυκτά οξείδιά τους, είναι:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu_{(s)}$$

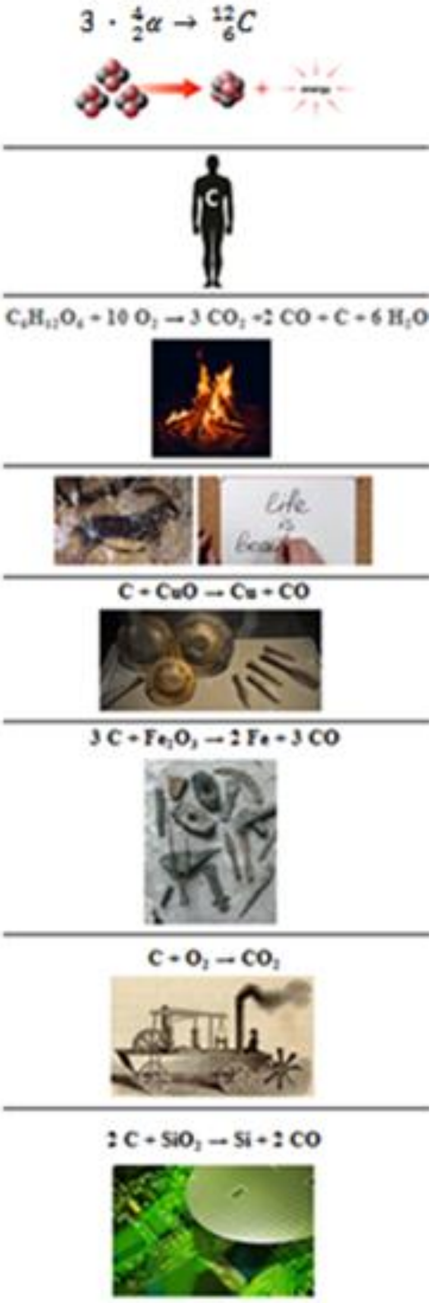
$$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe_{(s)}$$

Για τον έλεγχο της αυθόρμητης πορείας μιας αντίδρασης χρησιμοποιούμε το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της E^o ή τη μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G^o = - n \cdot F \cdot E^o$ [όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετακινούνται και F η σταθερά Faraday (96.493 Coulomb)]. Αν το πρότυπο δυναμικό αναγωγής E^o είναι θετικό ή η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG^o αρνητική, τότε η αντίδραση μπορεί να εξελιχτεί αυθόρμητα. Για τον χαλκό το πρότυπο δυναμικό αναγωγής είναι $E^o = +0{,}34$ Volt με πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας $\Delta G_{Cu} < 0$, ενώ για τον σίδηρο έχουμε τις τιμές $E^o = -0{,}04$ Volt και $\Delta G_{Fe} > 0$. Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση αναγωγής του χαλκού σε κανονικές συνθήκες μπορεί να εξελιχτεί αυθόρμητα ενώ του σιδήρου δε μπορεί (δηλ. ο χαλκός ανάγεται ευκολότερα απ' τον σίδηρο) και γι' αυτό ο χαλκός ανευρίσκεται και αυτοφυής στη φύση. Βέβαια η τιμή του ΔG^o προβλέπει αν θερμοδυναμικά μια αντίδραση μπορεί να εξελιχθεί αυθόρμητα, αλλά δεν εξετάζει από κινητικής απόψεως αν αυτό είναι εφικτό. Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση χρειάζεται τα μόρια να αποκτήσουν κατάλληλη ενέργεια ώστε να οδηγηθούν σε αποτελεσματικές συγκρούσεις (θεωρία συγκρούσεων Arrhenius). Η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να αποκτήσουν τα μόρια ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης και συνήθως προσφέρεται μέσω θέρμανσης. Για να εξαχθούν τα μέταλλα από τα οξείδιά τους πρέπει η επεξεργασία να πραγματοποιηθεί σε μεγάλες θερμοκρασίες. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αναγωγής του χαλκού είναι μικρότερη από του σιδήρου γιατί ο χαλκός ανάγεται ευκολότερα από αυτόν, αλλά και γιατί εμφανίζει μικρότερη θερμοκρασία τήξης (Cu: 1084,6 °C και Fe: 1.538 °C). Οπότε η αναγωγή του χαλκού είναι ευκολότερη διαδικασία, αφού επιτυγχάνεται σε μικρότερη θερμοκρασία από αυτή του σιδήρου και ίσως αυτή είναι η αιτία που προηγήθηκε η εποχή του χαλκού από του σιδήρου.

Οι επόμενοι βασικοί και σχετικά σύγχρονοι σταθμοί της τεχνολογικής πλέον εξέλιξης του ανθρώπου, όπου ο άνθρακας διαδραμάτισε πρωταγωνιστικό ρόλο για αυτή τη μετάβαση, ήταν δύο. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται στην αξιοποίηση της θερμαντικής αξίας της καύσης του άνθρακα (ξύλο, γαιάνθρακες, ξυλοκάρβουνο) για την παραγωγή ατμού από τη θέρμανση νερού. Η αντίδραση καύσης του άνθρακα είναι η επόμενη:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Η κινητική ενέργεια του ατμού χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μηχανών, με αποτέλεσμα την εκβιομηχάνιση της κοινωνίας (εικ. 44), ιστορική περίοδο που ονομάστηκε βιομηχανική επανάσταση (1760 – 1860).



Εικ. 44. Χρονοδιάγραμμα άνθρακα. Περιλαμβάνονται οι βασικοί σταθμοί όπου ο άνθρακας συντέλεσε στη εξέλιξη δημιουργίας του σύμπαντος και της ανθρωπότητας.

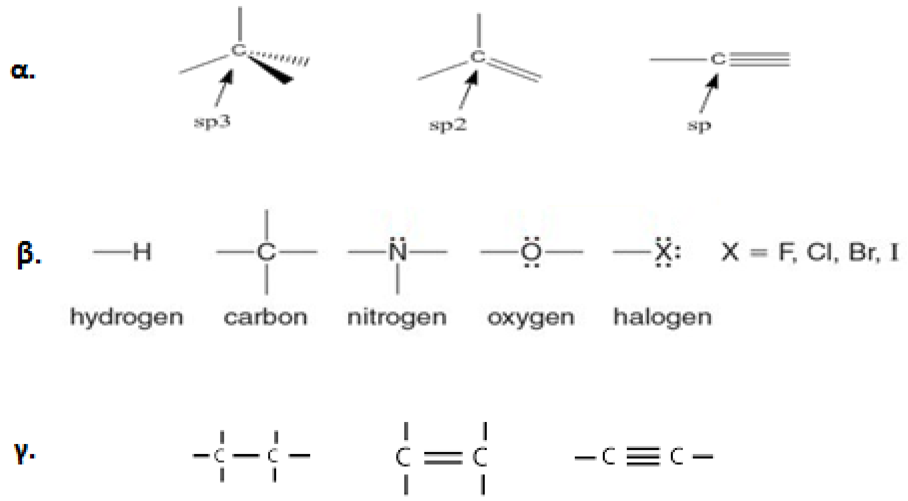
Η δεύτερη περίπτωση σχετίζεται με την αναγωγική ιδιότητα του άνθρακα με την οποία επιτυγχάνεται η εξαγωγή του πυριτίου από το οξείδιό του (π.χ. θαλάσσια άμμος), όπως φαίνεται στην επόμενη χημική εξίσωση

$$2\,C + SiO_2 \rightarrow Si + 2\,CO$$

Το πυρίτιο στη συνέχεια αποτέλεσε βασικό συστατικό της ψηφιακής τεχνολογίας του 20^{ου} και 21^{ου} αιώνα για την κατασκευή π.χ. ηλεκτρονικών υπολογιστών και κινητών τηλεφώνων (εικ. 44).

3.3 Ο άνθρακας δομικός λίθος των οργανικών ενώσεων

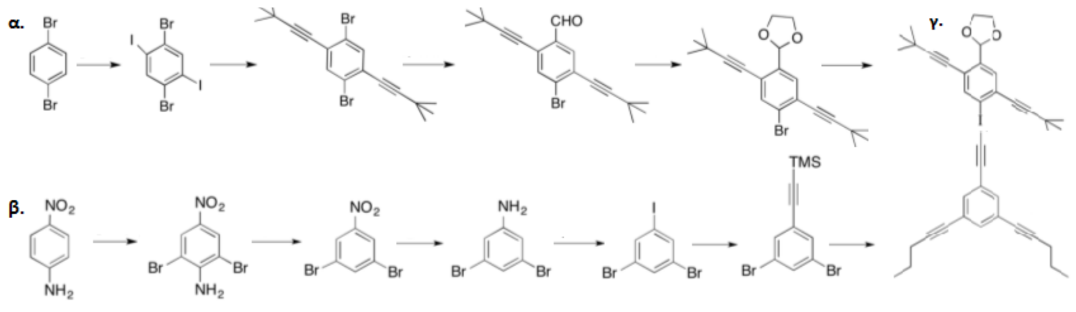
Ο άνθρακας λόγω της ηλεκτρονιακής δομής του $1s^2\,2s^2\,2p^2$ εμφανίζεται ιδιαίτερος σε σχέση με τα άλλα στοιχεία. Περιέχει 4 ηλεκτρόνια σθένους και γι’ αυτό εμφανίζεται τετρασθενής. Το γεγονός αυτό του επιτρέπει εμφανίζοντας υβριδισμό sp^3, sp^2 και sp (εικ. 45-α) να σχηματίζει απλούς, διπλούς και τριπλούς δεσμούς με άλλα στοιχεία, όπως H, O, N, S, P, αλογόνα, κλπ (εικ. 45-β), με αποτέλεσμα τη δημιουργία δομών άνθρακα σε ευφάνταστους συνδυασμούς.



Εικ. 45. α) Με υβριδισμό sp^3, sp^2 και sp εμφανίζεται απλός, διπλός, τριπλός δεσμός στο άτομο του άνθρακα, β) ομοιοπολικοί δεσμοί διαφόρων ατόμων που συνδέονται με τον άνθρακα, γ) δεσμοί μεταξύ ανθράκων προς δημιουργία ανθρακικών αλυσίδων.

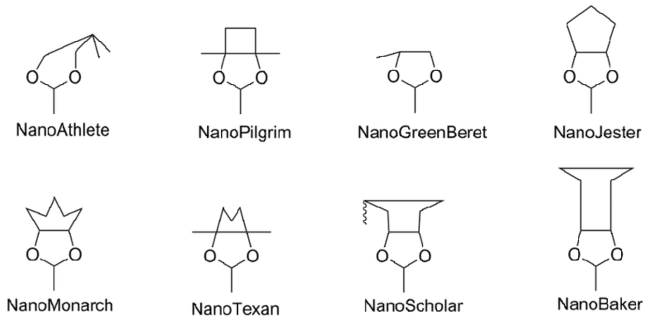
Εξ’ άλλου ο άνθρακας σχηματίζει απλούς, διπλούς και τριπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα (εικ. 45-γ), δημιουργώντας έτσι ανθρακικές αλυσίδες από δύο έως δισεκατομμύρια άτομα με ποικίλους και περίτεχνους τρόπους διασύνδεσης, δίνοντας ενώσεις κορεσμένες ή ακόρεστες, ευθείες ή διακλαδισμένες και άκυκλες ή κυκλικές. Γι αυτούς τους λόγους οι γνωστές οργανικές ενώσεις του άνθρακα είναι περισσότερες από 60.000.000, αντιστοίχως μόλις στο 10^{-51} % όλων των πιθανών θεωρητικών συνδυασμών (§ 2.1).

Ενδεικτικά σε αυτό το σημείο θα αναφέρουμε μερικές ιδιόμορφες ενώσεις του άνθρακα με στόχο την ανάδειξη των δυνατοτήτων της συνθετικής χημείας και την ποικιλομορφία των δομών που μπορεί αυτός να εμφανίσει. Ακόμη πιο εξωτικές ενώσεις άνθρακα αναφέρονται στις ενότητες μοριακοί άνθρακες (§ 3.5) και μοριακές μηχανές (§ 3.6). Στα πλαίσια ενός εκπαιδευτικού προγράμματος, ως μέρος μιας σειράς μαθημάτων χημείας στο Πανεπιστήμιο Rice του Χιούστον του Τέξας, το 2003 ο Αμερικανός χημικός Tour J. et al. συνέθεσε οργανικά μόρια που έμοιαζαν με ανθρώπινες μορφές. Τα ανθρωπόμορφα μόρια ονομάστηκαν Nano-Putians από το όνομα των φανταστικών μικροσκοπικών ανθρώπων μεγέθους 6 ιντσών που ζούσαν στο ιπτάμενο νησί Λαπούτα, το οποίο συνάντησε στην Ινδία ο μυθιστορηματικός ήρωας Γκιούλιβερ του Ιρλανδού συγγραφέα Swift J. (1726). Το πρώτο ανθρωπόμορφο μόριο που δημιουργήθηκε ήταν το nanokid και είχε για σώμα 2 βενζολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους με ένα ακετυλένιο, για άκρα 4 ακετυλένια συνδεδεμένα με αλκυλομάδα απ' τη μία πλευρά τους και για κεφάλι έναν δακτύλιο 1,3-διοξολάνης (εικ. 46-γ). Η σύνθεση του άνω σώματος ξεκίνησε από έναν βρωμιωμένο βενζολικό δακτύλιο 1,4-διβρωμοβενζόλιο, ενώ του κάτω σώματος από ένα μόριο νιτροανιλίνης και με μια αλληλουχία χημικών αντιδράσεων βήμα-βήμα έπαιρνε τη μορφή ανθρώπου (εικ. 46-α,β).



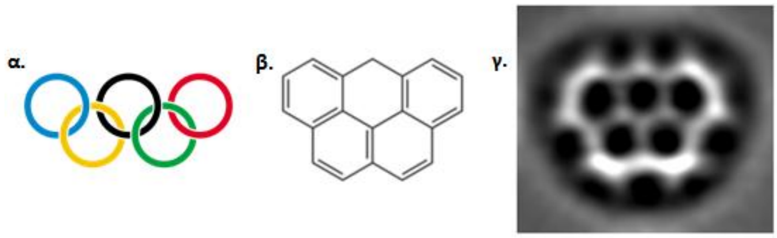
Εικ. 46. Το ανθρωπόμορφο μόριο nanokid α) σύνθεση μέσω χημικών αντιδράσεων του άνω σώματος, β) σύνθεση κάτω σώματος, γ) τελική δομή μορίου.

Στη συνέχεια δημιουργήθηκαν και άλλα μόρια με ανθρώπινη μορφή που παραπέμπουν σε ανθρώπινες δραστηριότητες ή επαγγέλματα (NanoProfessionals) (εικ. 47), τα περισσότερα δε από αυτά συντέθηκαν από το μόριο nanokid.



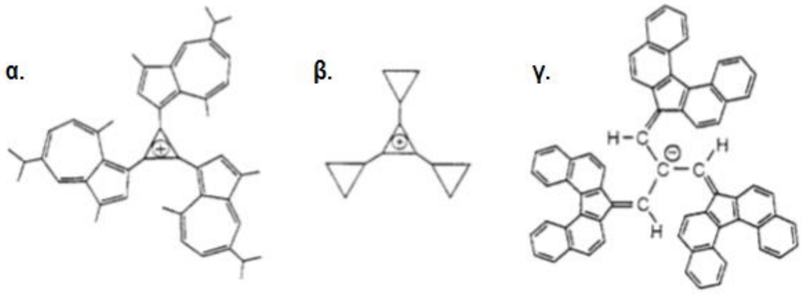
Εικ. 47. NanoProfessionals, αναγνωρίσιμος πληθυσμός νανομορίων με ανθρώπινη μορφή.

Κατά την περίοδο της διαφημιστικής καμπάνιας των Ολυμπιακών Αγώνων του Λονδίνου το 2012, παρασκευάσθηκε ένα συνθετικό μόριο που προσομοίαζε στο πιο γνωστό λογότυπο του πλανήτη, στο σήμα των πέντε έγχρωμων κύκλων των Ολυμπιακών Αγώνων. Με αφορμή τους αγώνες, Βρετανοί και Ελβετοί ερευνητές δημιούργησαν, μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων, μία ασταθή οργανική ένωση που αποτελούνταν από 5 εξαμελείς δακτυλίους εκ των οποίων οι 4 ήταν βενζολικοί και είχε τη μορφή του διεθνούς συμβόλου των αγώνων (εικ. 48). Έτσι δημιουργήθηκε το μοριακό σήμα των Ολυμπιακών Αγώνων το οποίο ονομάστηκε ολυμπικένιο (μόριο για 'ολυμπιακό μετάλλιο'!).



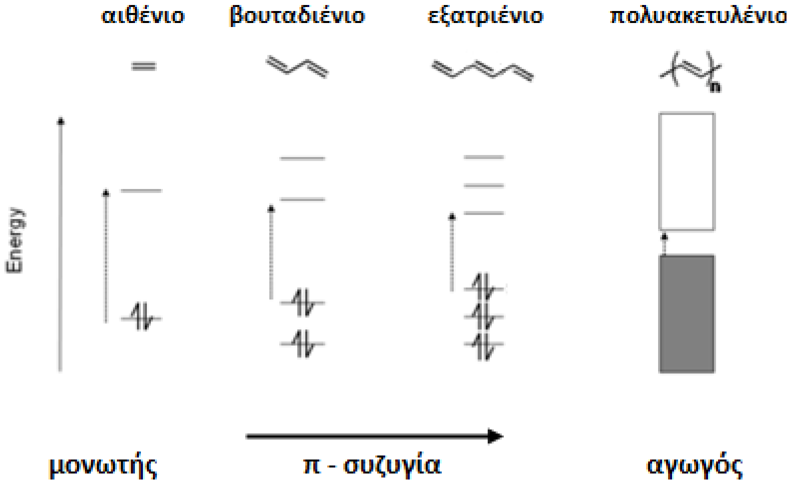
Εικ. 48. α) Λογότυπο Ολυμπιακών αγώνων, β) δομή μορίου ολυμπικένιου αποτελούμενο από 5 κύκλους (οι 4 είναι βενζολικοί δακτύλιοι), γ) απεικόνιση ολυμπικένιου με μικροσκοπία STM.

Οι οργανικές ενώσεις του άνθρακα δεν είναι όλες ομοιοπολικές. Συγκεκριμένα έχουν παρασκευασθεί στερεά οργανικά άλατα του άνθρακα όπου υπάρχουν σε ισορροπία τμήματα κατιόντων, ανιόντων, ριζών και ομοιοπολικά γκρουπ ατόμων. Θα αναφέρουμε τους ιοντικούς υδρογονάνθρακες $C_{48}H_{51}^{+}$ $C_{67}H_{39}^{-}$ και $C_{12}H_{15}^{+}$ $C_{67}H_{39}^{-}$ (εικ. 49-α,β) που περιέχουν και οι δύο το ανιόν Kuhn ($C_{67}H_{39}^{-}$) (εικ. 49-γ). Ο σχηματισμός άλατός τους αποδείχθηκε με αναλύσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρης (IR) και υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis), όπου τα φάσματά τους ήταν ανάλογα των κατιόντων και του ανιόντος Kuhn που περιέχουν, ενώ σε διαλύματά τους, μετρώντας την αγωγιμότητα, διαπιστώθηκε, λόγω μεταφοράς μεμονωμένου ηλεκτρονίου, πλήρης ιονισμός αυτών.



Εικ. 49. Ιοντικοί υδρογονάνθρακες $C_{48}H_{51}^{+}$ $C_{67}H_{39}^{-}$ και $C_{12}H_{15}^{+}$ $C_{67}H_{39}^{-}$: α) κατιόν $C_{48}H_{51}^{+}$ β) κατιόν $C_{12}H_{15}^{+}$ και γ) ανιόν Kuhn $C_{67}H_{39}^{-}$. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν παραδείγματα υδρογονανθράκων με ιοντική συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό διαφέρει σημαντικά από την επικρατούσα άποψη ότι οι υδρογονάνθρακες σχηματίζουν μόνο ομοιοπολικές ενώσεις (π.χ. οκτάνιο).

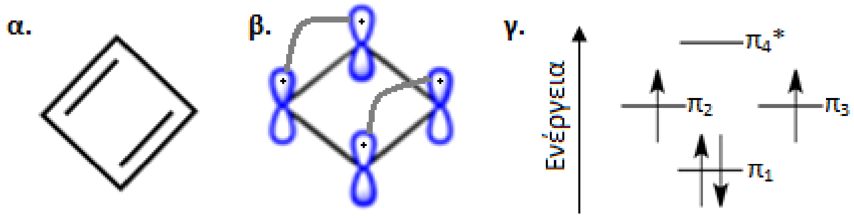
Οι αγωγοί είναι υλικά που επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, με συνηθέστερα αυτών να είναι τα μέταλλα, τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών και τα ιονισμένα αέρια, αλλά και κάποια μη μεταλλικά υλικά όπως ο γραφίτης. Η αγωγιμότητα όμως δεν είναι προνόμιο μόνο των ανόργανων υλικών αλλά και κάποιων οργανικών ενώσεων, όπως το πολυακετυλένιο $(– CH = CH –)_n$. Σε μόρια που περιλαμβάνουν π μοριακά τροχιακά, όσο αυξάνεται ο αριθμός των διπλών δεσμών αυξάνεται και ο αριθμός των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών, ενώ ταυτόχρονα το ενεργειακό χάσμα μεταξύ αυτών μειώνεται. Στα αντίστοιχα δε πολυμερή που αποτελούνται από μεγάλο αριθμό ατόμων, τα π μοριακά τροχιακά λόγω του πλήθους τους έχουν πλησιάσει ενεργειακά μεταξύ τους και έχουν μετατραπεί σε ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, το δε ενεργειακό χάσμα των ζωνών έχει μειωθεί περαιτέρω σε τιμές που αντιστοιχούν σε ημιαγωγό ή μέταλλο.



Εικ. 50. Αυξανόμενου του αριθμού των διπλών δεσμών σε ένα οργανικό υλικό το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δεσμικών και αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών μειώνεται, με αντίκτυπο στις ηλεκτρικές ιδιότητες, μεταβάλλοντας το υλικό σταδιακά από μονωτή σε αγωγό.

Έτσι παραδείγματος χάρη μεταπηδώντας από το οργανικό μόριο αιθυλένιο (CH_2 = CH_2) που περιέχει έναν διπλό δεσμό, στο 1,3 – βουταδιένιο (CH_2 = CH - CH = CH_2), μετά στο 1,3,5 – εξατριένιο (CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2) και ούτω κάθε εξής μέχρι να φθάσουμε στο πολυακετυλένιο $(-CH = CH-)_n$, το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών μειώνεται συνεχώς μετατρέποντας το υλικό σταδιακά από μονωτή σε αγωγό (εικ. 50).

Ο μαγνητισμός είναι ιδιότητα που συναντάται σε κάποια μέταλλα ή ενώσεις αυτών. Υπάρχουν όμως και οργανικά υλικά που εμφανίζουν το φαινόμενο του μαγνητισμού. Μια τέτοια ένωση είναι το 1,3 - κυκλοβουταδιένιο C_4H_4 (εικ. 51-α). Οι άνθρακες του μορίου σχηματίζουν sp^2 υβριδισμό, όπου μεταξύ δύο ζευγών ανυβριδοποίητων $2p_z$ ατομικών τροχιακών (καθέτων στο επίπεδο του μορίου όπου περιλαμβάνουν από ένα ηλεκτρόνιο) δημιουργούνται μέσω παράλληλης επικάλυψης δύο π δεσμοί (εικ. 51-β).



Εικ. 51. α) Συντακτικός τύπος του 1,3 – κυκλοβουταδιενίου C_4H_4, β) μεταξύ των ατομικών τροχιακών $2p_z$ του μορίου σχηματίζονται δύο π δεσμοί, γ) εποικισμένο ενεργειακό διάγραμμα των π μοριακών τροχιακών όπου λόγω των μονήρων ηλεκτρονίων το μόριο εμφανίζεται παραμαγνητικό.

Το αποτέλεσμα, σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, είναι η δημιουργία τεσσάρων π μοριακών τροχιακών, τα οποία κατά αύξουσα τιμή ενέργειας είναι ένα δεσμικό π_1, δύο μη δεσμικά π_2 και π_3 (ίδιας ενέργειας με της θεμελιώδους στάθμης των ατομικών τροχιακών $2p_z$) και ενός αντιδεσμικού π_4*. Τα τέσσερα π ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα μοριακά τροχιακά σύμφωνα με τους κανόνες ηλεκτρονιακής δόμησης, αρχίζοντας από το χαμηλότερης ενέργειας δεσμικό τροχιακό π_1 (αρχή ελάχιστης ενέργειας) τοποθετημένα με αντιπαράλληλα σπιν (απαγορευτική αρχή Pauli), και συνεχίζοντας στα δύο επόμενα π_2 και π_3 τοποθετημένα ένα σε κάθε τροχιακό με παράλληλα σπιν (κανόνας Hund) (εικ. 51-γ). Το αποτέλεσμα είναι τα δύο ηλεκτρόνια του π_1 μοριακού τροχιακού να είναι συζευγμένα και τα σπιν τους να αλληλοεξουδετερώνονται, ενώ τα επόμενα δύο εφόσον είναι μονήρη προσδίδουν στο μόριο ολικό σπιν ηλεκτρονίων $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. Έτσι η μαγνητική ροπή του μορίου (χρησιμοποιώντας μόνο το σπιν των ηλεκτρονίων – spin only formula) προκύπτει:

$$\mu_S = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S+1)} \cdot \mu_B = \sqrt{4 \cdot 1 \cdot (1+1)} \cdot \mu_B = \sqrt{8} \cdot \mu_B \approx 2{,}83\ \mu_B$$

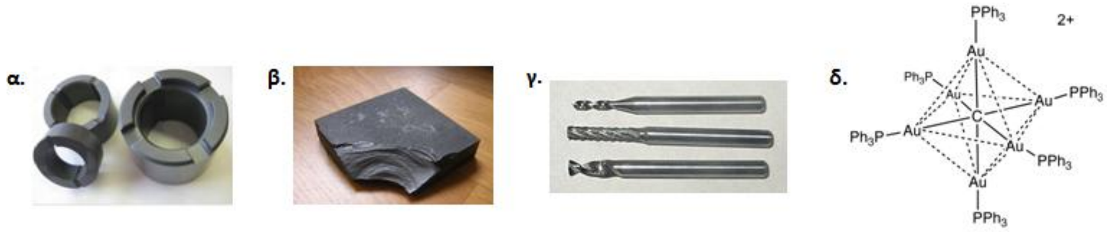
όπου μ_B είναι η μαγνητόνη του Bohr. Δηλαδή το κυκλοβουταδιένιο εμφανίζεται ως ισχυρό παραμαγνητικό υλικό και μάλιστα παρόμοιας ισχύος με το άτομο του νικελίου (Ni: 2,83 μ_B - § 3.29) που στη στερεά κατάστασή του μάλιστα παρουσιάζεται ως ισχυρό σιδηρομαγνητικό υλικό.

Υπάρχουν βεβαίως και ανόργανες ενώσεις του άνθρακα. Έως το 1828, οι χημικοί πίστευαν ότι για να συντεθεί μια οργανική ουσία, ήταν απαραίτητη η ζωική δύναμη (vis vitalis) που διαθέτουν οι έμβιοι οργανισμοί, μέχρι που ο Γερμανός χημικός Wöhler F. παρασκεύασε εργαστηριακά την οργανική ένωση ουρία από την ανόργανη ένωση κυανικό αμμώνιο. Έκτοτε, αν και η βιταλιστική θεωρία εγκαταλείφθηκε, ο διαχωρισμός των ενώσεων σε οργανικές και ανόργανες διατηρήθηκε. Τα περισσότερα εγχειρίδια θεωρούν τις πλείστες των ενώσεων του άνθρακα οργανικές, εκτός από τα απλά οξείδιά του (CO, CO_2), το ανθρακικό οξύ H_2CO_3, τα ανθρακικά άλατα, τα καρβίδια, τα ανθρακούχα κράματα, τα κυανιούχα και θειοκυανιούχα άλατα και μερικές ακόμη ενώσεις.

Τα ανθρακικά άλατα είναι ετεροπολικές ενώσεις θετικά φορτισμένων ιόντων M^+, M^{2+} και M^{3+} με το ανθρακικό ανιόν CO_3^{2-}. Σε αυτά ο άνθρακας εμφανίζεται με αριθμό οξείδωσης +4 (C^{4+}) και τη δομή του ηλίου [He]. Γνωστά ανθρακικά άλατα είναι το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), γνωστό και ως κρυσταλλική σόδα, που έχει και οικιακή χρήση (απορρυπαντικά, διογκωτικά μαγειρικής– baking soda) και το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) που είναι βασικό συστατικό των πετρωμάτων (ασβεστόλιθος, μάρμαρο) και του εξωσκελετού οργανισμών (κοράλια, κέλυφος σαλιγκαριού, τσόφλι αυγού).

Τα καρβίδια είναι ενώσεις του άνθρακα με ένα ή περισσότερα στοιχεία, κυρίως μέταλλα αλλά και ορισμένα αμέταλλα, λιγότερο όμως ηλεκτροαρνητικά από αυτόν, ώστε ο άνθρακας να εμφανίζεται με φορτίο ή αριθμό οξείδωσης -4 (C^{4-}) και τη δομή του ευγενούς αερίου νέου [Ne]. Γνωστά καρβίδια είναι το καρβίδιο του ασβεστίου CaC_2 ($[:C{\equiv}C:]^{2-}$ Ca^{2+}) που χρησιμοποιείται κυρίως για τη βιομηχανική παραγωγή του ακετυλενίου C_2H_2 και του κυανιούχου ασβεστίου $Ca(CN)_2$. Πολλά καρβίδια εμφανίζουν μεγάλο βαθμό σκληρότητας (9 – 9,5 της κλίμακας Mosh) και αντοχή στη θερμότητα, οπότε χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία κυρίως σαν εργαλεία λείανσης, διάτρησης και κοπής ή σε εξαρτήματα μηχανών ώστε να προσδίδουν μεγάλη μηχανική και θερμική αντοχή, όπως το καρβίδιο του πυριτίου SiC, το καρβίδιο του βορίου CB_4 και το καρβίδιο του κοβαλτίου βολφραμίου CoWC (εικ. 52-α,β,γ).

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα καρβίδια που είναι μεταλλικά σύμπλοκα οκταεδρικής δομής με κεντρικό άτομο τον άνθρακα, ο οποίος εμφανίζεται εξασθενής, όπως τα $[Au_6C(PPh_3)_6]^{2+}$ (εικ. 52-δ) και $[Fe_6C(CO)_6]^{2-}$. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως μεταλλικοί καταλύτες, όπως κατά τη μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου σε υγρούς υδρογονάνθρακες (μέθοδος Fischer-Tropsch – § 3.13), είτε ως πρόδρομα υλικά για παραγωγή άλλων καρβιδίων.



Εικ. 52. Εφαρμογές καρβιδίων που εκμεταλλεύονται τη σκληρότητα και τη θερμική αντοχή τους: α) SiC, β) CB_4, γ) CoWC, δ) δομή σύμπλοκου οκταεδρικής δομής του καρβιδίου $[Au_6C(PPh_3)_6]^{2+}$.

3.4 Σωβινισμός άνθρακα

Δεδομένης της ύπαρξης 'σωβινισμού' του άνθρακα, μια και θεωρείται η βάση της ζωής αλλά και της οργανικής χημείας, στο σημείο αυτό παραθέτουμε μερικά ερωτήματα φιλοσοφικού χαρακτήρα.

Α. Θα μπορούσε το πυρίτιο να αποτελέσει τη βάση της οργανικής χημείας λόγω του γεγονότος ότι ανήκει στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα με τον άνθρακα;

Το πυρίτιο $_{14}Si$, αν και έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους δεν ευνοείται στον σχηματισμό πυριτικών αλυσίδων. Κατά τον σχηματισμό του δεσμού Si – Si εκλύεται περίπου η μισή ενέργεια (42Kcal/mole) από αυτήν που εκλύεται κατά τον σχηματισμό των δεσμών Si – H (76Kcal/mole) ή Si – O (88Kcal/mole) (πίνακας 1), πράγμα που ευνοεί τη δημιουργία των δεσμών του πυριτίου με οξυγόνο ή υδρογόνο, παρά αυτόν του πυριτίου – πυριτίου. Επίσης το μεγάλο μέγεθος των ατόμων του Si, εμποδίζει την αλληλεπίδραση τροχιακών προς δημιουργία π δεσμών (λόγω της απόστασης των 3p τροχιακών μεταξύ 2 ατόμων πυριτίου υπάρχει αδυναμία ικανοποιητικής πλευρικής κάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών), με αποτέλεσμα το Si να μη σχηματίζει διπλούς ή τριπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του.

Δεσμός	C-C	C-H	C-O	C-N	Si-Si	Si-H	Si-O	C=C	C≡C
Kcal/mol	83	99	83	70	42	76	88	145	198

Πίνακας 1. Παραδείγματα ενέργειας δεσμών ατόμων άνθρακα και πυριτίου.

Ως παράδειγμα θα αναφέρουμε ότι, η μεγάλη αφθονία των υδρογονανθράκων που σχηματίστηκαν εδώ και εκατομμύρια χρόνια δε θα μπορούσαν να δημιουργηθούν με δομικό λίθο το πυρίτιο, διότι θα ήταν ασταθή μόρια ακόμη και σε υδατικό περιβάλλον. Ας εξετάσουμε την περίπτωση του απλούστερου αναλόγου του μεθανίου CH_4, δηλαδή το σιλάνιο SiH_4 (silane). Το σιλάνιο αντιδρά με το νερό εκρηκτικά δίνοντας υδρογόνο, σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:

$$SiH_4 + 2\,H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\,H_2 \qquad \Delta G_{25\,^oC} = -440\;kJ/mol < 0$$

Αυτό φαίνεται και από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που είναι αρνητική, που σημαίνει ότι η αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα σε θερμοκρασία 25 ^oC, και μάλιστα εμφανίζει μεγάλη τιμή, που υποδηλώνει έντονη χημική αντίδραση.

Αντίθετα το μεθάνιο είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό. Η αντίδραση διάλυσής του στο νερό δίνει ιόντα CH_3^- και ιόντα οξωνίου H_3O^+ και περιγράφεται από την εξίσωση:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CH_3^- + H_3O^+ \qquad k_a \sim 10^{-50}$$

όπου k_a είναι η σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του μεθανίου. Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας είναι πάρα πολύ μικρή, που σημαίνει ότι η αντίδραση είναι μετατοπισμένη σχεδόν πλήρως προς τ' αριστερά, δείχνοντας τη χημική αδράνεια του μεθανίου στο νερό. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί και από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η οποία δίνεται από τη σχέση $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_a$. Αντικαθιστώντας τις τιμές της παγκόσμιας σταθεράς των ιδανικών αερίων [R = 8,314 J / (mol · K)], τη θερμοκρασία T = 298 K (25 ^oC) και τη σταθερά ιοντισμού k_a, προκύπτει:

$$\Delta G_{25\,^oC} = -R \cdot T \cdot lnk_a = -8{,}314\frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298\;K \cdot ln10^{-50} \approx +285\;kJ/mol$$

όπου παρατηρούμε ότι σε θερμοκρασία 25 ^oC μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι θετική, απαγορεύοντας την αυθόρμητη διάσταση του μεθανίου στο νερό.

Ακόμη και η βιομηχανική παραγωγή του υδραερίου (CO και H_2) μέσω αντίδρασης μεθανίου με νερό, σε θερμοκρασία 25 ^oC δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα, αλλά απαιτούνται πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (700 – 1000 ^oC) και πιέσεις (3 - 25 atm), όπως φαίνεται και από τη θετική τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε θερμοκρασία δωματίου της επόμενης θερμοχημικής εξίσωσης:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta G_{25\,^oC} = +140\frac{kJ}{mol} > 0$$

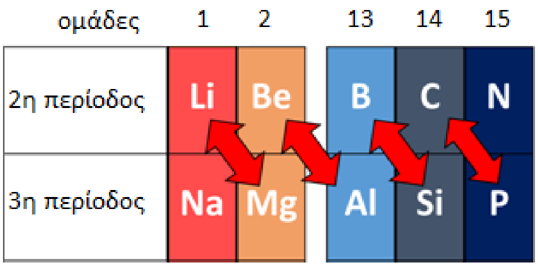
Η αιτία της μεγάλης δραστικότητας που εμφανίζει το σιλάνιο με το νερό οφείλεται στο ότι οι ενώσεις του πυριτίου με το υδρογόνο εμφανίζουν ιδιότητες υδριδίων. Σύμφωνα με την κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling το πυρίτιο έχει τιμή Si = 1,90 και το υδρογόνο H = 2,20, που σημαίνει ότι το υδρογόνο είναι ηλεκτραρνητικότερο του πυριτίου. Άρα στο δεσμό Si – H το πυρίτιο εμφανίζει θετικό φορτίο δ+ και το υδρογόνο αρνητικό δ- ($Si^{\delta+}$ – $H^{\delta-}$), εμφανίζοντας συμπεριφορά υδριδίου. Έτσι αν βρεθεί στο νερό δίνει ανιόντα H^-, όπου με τα κατιόντα H^+ του νερού (H^+ – OH^-) σχηματίζεται μοριακό υδρογόνο H_2, όπως ενδεικτικά φαίνεται στην επόμενη χημική εξίσωση:

$$Si^{\delta+} - \boxed{H^{\delta-} \;+\; H^{\delta+}} - O^{2\delta-} - H^{\delta+} \rightarrow H_2 + \ldots\ldots..$$

Αντίθετα, η ηλεκτραρνητικότητα Pauling του άνθρακα είναι C =2,55 και άρα είναι ηλεκτραρνητικότερος από το υδρογόνο (H = 2,20). Η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ C και H είναι παραπλήσια με αυτή των Si και H, αλλά οι δύο αυτοί δεσμοί εμφανίζουν αντίστροφη πολικότητα. Τώρα ο δεσμός άνθρακα - υδρογόνου έχει τη μορφή $C^{\delta-}$ – $H^{\delta+}$, όπου δεν εμφανίζει συμπεριφορά υδριδίου και ταυτόχρονα είναι πιο ισχυρός από αυτόν του Si – H (πίνακας 1), γιατί ο άνθρακας έχει μικρότερη ατομική ακτίνα απ’ το πυρίτιο και έλκει ισχυρότερα το άτομο του υδρογόνου.

Β. Θα μπορούσε ο φώσφορος να αντικαταστήσει τον άνθρακα λόγω της διαγώνιας σχέσης τους στον περιοδικό πίνακα;

Στοιχεία της 2ης κυρίως περιόδου του περιοδικού πίνακα εμφανίζουν διαγώνια συσχέτιση με τα εκ δεξιών τους στοιχεία της 3ης περιόδου, η οποία αφορά ομοιότητες στη φυσική και χημική συμπεριφορά τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το Li με το Mg, το Be με το Al, το B με το Si και ο C με τον P (εικ. 53).



Εικ. 53. Διαγώνια σχέση στοιχείων της 2ης και 3ης περιόδου του περιοδικού πίνακα.

Η χημική συμπεριφορά των στοιχείων καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τα ηλεκτρόνια σθένους και την ατομική τους ακτίνα. Η ατομική ακτίνα κατά μήκος μιας περιόδου ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ σε μια ομάδα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω. Το $_3$Li για παράδειγμα έχει 1 ηλεκτρόνιο σθένους και συνολικά 3 ηλεκτρόνια κατανεμημένα σε 2 στιβάδες, εμφανίζοντας ατομική ακτίνα 1,67 Å. Το $_{12}$Mg έχει δύο ηλεκτρόνια σθένους και τα ηλεκτρόνιά του είναι κατανεμημένα σε 3 στιβάδες. Αν και έχει μια στιβάδα παραπάνω από το λίθιο εμφανίζει τιμή ατομικής ακτίνας 1,45 Å, παραπλήσια με του λιθίου. Το φορτίο του πυρήνα που ΄βλέπει΄ το 2s εξωτερικό ηλεκτρόνιο του λιθίου δεν είναι αυτό των τριών πρωτονίων αλλά μειωμένο λόγω των απώσεων των εσωτερικών 1s ηλεκτρονίων. Αυτό ισούται με το δραστικό πυρηνικό φορτίο όπου για το λίθιο, σύμφωνα με τους κανόνες Slater, είναι Z_{eff} = 1,3 (Li: $1s^2$ $2s^1$ και $Z_{eff} = 3 – 2 \cdot 0,85 = 1,3$) και σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο σθένους 2s αισθάνεται την έλξη ενός πυρήνα θετικού φορτίου που αντιστοιχεί σε 1,3 πρωτόνια. Το δραστικό πυρηνικό φορτίο του μαγνησίου είναι διπλάσιο περίπου από του λιθίου, δηλ. Z_{eff} = 2,85 (Mg: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ και $Z_{eff} = 12 –1 \cdot 0,35 – 8 \cdot 0,85 – 2 \cdot 1= 2,85$), με αποτέλεσμα η ισχυρότερη έλξη που δέχονται τα ηλεκτρόνια σθένους του μαγνησίου να επιφέρει μείωση του όγκου του ατόμου προσεγγίζοντας τις ατομικές διαστάσεις του λιθίου. Γι΄ αυτό η χημική συμπεριφορά του λιθίου εμφανίζει περισσότερες ομοιότητες με το μαγνήσιο της διπλανής ομάδας IIA των αλκαλικών γαιών παρά με των υπολοίπων αλκαλίων της ομάδας IA του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκει.

Αυτό παρατηρείται και στα επόμενα διαγώνια στοιχεία των δύο περιόδων, δηλ. στα ζεύγη Be-Al, B-Si και λιγότερο έντονα στο C-P. Ο φώσφορος έχει ατομική ακτίνα (0,98 Å), σχετικά παραπλήσια με του άνθρακα (0,67 Å) και εμφανίζει παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα, δηλ. τάση έλξης του δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων όταν συμμετέχουν σε ομοιοπολικό δεσμό, με τιμές στην κλίμακα Pauling 2,55 για τον άνθρακα και 2,19 για τον φώσφορο. Ο φώσφορος, όπως ο άνθρακας, σταθεροποιείται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές, μπορεί να σχηματίσει ισχυρούς διπλούς και τριπλούς δεσμούς μέσω της συμμετοχής των ατομικών τροχιακών του σε π και σ διασυνδέσεις μοριακών τροχιακών και δίνει πληθώρα ετεροκυκλικών ενώσεων. Όμως αν και είναι απαραίτητος για το σχηματισμό των μορίων της ζωής (DNA, RNA, τριφωσφορικής αδενοσίνης ATP, φωσφολιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης, κ.λπ.), δε σχηματίζει αμιγείς φωσφορικές αλυσίδες παρά μόνο συμμετέχει σε δομές μακρομορίων με δομικό στοιχείο τον άνθρακα.

C. Ποιο θα ήταν το ανάλογο χημικό στοιχείο του άνθρακα σε 2 διαστάσεις;

Σε έναν δισδιάστατο κόσμο τα ατομικά τροχιακά θα ήταν όλα επίπεδα, με το s τροχιακό να έχει τη μορφή κυκλικού δίσκου, τα p τροχιακά θα ήταν μόνο δύο (ελλείψει του άξονα z), τα p_x και p_y, κάθετα μεταξύ τους και ιδίου σχήματος (πατημένο οχτάρι) και ομοίως δύο θα ήταν και τα d τροχιακά (πιθανόν τα d_{xy} και $d_{x^2-y^2}$). Αν το ηλεκτρόνιο είχε ξανά σπιν 1/2, σε κάθε τροχιακό θα μπορούσαν να βρεθούν μέχρι δύο ηλεκτρόνια ($2 \cdot s + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$) με αντίθετο σπιν (↑↓). Έτσι το τροχιακό s θα δεχόταν μέχρι δύο ηλεκτρόνια, τα p τροχιακά μέχρι 4 (2 ηλεκτρόνια το p_x και 2 το p_y) και τα d τροχιακά ομοίως συνολικά 4 (2 ηλεκτρόνια το d_{xy} και 2 το $d_{x^2-y^2}$).

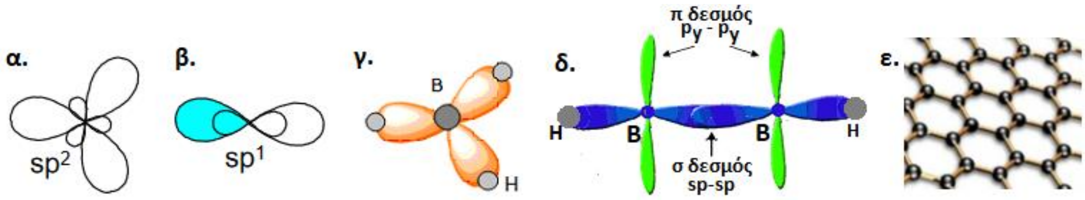
Η $1^η$ στιβάδα (K) που περιέχει μόνο το ατομικό τροχιακό 1s θα δεχόταν μέχρι 2 ηλεκτρόνια και έτσι η $1^η$ περίοδος του περιοδικού πίνακα των 2 διαστάσεων θα αποτελούνταν από δύο στοιχεία με ηλεκτρονιακή δομή $1s^1$ και $1s^2$ και ατομικούς αριθμούς 1 και 2 αντίστοιχα. Αυτά τα χημικά στοιχεία θα ήταν το υδρογόνο $_1H$ και το ήλιο $_2He$ (εικ. 54), με το υδρογόνο να εμφανίζει παρόμοια χημική συμπεριφορά με αυτή που εμφανίζει στον τρισδιάστατο κόσμο, ενώ το ήλιο να έχει συμπεριφορά αδρανούς στοιχείου λόγω συμπληρωμένης 1s στιβάδας.

Η $2^η$ στιβάδα (L), με τα ατομικά τροχιακά 2s, $2p_x$ και $2p_y$ θα δέχεται μέχρι 6 ηλεκτρόνια και θα αποτελείται από 6 χημικά στοιχεία. Αυτά θα είναι τα χημικά στοιχεία του τρισδιάστατου περιοδικού πίνακα με ατομικούς αριθμούς από 3 έως 8 και συγκεκριμένα τα άτομα λίθιο $_3Li$, βηρύλλιο $_4Be$, βόριο $_5B$, άνθρακας $_6C$, άζωτο $_7N$ και οξυγόνο $_8O$. Πιθανότατα το λίθιο με ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^1$, έχοντας ημισυμπληρωμένο το s τροχιακό να εμφανίζει συμπεριφορά αλκαλίου, ενώ το βηρύλλιο με ηλεκτρονιακή δομή $1s^2$ $2s^2$ να επιδεικνύει συμπεριφορά αλκαλικής γαίας, δηλ. συμπεριφορές αντίστοιχες με αυτές του τρισδιάστατου κόσμου.

$_{1}$H $1s^1$									$_{2}$He $1s^2$
$_{3}$Li [ ]$2s^1$	$_{4}$Be [ ]$2s^2$					$_{5}$B [ ]$2s^2$ $2p^1$	$_{6}$C [ ]$2s^2$ $2p^2$	$_{7}$N [ ]$2s^2$ $2p^3$	$_{8}$O [ ]$2s^2$ $2p^4$
$_{9}$F [ ]$3s^1$	$_{10}$Ne [ ]$3s^2$					$_{11}$Na [ ]$3s^2$ $3p^1$	$_{12}$Mg [ ]$3s^2$ $3p^2$	$_{13}$Al [ ]$3s^2$ $3p^3$	$_{14}$Si [ ]$3s^2$ $3p^4$
$_{15}$P [ ]$4s^1$	$_{16}$S [ ]$4s^2$	$_{17}$Cl [ ]$3d^2$ $4s^1$	$_{18}$Ar [ ]$3d^2$ $4s^2$	$_{19}$K [ ]$3d^4$ $4s^1$	$_{20}$Ca [ ]$3d^4$ $4s^2$	$_{21}$Se [ ]$4s^2$ $3d^4$ $4p^1$	$_{22}$Ti [ ]$4s^2$ $3d^4$ $4p^2$	$_{23}$V [ ]$4s^2$ $3d^4$ $4p^3$	$_{24}$Cr [ ]$4s^2$ $3d^4$ $4p^4$

Εικ. 54. Περιοδικός πίνακας των χημικών στοιχείων ενός υποθετικού δισδιάστατου κόσμου, ο οποίος θα αποτελούνταν από 10 ομάδες (παρουσιάζονται οι τέσσερεις πρώτες περίοδοι).

Το άτομο που θα αντικαθιστά τον άνθρακα, εφόσον τα τροχιακά της 2ης στιβάδας είναι τρία, πρέπει να εμφανίζεται τρισθενές και να έχει τρία μονήρη ηλεκτρόνια στη 2η στιβάδα. Δηλαδή θα αποτελείται από 2 ηλεκτρόνια στην πρώτη στιβάδα και 3 στη δεύτερη, οπότε ο ατομικός του αριθμός θα είναι Z=5, και υποψήφιο άτομο για να παίξει το ρόλο του άνθρακα στον κόσμο των δύο διαστάσεων θα είναι το βόριο $_{5}B$ με δομή $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$. Το άτομο του βορίου για να αποκτήσει 3 μονήρη ηλεκτρόνια θα διεγειρόταν ανυψώνοντας το ένα ηλεκτρόνιο του 2s ατομικού τροχιακού στο κενό $2p_y$, αποκτώντας δομή $1s^2$ $2s^1$ $2p_x^1$ $2p_y^1$, και στη συνέχεια θα είχε τη δυνατότητα δημιουργίας δύο ειδών υβριδισμού. Ο ένας θα ήταν ο υβριδισμός sp^2 που θα προέκυπτε από τη συμμετοχή και των τριών τροχιακών 2s, $2p_x$ και $2p_y$, δίνοντας τρία υβριδισμένα τροχιακά σε επίπεδη τριγωνική διάταξη και γωνία μεταξύ τους 120^o (εικ. 55-α). Έτσι το βόριο θα μπορούσε να σχηματίσει 3 απλούς δεσμούς (σ δεσμούς) με άλλα άτομα, όπως επί παραδείγματι το βοράνιο BH_3 (εικ. 55-γ), αντίστοιχο μόριο του μεθανίου (CH_4) στις δύο διαστάσεις. Ο άλλος υβριδισμός θα είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των δύο ατομικών τροχιακών 2s και $2p_x$ δίνοντας δύο sp υβριδικά τροχιακά σε γραμμική διάταξη (εικ. 55-β), ενώ το τροχιακό $2p_y$ θα παραμένει ανυβριδοποίητο και κάθετο στο κέντρο του άξονα σύνδεσης των δύο sp τροχιακών. Αυτό το είδος υβριδισμού παρέχει την ευελιξία δημιουργίας διπλού δεσμού, όπου δύο άτομα βορίου θα μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους με έναν σ δεσμό (ομοαξονική επικάλυψη μεταξύ των υβριδικών τροχιακών sp – sp) και έναν π δεσμό (παράλληλη επικάλυψη μεταξύ των τροχιακών $2p_y$ – $2p_y$), δημιουργώντας το αντίστοιχο μόριο του ακετυλενίου στις δύο διαστάσεις με μοριακό τύπο B_2H_2 (εικ. 55-δ). Βέβαια ο τριπλός δεσμός στις δύο διαστάσεις θα είναι ανέφικτος, μια και η βασική προϋπόθεση για την ύπαρξή του είναι η τρισδιάστατη γεωμετρία. Επομένως, στον κόσμο των δύο διαστάσεων το στοιχείο της ζωής θα ήταν το βόριο, ενώ το ανάλογο του διαμαντιού θα ήταν ένας επίπεδος κρύσταλλος ατόμων βορίου συνδεδεμένα μεταξύ τους με τρεις απλούς δεσμούς (εικ. 55-ε), το οποίο θα μοιάζει με το γραφένιο του δικού μας κόσμου χωρίς όμως την εμφάνιση διπλών δεσμών.



Εικ. 55. Επίπεδοι υβριδισμοί s-p και δομές υποθετικών μορίων δισδιάστατου κόσμου: α) sp^2 υβριδισμός όπου τα τρία υβριδισμένα τροχιακά σχηματίζουν γωνίες 120^o, β) sp υβριδισμός όπου τα δύο υβριδισμένα τροχιακά έχουν γραμμική διάταξη, γ) μόριο BH_3 (αντίστοιχο μεθανίου CH_4) με απλούς δεσμούς σ-σ, δ) μόριο B_2H_2 με ένα διπλό δεσμό (έναν σ και έναν π) μεταξύ των βορίων (αντίστοιχο ακετυλενίου C_2H_2), ε) το διαμάντι θα μοιάζει με το γραφένιο, με τη διαφορά ότι θα αποτελείται από άτομα βορίου συνδεδεμένα με απλούς δεσμούς.

Στις δύο διαστάσεις το άτομο του άνθρακα $_6C$ θα έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$ (σύμφωνα με τον κανόνα του Hund), υπολειπόμενο κατά 2 ηλεκτρόνια για να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου και έτσι θα εμφανίζει συμπεριφορά παρόμοια με του αέριου οξυγόνου του δικού μας κόσμου (ή και του αζώτου), και πιθανότατα, αν ζούσαμε σε κόσμο δύο διαστάσεων, θα αναπνέαμε άνθρακα ως συστατικό της ατμόσφαιρας. Το άζωτο στις δύο διαστάσεις με δομή $_7N$: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1$ θα υπολειπόταν κατά ένα ηλεκτρόνιο για να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου και θα είχε τη συμπεριφορά αλογόνου και συγκεκριμένα του πιο οξειδωτικού χημικού στοιχείου του φθορίου. Το δε οξυγόνο $_8O$, ως τελευταίο χημικό στοιχείο της δεύτερης περιόδου του περιοδικού πίνακα του δισδιάστατου κόσμου, θα έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2$, και με στιβάδες πλήρως κατειλημμένες θα συμπεριφέρεται ως αδρανές στοιχείο.

Συνεχίζοντας τη δόμηση του περιοδικού πίνακα του δισδιάστατου κόσμου θα καταλήγαμε στη μορφή που παρουσιάζεται στην εικόνα 54. Η $3^η$ περίοδος (στοιχεία με ηλεκτρόνια στη στιβάδα M), με τα ατομικά τροχιακά 3s, $3p_x$ και $3p_y$ θα δεχόταν μέχρι 6 ηλεκτρόνια και θα αποτελούνταν από 6 χημικά στοιχεία, ενώ $4^η$ περίοδος (στοιχεία με ηλεκτρόνια στη στιβάδα N) με τα ατομικά τροχιακά 4s, $4p_x$, $4p_y$, d_{xy} και

$d_{x^2-y^2}$ θα δεχόταν μέχρι 10 ηλεκτρόνια και θα αποτελούνταν από 10 χημικά στοιχεία (ο περιοδικός πίνακας θα περιείχε 10 ομάδες και όχι 18 όπως αυτός του δικού μας κόσμου), εμφανιζόμενα σε αυτή την περίοδο και τα τέσσερα πρώτα στοιχεία μετάπτωσης του δισδιάστατου κόσμου, που θα είναι το χλώριο $_{17}Cl$, αργό $_{18}Ar$, κάλιο $_{19}K$ και ασβέστιο $_{20}Ca$. Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι το χρώμιο θα εμφανιζόταν ως αδρανές στοιχείο [$_{24}Cr$: [ ] $4s^2$ $3d^4$ $4p^4$], σε αντίθεση με τον τρισδιάστατο κόσμο μας όπου είναι εφικτή η αντίδραση οξείδωσης:

$$x\,Cr + y\,O \rightarrow Cr_xO_y$$

Σε δύο διαστάσεις η αντίδραση δε θα πραγματοποιούνταν γιατί και το χρώμιο και το οξυγόνο θα ήταν αδρανή στοιχεία. Μερικές παρατηρήσεις ακόμη είναι ότι το μαγειρικό αλάτι, αντίστοιχο του χλωριούχου νατρίου NaCl, θα ήταν το αργιλιούχο φθόριο FAl, μια και το φθόριο $_9F$ θα είχε ηλεκτρονιακή δομή $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^2$ $2p_y^2$ $3s^1$ και συμπεριφορά αλκαλίου, ενώ το αργίλιο $_{13}Al$ με ηλεκτρονιακή δομή $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^2$ $2p_y^2$ $3s^2$ $3p_x^2$ $3p_y^1$ συμπεριφορά αλογόνου. Το δεύτερο χημικό στοιχείο στην ομάδα του βορίου είναι το νάτριο Na, και εφόσον το βόριο θα είχε τις ιδιότητες του άνθρακα, το νάτριο θα προσομοιάζει το πυρίτιο Si του δικού μας κόσμου, ώστε τα φωτοβολταϊκά στις δύο διαστάσεις θα ήταν κατασκευασμένα από νάτριο και όχι από πυρίτιο. Τέλος, το κάλιο $_{19}K$ ([ ] $3d^4$ $4s^1$) στις δύο διαστάσεις θα ήταν ανάλογο του χαλκού $_{29}Cu$ ([ ] $3d^{10}$ $4s^1$) του δικού μας κόσμου, και επομένως, τα καλώδια μεταφοράς του ηλεκτρικού ρεύματος στον κόσμο των δύο διαστάσεων θα χρησιμοποιούσαν ως αγώγιμο υλικό το κάλιο.

D. Πως θα συμπεριφερόταν ο άνθρακας σε έναν κόσμο όπου το σπιν του ηλεκτρονίου δε θα ήταν 1/2;

Ο κβαντικός αριθμός του σπιν του ηλεκτρονίου δεν καθορίζει την ενέργειά του, δηλ. τη μορφή των ατομικών τροχιακών, αλλά ελέγχει σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μπορούν να συνυπάρξουν στην ίδια ενεργειακή στάθμη.

Ας υποθέσουμε ότι ο κβαντικός αριθμός του σπιν του ηλεκτρονίου ήταν s = 3/2. Τότε σε κάθε ατομικό τροχιακό θα μπορούσαν να τοποθετηθούν μέχρι 4 ηλεκτρόνια ($2 \cdot s + 1 = 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$). Έτσι το άτομο του άνθρακα θα είχε δομή $_6C$: $1s^4$ $2s^2$ και έχοντας ημισυμπληρωμένο το 2s τροχιακό (και εντελώς κενά τα τρία 2p τροχιακά που για να συμπληρωθούν θα χρειαζόταν: 3 τροχιακά · 4 e/τροχιακό = 12 ηλεκτρόνια) θα υπολείπονταν κατά δύο ηλεκτρόνια για να αποκτήσει δομή αδρανούς στοιχείου. Αποβάλλοντας τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας θα εμφανιζόταν σαν δισθενές μεταλλικό κατιόν C^{2+}. Σε αυτόν τον κόσμο τα δύο πρώτα αδρανή στοιχεία με συμπληρωμένες τις ηλεκτρονικές τους στιβάδες θα ήταν το βηρύλλιο $_{4}Be$: $1s^4$ και το ασβέστιο $_{20}Ca$: $1s^4$ $2s^4$ $2p_x^4$ $2p_y^4$ $2p_z^4$. Επομένως, το ιόν C^{2+} θα αποκτούσε τη δομή του πρώτου αδρανούς στοιχείου $_{4}Be$, σχηματίζοντας ετεροπολικές ενώσεις ως κατιόν.

Αν ο κβαντικός αριθμός του σπιν του ηλεκτρονίου ήταν s = 5/2 το κάθε ατομικό τροχιακό θα μπορούσε να δεχθεί μέχρι 6 ηλεκτρόνια $(2 \cdot s + 1 = 2 \cdot \frac{5}{2} + 1 = 6)$. Τότε το άτομο του άνθρακα θα είχε δομή $_{6}C$: $1s^6$ και έχοντας συμπληρωμένη την εξωτερική στιβάδα θα εμφανιζόταν αδρανές, ενώ το δεύτερο αδρανές στοιχείο θα ήταν ο ψευδάργυρος $_{30}Zn$: $1s^6$ $2s^6$ $2p_x^6$ $2p_y^6$ $2p_z^6$.

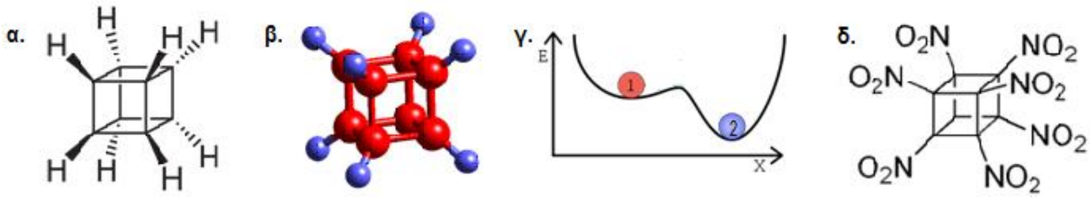
Στην περίπτωση που το σπιν ήταν s = 7/2, σε κάθε ατομικό τροχιακό θα είχαν τη δυνατότητα να παρευρεθούν μέχρι 8 ηλεκτρόνια $(2 \cdot s + 1 = 2 \cdot \frac{7}{2} + 1 = 8)$. Το άτομο του άνθρακα θα είχε δομή $_{6}C$: $1s^6$ και υπολειπόμενο κατά δύο ηλεκτρόνια για να συμπληρωθεί το 1s τροχιακό και να αποκτήσει δομή αδρανούς στοιχείου, θα επιδίωκε την πρόσληψη αυτών μετασχηματιζόμενο σε ανιόν C^{2-}. Τα δύο πρώτα αδρανή στοιχεία σε αυτή την περίπτωση θα ήταν το οξυγόνο $_{8}O$: $1s^8$ και το ζιρκόνιο $_{40}Zr$: $1s^8$ $2s^8$ $2p_x^8$ $2p_y^8$ $2p_z^8$. Άρα, το ιόν C^{2-} θα αποκτούσε τη δομή του πρώτου αδρανούς στοιχείου $_{8}O$, και θα σχημάτιζε αντίστοιχες ετεροπολικές ενώσεις ως ανιόν.

Τέλος, αν το σπιν του ηλεκτρονίου έπαιρνε μόνο ακέραιες τιμές, s = 0, 1, 2, …, δηλ. το ηλεκτρόνιο δε συμπεριφερόταν ως φερμιόνιο αλλά σαν μποζόνιο, τότε, επειδή δε θα ίσχυε ο κανόνας πλήρωσης των ηλεκρονιακών στιβάδων και σε κάθε ενεργειακή στάθμη θα μπορούσε να συνυπάρξει απεριόριστος αριθμός ηλεκρονίων, η ηλεκτρονιακή απεικόνιση του ατόμου του άνθρακα θα ήταν $1s^6$ και η χημική δραστικότητά του άνθρακα μάλλον θα ήταν χαοτική.

3.5 Μοριακοί άνθρακες

Ο άνθρακας έχει τη δυνατότητα να συνδεθεί με άλλα άτομα άνθρακα δημιουργώντας τρισδιάστατες, δισδιάστατες ή ακόμη και μονοδιάστατες μοριακές δομές. Αυτά τα μόρια είναι αμιγή ή μικτά συμπλέγματα άνθρακα, όπου στη δεύτερη περίπτωση τα άτομα άνθρακα αποτελούν το βασικό σκελετό των διατάξεων και περιφερειακά συνδέονται άλλα άτομα (κυρίως υδρογόνα) ή ομάδες ατόμων, με τα περισσότερα από αυτά τα συμπλέγματα να εμφανίζουν πολυεδρική δομή και ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

Το κυβάνιο C_8H_8 (cubane) είναι μία τέτοια συνθετική στερεή κρυσταλλική ουσία που αποτελείται από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με απλούς δεσμούς, διατεταγμένα σε κυβικό σκελετό. Έτσι το κάθε μόριο περιέχει οκτώ άτομα άνθρακα τοποθετημένα στις γωνίες ενός κύβου, όπου κάθε άνθρακας είναι συνδεδεμένος με ένα υδρογόνο (εικ. 56-α,β). Μέχρι το 1964, όπου και παρασκευάσθηκε για πρώτη φορά (Eaton P. και Cole T.), θεωρούνταν ότι δεν μπορεί να υπάρξει τέτοιου είδους κυβική δομή, αφού ο υβριδισμός sp^3 των ανθράκων των κορυφών επιτάσσει γωνίες δεσμών $109{,}5^o$ μεταξύ των γειτονικών ανθράκων και όχι 90^o όπως επιβάλλει η κυβική διάταξη. Κατά το σχηματισμό όμως της κυβικής δομής το σύστημα μεταπίπτει σε ενδιάμεση σταθερή κατάσταση (metastable state), και όχι στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας, όπου λόγω κινητικού κριτηρίου (E_a) παραμένει σταθερό (εικ. 56-γ).



Εικ. 56. α) Στερεοχημική αναπαράσταση της κυβικής δομής του υδρογονάνθρακα κυβάνιο (C_8H_8), β) το κυβάνιο με προσομοίωση σφαιριδίων, γ) το C_8H_8 εμφανίζεται σταθερό διότι βρίσκεται στην ενδιάμεση μετασταθερή ενεργειακή κατάσταση 1 και για να αποσυντεθεί, οδηγούμενο στην ελάχιστη ενέργεια (κατάσταση 2), πρέπει να ξεπεράσει υφιστάμενο ενεργειακό φράγμα, δ) εκρηκτικό οκτανιτροκυβάνιο.

Εάν τα υδρογόνα των κορυφών αντικατασταθούν με νιτροομάδες ($-NO_2$) προκύπτει ένα ισχυρό στερεό εκρηκτικό, το οκτανιτροκυβάνιο $C_8(NO_2)_8$ (ONC-Octanitrocubane) (εικ. 56-δ). Είναι 2,38 φορές ισχυρότερο από το TNT, εμφανίζεται σαν το ταχύτερο εκρηκτικό (ταχύτητα εκτόξευσης 10 Km/s), καθίσταται σχετικά αόρατο, αφού δεν εκλύει υδρατμούς, και είναι μη τοξικό, όπως και τα προϊόντα της έκρηξής του N_2 και CO_2. Η αντίδραση διάσπασης του οκτανιτροκυβανίου είναι η επόμενη:

$$C_8(NO_2)_8 \rightarrow 8\, CO_2 + 4\, N_2$$

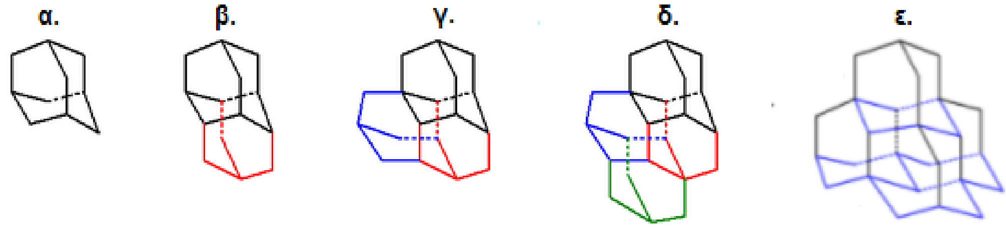
Αν και είναι ισχυρό εκρηκτικό για πρακτικούς λόγους δε χρησιμοποιείται, διότι η σύνθεσή του είναι δύσκολη και χρονοβόρα και οδηγεί σε παρασκευή μικρών ποσοτήτων.

Το αδαμαντάνιο $C_{10}H_{16}$ (adamantane) είναι μία άλλη κρυσταλλική μοριακή δομή άνθρακα. Είναι το απλούστερο διαμαντοειδές με μέγεθος μορίου και σχηματίζεται από τη σύνδεση δακτυλίων κυκλοεξανίου (εικ. 57-α,β). Τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με υβριδισμό sp^3 και διάταξη που μοιάζει με του διαμαντιού, ώστε εμφανίζεται σκληρό και άκαμπτο, επιδεικνύοντας συμπεριφορά αδαμάντινη, εξ ου και το όνομά του. Σε επίπεδο όμως μακροσκοπικών κρυστάλλων τα μόρια αδαμαντάνιου συνδέονται με τα διπλανά τους μόρια με ασθενείς δεσμούς Van der Waals και όχι με ομοιοπολικούς δεσμούς ώστε να σχηματίζουν το συνεχές δικτυωτό πλέγμα του διαμαντιού, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μαλακό. Το καθαρό αδαμαντάνιο είναι άχρωμο αλλά συνήθως λόγω προσμίξεων εμφανίζει λευκή απόχρωση (εικ. 57-γ).

Εικ. 57. α) Στερεοχημική αναπαράσταση του υδρογονάνθρακα αδαμαντάνιο ($C_{10}H_{16}$), β) αδαμαντάνιο χρησιμοποιώντας μοντέλο σφαιριδίων, γ) κρυσταλλικό αδαμαντάνιο.

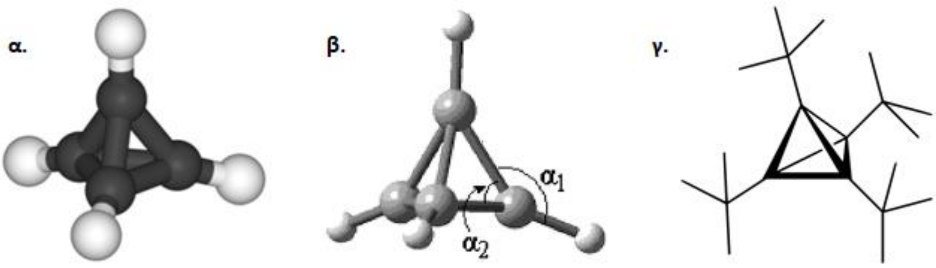
Εμφανίζει υψηλό σημείο τήξης (270 ^oC), πολύ μεγαλύτερο από υδρογονάνθρακες με αντίστοιχο μοριακό βάρος (π.χ. δεκάνιο $C_{10}H_{22}$ με σημείο τήξης -28 ^oC). Το αδαμαντάνιο αποτελεί φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου σε ποσότητες 0,0001% έως 0,03% που δεν επαρκούν για εμπορική χρήση. Σήμερα όμως παρασκευάζεται συνθετικά χρησιμοποιώντας φθηνές και ικανοποιητικής απόδοσης μεθόδους. Το αδαμαντάνιο χρησιμοποιείται σε φάρμακα, πολυμερή και λιπαντικά.

Υπάρχουν όμως και άλλες διατάξεις διαμαντοειδών που προκύπτουν ή από παραλλαγή του κλωβού του αδαμαντανίου ή από τη σύνδεση περισσότερων αδαμαντανίων (εικ. 58). Αυτές οι δομές ονομάζονται διαμαντοειδή (diamondoid), αποτελούν συστατικά του αργού πετρελαίου και εμφανίζουν παρεμφερείς ιδιότητες με το αδαμαντάνιο. Η τεχνολογία παραγωγής τους με τεχνητές μεθόδους είναι υπό εξέλιξη και λόγω των ιδιοτήτων που εμφανίζουν, όπως μεγάλη αντοχή, παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες με τους νανοσωλήνες άνθρακα και ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες, υπόσχονται εξελίξεις σε διάφορους τομείς της νανοτεχνολογίας.



Εικ. 58. Διαμαντοειδείς μοριακές δομές άνθρακα: α) αδαμαντάνιο, β) διαμαντάνιο (diamantane), γ) τριαδαμαντάνιο (triamantane), δ) ισο-τετραδαμαντάνιο (isotetramantane), ε) ισομερές πενταδαμαντάνιο (pentamantane).

Σε αυτό το σημείο θα αναφέρουμε και τη μικρότερη θεωρητικά κρυσταλλική δομή άνθρακα με sp^3 υβριδισμό, η οποία είναι το τετραεδράνιο (tetrahedrane) με μοριακό τύπο C_4H_4 (εικ. 59-α). Εμφανίζει τέσσερις έδρες όπου τα άτομα άνθρακα των κορυφών σχηματίζουν υβριδισμό sp^3, αλλά λόγω της γεωμετρίας του μορίου η γωνία σύνδεσης C – C – C μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι 60^o και η γωνία C – C – H του άνθρακα μιας κορυφής με τα διπλανά άτομα του άνθρακα και του υδρογόνου είναι $144,7^o$ (εικ. 59-β), αποκλίνοντας σημαντικά από τη φυσιολογική γωνία των $109,5^o$ του υβριδισμού sp^3, ώστε το μόριο να εμφανίζει μεγάλη γωνιακή τάση.

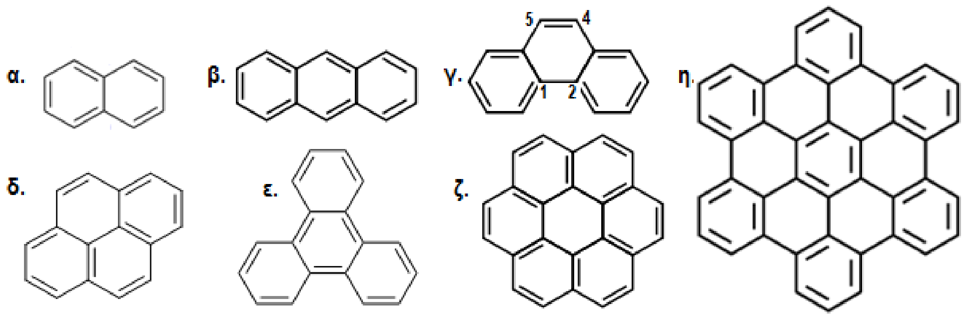


Εικ. 59. α) Στερεοχημική αναπαράσταση με προσομοίωση σφαιριδίων της τετραεδρικής δομής του υδρογονάνθρακα τετραεδράνιο (C_4H_4), β) ο υβριδισμός sp^3 εμφανίζει μεγάλη γωνιακή παραμόρφωση (γωνίες: α_1 = $144,7^o$ και α_2 = 60^o) με αποτέλεσμα το μόριο να μην υφίσταται, γ) η υποκατάσταση των υδρογόνων με ογκώδη μόρια σταθεροποιεί τη διάταξη δίνοντας υπαρκτά μόρια όπως το τετραεδράνιο με 4 τριτοταγή βουτύλια.

Το αποτέλεσμα είναι η ακραία γωνιακή παραμόρφωση να μην επιτρέπει στο μόριο να σχηματιστεί φυσιολογικά, γι’ αυτό και δεν έχει παρατηρηθεί πειραματικά. Εντούτοις, αν και το τετραεδράνιο παραμένει ένα θεωρητικό μόριο, κάποια παράγωγά του, όπου έχει γίνει υποκατάσταση των υδρογόνων με μεγάλα μόρια, εμφανίζονται σταθερά.

Ένα τέτοιο παράγωγο είναι το τετρα(τριτοταγές-βούτυλο)τετραεδράνιο το οποίο προκύπτει με υποκατάσταση των υδρογόνων του τετραεδρανίου με τέσσερα τριτοταγή βουτύλια [$(CH_3)_3C$ –] (εικ. 59-γ). Αυτή η μοριακή διάταξη είναι σταθερή διότι οι υποκαταστάτες είναι ογκώδεις, με αποτέλεσμα να περιβάλλουν πλήρως το τετραεδράνιο αποτρέποντας έτσι τη διάσπασή του.

Μια άλλη κατηγορία μοριακών ανθράκων είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbon - PAHs) οι οποίοι αποτελούνται από δύο ή περισσότερους αρωματικούς (βενζολικούς) δακτυλίους, συνήθως σε συνδυασμό με μη αρωματικούς δακτυλίους (εικ. 60). Στις άκρες της επίπεδης διάταξης υπάρχουν συνδεδεμένα άτομα υδρογόνου, η δε μορφή αυτών των διατάξεων θυμίζει τμήματα που προήλθαν από ένα φύλλο γραφενίου. Οι PAHs θεωρείται ότι βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο σύμπαν, όπου δημιουργήθηκαν 2.000.000 χρόνια μετά τη μεγάλη έκρηξη και πιστεύεται ότι επιτέλεσαν δομικό ρόλο σε πρώιμες μορφές ζωής.



Εικ. 60. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs): α) ναφθαλένιο, β) ανθρακένιο, γ) φαινανθρένιο, δ) πυρένιο, ε) τριφαινυλένιο, ζ) κορονένιο, η) εξαβενζοκορονένιο.

Θεωρούνται δραστικές ενώσεις όπου ο βαθμός αρωματικότητας που εμφανίζουν συνήθως δεν είναι ίδιος για κάθε δακτύλιο. Σε κάθε αρωματικό δακτύλιο υπάρχει π νέφος 6 απεντοπισμένων ηλεκτρονίων, που δε μπορεί όμως να μετακινηθεί σε διπλανό μη αρωματικό δακτύλιο, διότι η γειτνίαση γίνεται μέσω σ δεσμού, δηλ. απλού δεσμού C – C, που αποκόπτει τη μεταφορά ηλεκτρονίων λόγω έλλειψης της γέφυρας που προσφέρει ένας π δεσμός. Έτσι π.χ. στο μόριο του φαινανθρενίου (εικ. 60-γ), ο μεσαίος δακτύλιος είναι μη αρωματικός αφού περιέχει απλό δεσμό (άνθρακες 1 και 2), τα δε υδρογόνα των ανθράκων 4 και 5 του διπλού δεσμού είναι δραστικότερα από τα υδρογόνα των ακραίων αρωματικών δακτυλίων, με αποτέλεσμα το φαινανθρένιο να παρέχει πιο εύκολα αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό του μεσαίου άνθρακα και δυσκολότερα αντιδράσεις αντικατάστασης.

Οι περισσότεροι από τους PAHs είναι αδιάλυτοι στο νερό και εμφανίζουν υψηλά σημεία τήξεως. Οι ενώσεις αυτές συναντώνται σε μικρές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα (ng / m^3), κυρίως ως αποτέλεσμα της φυσικής ή ανθρωπογενούς ατελούς καύσεως, ακόμη και από απλές καθημερινές δραστηριότητες όπως το κάπνισμα ή το ψήσιμο του κρέατος και έχουν χαρακτηριστεί ως επικίνδυνοι ρύποι για ανάπτυξη καρκίνου, καρδιαγγειακών παθήσεων και κακής εμβρυϊκής ανάπτυξης (ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας WHO έχει θεσπίσει κανόνες για τη συγκράτηση και τη μείωση της συγκέντρωσης των PAHs).

Ως παράδειγμα γνωστού πολυκυκλικού υδρογονάνθρακα θα αναφέρουμε τη ναφθαλίνη (ναφθαλένιο C_8H_{10}, εικ. 60-α), η οποία παλαιότερα χρησιμοποιούνταν κυρίως ως απολυμαντικό κλειστών χώρων (ντουλάπια, σοφίτες, αποθήκες) για την καταστροφή παρασιτικών εντόμων (π.χ. σκόρος). Η ναφθαλίνη όμως είναι τοξική και η έκθεση σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να καταστρέψει τα ερυθρά αιμοσφαίρια οδηγώντας σε αιμολυτική αναιμία. Γι’ αυτό οι διεθνείς οργανισμοί ασφάλειας και υγείας έχουν θεσπίσει ως μέγιστο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης της ναφθαλίνης στον αέρα τα 50 mg / m^3 (για οκτάωρη καθημερινή έκθεση).

Η ναφθαλίνη εξαχνώνεται εύκολα ακόμη και σε συνθήκες δωματίου, εμφανίζοντας χαρακτηριστική οσμή. Η αντίδραση εξάχνωσής της σε θερμοκρασία 21 ^oC περιγράφεται από την επόμενη εξίσωση χημικής ισορροπίας:

$$C_8H_{10_{(s)}} \rightleftarrows C_8H_{10_{(g)}} \qquad k_C = 4{,}29 \cdot 10^{-6}\, M$$

όπου k_C είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης, η οποία συνδέεται μόνο με τη συγκέντρωση της αέριας φάσης της ναφθαλίνης ως:

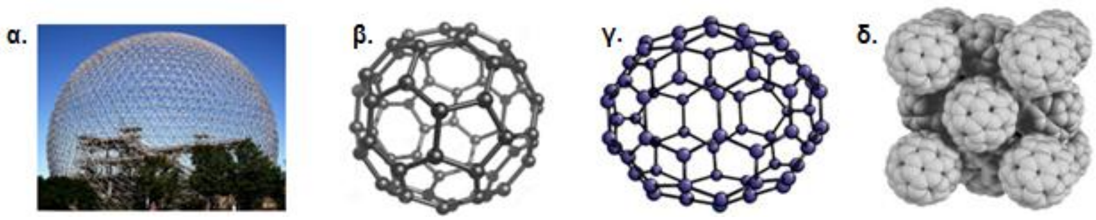
$$k_C = \left[C_8H_{10_{(g)}}\right] = 4{,}29 \cdot 10^{-6}\, M$$

Η σχετική μοριακή μάζα της ναφθαλίνης είναι M_r = 128, οπότε η συγκέντρωση των ατμών της εξαχνούμενης ναφθαλίνης σε μονάδες mg / m^3 είναι:

$$\left[C_8H_{10_{(g)}}\right] = 4{,}29 \cdot 10^{-6}\, \frac{mol}{l} = 4{,}29 \cdot 10^{-6}\, \frac{128\, g}{10^{-3} m^3} \approx 0{,}55 \frac{g}{m^3} \quad \text{ή} \quad 550 \frac{mg}{m^3}$$

Δηλαδή σε συνθήκες δωματίου η συγκέντρωση της αέριας ναφθαλίνης υπερβαίνει κατά δέκα φορές περίπου το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο (50 mg / m^3), καθιστώντας την άκρως επικίνδυνη, αιτία που οδήγησε και στην απαγόρευση της διάθεσής της τουλάχιστον ως εμπορικό προϊόν οικιακής χρήσης.

Αποκλειστικά αμιγή ανθρακούχα μόρια είναι τα φουλερένια, μία κατηγορία σφαιρικών μορίων (διαμέτρου 0,7 – 1,5 nm) που ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Kroto H, Curl R. και Smalley R. (Νόμπελ Χημείας το 1996). Ο βασικός εκπρόσωπος αυτών είναι το C_{60}, δηλ. μια διάταξη ατόμων άνθρακα σε σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα σε διάταξη 20 εξαγώνων και 12 πενταγώνων (εικ. 61-β), όπου οι πενταγωνικοί δακτύλιοι είναι αναγκαίοι για τη δημιουργία της απαραίτητης καμπυλότητας στο μόριο.



Εικ. 61. α) Γεωδαιτικός θόλος που κατασκεύασε ο Buckminster Fuller σε έκθεση στο Μόντρεαλ το 1967, β) προσομοίωση φουλερένιου C_{60}, γ) προσομοίωση φουλερένιου C_{70}, δ) φουλερίτης, κρυσταλλική δομή φουλερενίων που συνδέονται με δυνάμεις Van Der Waals σε κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα fcc.

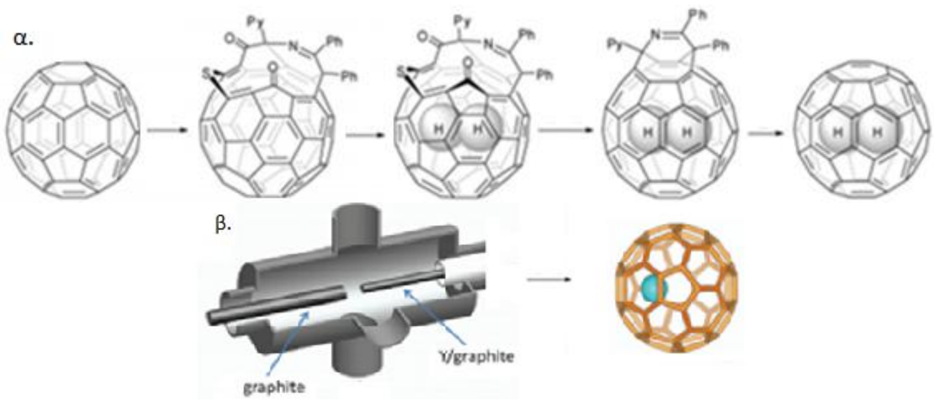
Το C_{60}, καθώς και όλα τα υπόλοιπα της ίδιας μορφής μόρια, ονομάστηκαν φουλερένια ή buckminster-fullerene από το όνομα του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller ο οποίος κατασκεύαζε παρόμοιες δομές γεωδαιτικών θόλων (εικ. 61-α) (κυρτές πολυεδρικές δομές κατασκευασμένες από τρίγωνα που προσεγγίζουν μία σφαίρα). Οι άνθρακες στα φουλερένια είναι συνδεδεμένοι με sp^2 υβριδισμό, όπου τα ανυβριδοποίητα $2p_z$ ατομικά τροχιακά προσανατολίζονται σε ακτινική διεύθυνση, δημιουργώντας ένα απεντοπισμένο π νέφος περιφερειακά κινούμενων ηλεκτρονίων (σφαιρική αρωματικότητα). Ένας άλλος βασικός εκπρόσωπος αυτών των σφαιρικών δομών είναι το φουλερένιο C_{70}, που αποτελείται από 70 άνθρακες τοποθετημένους στις κορυφές πολυεδρικού κλωβού σχήματος μπάλας ράγκμπι, που αποτελείται από 25 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα (εικ. 61-γ).

Τα φουλερένια συναντώνται στη φύση σαν συστατικά της αιθάλης που προέρχεται από την ατελή καύση διαφόρων ουσιών του άνθρακα. Τεχνητά, συνήθως, παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας αιθάλη που προέρχεται από την εξάτμιση γραφίτη με χρήση λέιζερ. Στη συνέχεια με χρήση διαφόρων οργανικών διαλυτών και πολλαπλών σταδίων διαχωρισμού, εξάγεται μείγμα φουλερενίων C_{60} - C_{70} (70% w/w

C_{60}, 15% w/w C_{70} και 15% w/w άλλα φουλερένια) ή φουλερίτες, δηλ. φουλερένια που σχηματίζουν κρυστάλλους κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος fcc (εικ. 61-δ) (στη βιβλιογραφία σαν φουλερίτες θεωρούν και το μείγμα C_{60} - C_{70}).
Λόγω της αρωματικότητας που επιδεικνύουν είναι μη δραστικές ενώσεις (συμπεριφορά βενζολίου) επιδεικνύοντας έτσι μεγάλη αντοχή, ενώ η δραστικότητά τους μπορεί να αυξηθεί μέσω ομοιοπολικής πρόσδεσης διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων στην επιφάνειά τους. Γι’ αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα επιστημονικά πεδία όπως στη βιοϊατρική, για μεταφορά ουσιών σε κατάλληλο σημείο με στόχο την καταστροφή καρκινικών κυττάρων, στη διαστημική σαν κυψέλες μεταφοράς υδρογόνου εγκλωβισμένου στο εσωτερικό του μορίου τους, στη μηχανική σαν λιπαντικά, στην ηλεκτρονική σαν μικροκρύσταλλοι για ηλεκτρονικά κυκλώματα, κ.λπ.

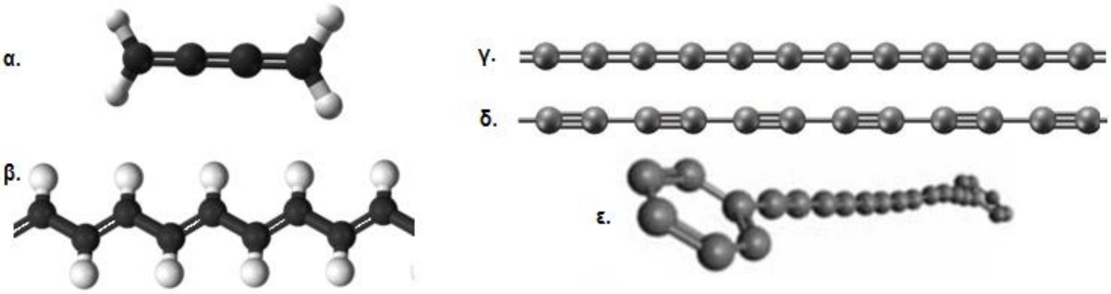
Ενδιαφέρον εμφανίζουν τα αποτελέσματα σύγχρονης έρευνας όπου παρουσιάστηκαν φουλερένια εντός των οποίων ενσωματώθηκαν άτομα μετάλλων ή μόρια αερίων υδρογόνου και ηλίου. Το εντυπωσιακό όμως σε αυτό το εγχείρημα ήταν η επίτευξη μεθόδου ΄κοπτικής - ραπτικής΄ χειρουργικής ακρίβειας σε μοριακό επίπεδο.
Συγκεκριμένα για την ενσωμάτωση υδρογόνου ή ηλίου χρησιμοποιείται αλληλουχία χημικών αντιδράσεων, μέσω των οποίων επέρχεται σύνδεση άλλων ατόμων (O, N, S κ.α.) σε κάποιον δακτύλιο του φουλερενίου, με αποτέλεσμα τη διαπλάτυνση του δακτυλίου λόγω της μετατροπής του εξαγωνικού σχήματός του σε μεγαλύτερων διαστάσεων πολύγωνο, ώστε τελικά να μπορέσει να εισέλθει στο εσωτερικό του φουλερενίου το μικρότερων διαστάσεων μοριακό υδρογόνο ή ήλιο. Στη συνέχεια με μια σειρά αντιδράσεων αφαιρούνται τα ετεροάτομα της δομής και επουλώνεται η τομή, επαναφέροντας τελικά το μόριο στο αρχικό του σχήμα με τη διαφορά ότι έχει εγκλωβιστεί στο εσωτερικό του υδρογόνο ή ήλιο (εικ. 62-α). Τα νέα μόρια συμβολίζονται ως $H_2@C_{60}$ ή $He@C_{60}$ (αν χρησιμοποιηθεί το φουλερένιο C_{60}).
Η διαδικασία δημιουργίας μεταλλοφουλερενίων, δηλαδή φουλερενίων που περικλείουν μέταλλο, είναι πιο εύκολη. Μία απ’ τις μεθόδους χρησιμοποιεί τη γνωστή συσκευή παραγωγής φουλερενίου, όπου το ένα απ’ τα δύο ηλεκτρόδια γραφίτη περιέχει και το επιθυμητό προς ενσωμάτωση μέταλλο (π.χ. ύττριο) και με ηλεκτρικές εκκενώσεις, παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας ηλίου, δημιουργείται μεταλλο-

φουλερένιο (εικ. 62-β). Τα μεταλλοφουλερένια συμβολίζονται ως M@C_{60}, όπου M είναι σπάνια γαία όπως σκάνδιο (Sc), ύττριο (Y), λανθάνιο (La), δημήτριο (Ce), και γαδολίνιο (Gd).



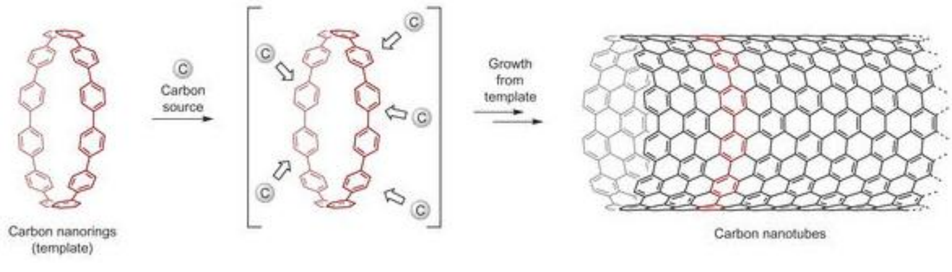
Εικ. 62. α) Εγκλωβισμός μοριακού υδρογόνου στο φουλερένιο C_{60}, β) Συσκευή παραγωγής φουλερενίου όπου το ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη περιέχει ύττριο ώστε να δημιουργηθεί μεταλλοφουλερένιο Y@ C_{60}.

Μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων, των νανοσωλήνων (επιφάνεια γραφενίου κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου τάξεως nm) και του γραφενίου (επιφάνεια ενός στρώματος γραφίτη), που είναι δομές μηδενικών διαστάσεων (0-D), μιας διάστασης (1-D) και δύο διαστάσεων (2-D) αντίστοιχα, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην παρασκευή γραμμικών μονοδιάστατων δομών άνθρακα διαμέτρου ατομικών διαστάσεων. Έτσι παρασκευάσθηκαν δύο ειδών ατομικές αλυσίδες πεπερασμένου μήκους ατόμων άνθρακα. Η μία διάταξη περιλαμβάνει άτομα άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους μόνο με διπλούς δεσμούς (= C = C =) (εικ. 63-γ), όπως τα cumulenes (εικ. 63-α) (υδρογονάνθρακες με τρεις ή περισσότερους διαδοχικούς διπλούς δεσμούς) και η άλλη δομή περιλαμβάνει άτομα άνθρακα σε υβριδισμό sp συνδεδεμένα εναλλάξ με απλό - τριπλό δεσμό (− C ≡ C − C ≡) (εικ. 63-δ), μορφής ανάλογης του πολυακετυλενίου που εμφανίζει εναλλάξ απλούς - διπλούς δεσμούς (εικ. 63-β). Θεωρητικά το ανθρακικό σύρμα των διπλών δεσμών έχει συμπεριφορά μετάλλου λόγω της π-σύζευξης των ηλεκτρονίων (εμφανίζει ημισυμπληρωμένη ζώνη αγωγιμότητας), ενώ το σύρμα απλού - τριπλού δεσμού έχει συμπεριφορά ημιαγωγού (εμφανίζει συμπληρωμένη ζώνη σθένους και κενή ζώνη αγωγιμότητας διαχωριζόμενες από μικρού εύρους ενεργειακό χάσμα). Πολύ μεγάλου μήκους σύρματα προβλέπεται να εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα και ισχυρές μηχανικές ιδιότητες, ενώ σε πεπερασμένου μήκους αλυσίδες οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες θα εξαρτώνται από το μήκος του σύρματος ή το είδος του συνδεδεμένου μορίου στα άκρα της αλυσίδας. Τελευταία έχουν παραχθεί σταθερά συστήματα από σύρματα ατόμων άνθρακα, με μήκος μέχρι 44 άτομα, που στις άκρες τους έχουν συνδεθεί μοριακές ομάδες, π.χ. φαινυλομάδες C_6H_5- (εικ. 63-ε).



Εικ. 63. α) Εκπρόσωπος cumelenes (1,2,3-βουτατριένιο) με τρεις τουλάχιστον συνεχόμενους διπλούς δεσμούς, β) πολυακετυλένιο με δεσμούς εναλλάξ απλό-διπλό, γ) αμιγής γραμμική μοριακή δομή ανθράκων μόνο με διπλούς δεσμούς, δ) αμιγής γραμμική μοριακή δομή ανθράκων με δεσμούς εναλλάξ απλό-τριπλό, ε) γραμμική διάταξη ατόμων άνθρακα όπου στις δύο άκρες έχουν συνδεθεί φαινυλομάδες (C_6H_5-).

Ολοκληρώνοντας αυτή την παράγραφο θα αναφέρουμε δακτυλιοειδείς μοριακές δομές άνθρακα που αποτελούνται από βενζολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους μεταξύ τους μέσω των αντιδιαμετρικών ανθράκων 1, 4 (ή παρα), που ονομάζονται κυκλοπαραφαινυλένια (cycloparaphenylenes – CPPs) (εικ. 64). Είναι μοριακές δομές που παρασκευάσθηκαν μετά το 2008 και ο μικρότερος δακτύλιος περιελάμβανε μόνο πέντε φαινυλένια ($R-C_6H_5$). Αυτοί οι νανοδακτύλιοι άνθρακα θεωρούνται ως οι μικρότερου μήκους νανοσωλήνες άνθρακα (μήκους όσο η διάμετρος ενός φαινυλίου), αφού στην ουσία αποτελούν την εγκάρσια τομή ενός νανοσωλήνα. Ωστόσο οι ιδιότητές τους διαφέρουν σημαντικά από αυτές που εμφανίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα.



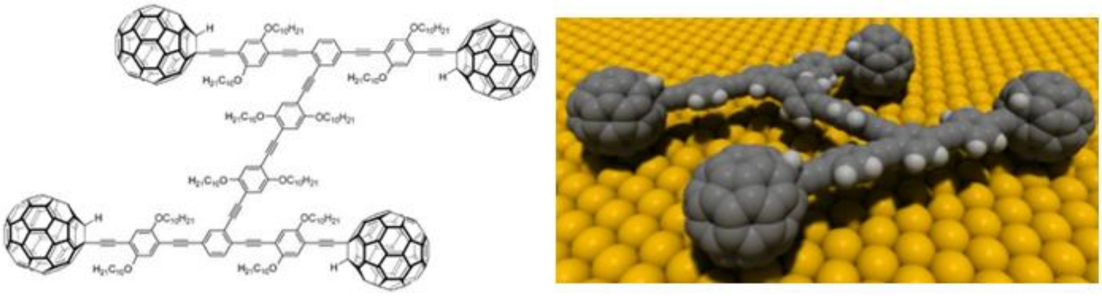
Εικ. 64. Νανοδακτύλιος (cycloparaphenylene – CPP) ατόμων άνθρακα που αποτελείται από συνδεδεμένα φαινύλια. Τα CPPs θεωρούνται οι μικρότεροι νανοσωλήνες αλλά εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτούς.

3.6 Μοριακές μηχανές

Μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες περιοχές της νανοτεχνολογίας είναι το πεδίο της σύνθεσης μοριακών νανοδομών που μπορούν να δράσουν σαν μικροσκοπικές μηχανές (molecular machines, Νόμπελ Χημείας το 2016 στους χημικούς Sauvage J., Stoddart J. και Feringa B.), δηλ. κάτω από κατάλληλο εξωτερικό ερέθισμα, που μπορεί να είναι ηλεκτρικό πεδίο, φως, θερμότητα, αλλαγή του pH κ.λπ., μπορούν να μετατρέψουν τη δοθείσα ενέργεια σε μηχανική κίνηση, όπως μόρια που προωθούνται μέσω περιστροφής κάποιου τμήματός τους που αντιστοιχεί σε τροχό ή έλικα, μόρια που παίζουν ρόλο διακόπτη και μπορούν να αλλάζουν αναστρέψιμα προσανατολισμό, μόρια που μπορούν να κινήσουν κατά μήκος της αλυσίδας της δομής τους άλλα μόρια ή άτομα κ.α.

Θα αναφέρουμε τέσσερα παραδείγματα μοριακών μηχανών, που αν και στον μικρόκοσμο οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις κυριαρχούν και οι τυχαίες θερμικές δονήσεις συνεχώς αναδεύουν τα μόρια, αυτές οι κατασκευές μπόρεσαν να κινηθούν με μηχανικές κινήσεις, διατεταγμένα ως ενιαία σύνολα.

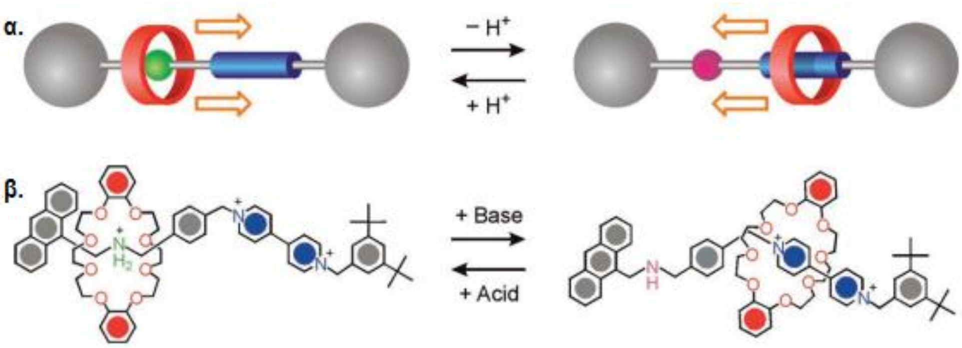
Το πρώτο παράδειγμα αναφέρεται στη δημιουργία ενός μοριακού αυτοκινήτου (nanocar) διαστάσεων 3,3 nm x 2,1 nm, που σχεδιάστηκε από την ομάδα του Αμερικάνου χημικού Tour J. το 2005. Φυσικά δεν περιείχε κινητήρα αλλά μπορούσε να κυλήσει πάνω σε μια επιφάνεια με τη βοήθεια οργανικών μορίων που έπαιζαν το ρόλο των τροχών. Το σασί είχε σχήμα H, οι δε άξονες αποτελούνταν από αλκινύλια ($-R \equiv R-$) ώστε να καθίστανται ευθύγραμμοι (αφού λόγω του sp υβριδισμού των ανθράκων ο τριπλός δεσμός έχει διάταξη γραμμική) και στις άκρες τους ήταν συνδεδεμένα τέσσερα φουλερένια (C_{60}) που έπαιζαν το ρόλο των τροχών (εικ. 65). Η δομή τοποθετήθηκε σε επιφάνεια χρυσού και μέσω θέρμανσης στους $200^{o}C$ άρχισε να προχωρά. Η θερμότητα ανάγκασε τα φουλερένια να περιστραφούν γύρω από τον άξονα του αυτοκινήτου και αυτό ήταν εφικτό λόγω της σύνδεσής τους με τα αλκινύλια μέσω απλού δεσμού C–C ($C_{60}-R \equiv R-$), δηλ. μόνο με δεσμό σ, όπου είναι δυνατή η περιστροφή των δύο άκρων του δεσμού γύρω από τον άξονα σύνδεσής τους. (Βίντεο youtube: ‘Nanocars’ – https://www.youtube.com/watch?v=57GYz69GFbI). Έκτοτε έχουν κατασκευαστεί αρκετές μοριακές δομές nanocars, οι οποίες μάλιστα προσέλκυαν το ενδιαφέρον της κοινής γνώμης περισσότερο από ό,τι τα επιτεύγματα της έρευνας σε θεμελιώδεις πτυχές της νανοτεχνολογίας.



Εικ. 65. Μοριακές μηχανές εν δράσει: αυτοκίνητο με τροχούς από φουλερένια ικανό να μετακινείται σε επιφάνεια χρυσού μετά από θέρμανση (κατά μία έννοια, και τα ελαστικά των αυτοκινήτων περιέχουν άνθρακα).

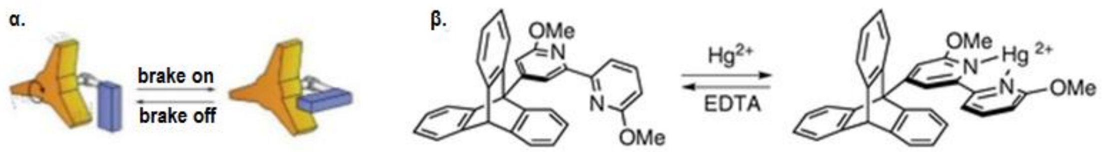
Το δεύτερο παράδειγμα αναφέρεται σε ένα μοριακό διακόπτη. Είναι μία ροταξάνη (rotaxane), δηλ. δομή που περιλαμβάνει έναν δακτύλιο και μία αλυσίδα σε σχήμα αλτήρα που περνά από το εσωτερικό του δακτυλίου, το δε όνομά της προέρχεται από τα λατινικά rota, που σημαίνει τροχός και axon δηλ. άξονας. Ο δακτύλιος μπορεί να ολισθαίνει κατά μήκος της αλυσίδας χωρίς όμως να μπορεί να διαφύγει, αφού τα άκρα της αλυσίδας έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις από τη διάμετρό του, ο δε άξονας του αλτήρα της ροταξάνης δεν είναι συμμετρικός αλλά εμφανίζει δύο διαφορετικά σημεία στη δομή του ως προς το είδος και τη μορφή της σύνδεσης των ατόμων, με αποτέλεσμα ο δακτύλιος να μπορεί να 'σταθμεύει' εκεί και έτσι να εμφανίζονται δύο καταστάσεις. Ο δακτύλιος προσελκύεται περισσότερο στο ένα σημείο σταθμό του άξονα και μέσω εξωτερικού ερεθίσματος, όπως η αλλαγή του pH, μπορεί να γίνει εναλλαγή της θέσης του, ορίζοντας έτσι τις δύο καταστάσεις (εικ. 66-α).

Η ροταξάνη που περιγράφουμε ([2] rotaxane) περιέχει για σημεία σταθμούς ένα θετικά φορτισμένο αλκυλαμμώνιο (dialkylammonium: $-NH_2^+-$) και μία 4,4΄-διπυριδίνη (ετεροκυκλική ένωση δύο δακτυλίων με ένα άζωτο στον καθένα), ο δε δακτύλιος περιέχει δύο βενζολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους με αιθερομάδες (R-O-R). Ο δακτύλιος έλκεται είτε προς το αριστερό άκρο της ροταξάνης από το θετικά φορτισμένο άζωτο του αμμωνίου ($-NH_2^+-$) μέσω δεσμών υδρογόνου (ισχυρών με συνδυασμό [N^+-H···O] και ασθενών [C-O···H]), είτε προς το δεξιό άκρο της ροταξάνης μέσω της δημιουργίας ασθενούς δεσμού π-π μεταξύ των δύο βενζολικών δακτυλίων του και του ενός βενζολίου της ροταξάνης που βρίσκεται ανάμεσά τους (εικ. 66-β). Αν στο διάλυμα ρίξουμε βάση, σαν δέκτης πρωτονίων που είναι, θα έλξει το πρωτόνιο του αμμωνίου, με αποτέλεσμα να χαθεί η σύνδεση δεσμού υδρογόνου και ο δακτύλιος απ' την αριστερή πλευρά της ροταξάνης να μετακινηθεί προς τη δεξιά πλευρά της αλυσίδας που βρίσκονται τα κατιόντα πυριδίνης. Σε αυτό το σημείο ο δακτύλιος σταθεροποιείται ξανά με δεσμούς υδρογόνου [C-O···H] και ισχυρό δεσμό π-π με τους δακτυλίους της πυριδίνης. Αν τώρα στο διάλυμα ρίξουμε οξύ, τότε το πρωτόνιο πηγαίνει ξανά στο άζωτο της αμινομάδας του αριστερού άκρου, παρέχοντάς του το αρχικό θετικό φορτίο και ο δακτύλιος έλκεται προς αυτή την κατεύθυνση ώστε η διάταξη να επιστρέψει στην αρχική της κατάσταση. Μια τέτοια διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μοριακός διακόπτης εμφανίζοντας δύο καταστάσεις on και off που λαμβάνουν χώρα με μεταβολή του pH.



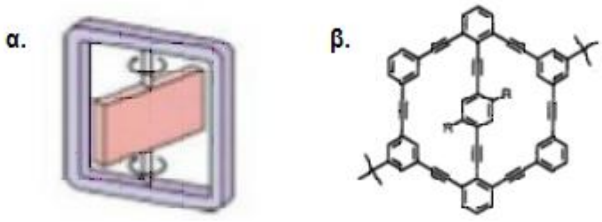
Εικ. 66. α) Αναπαράσταση μοριακού διακόπτη μέσω της ροταξάνης. Ο δακτύλιος σταθεροποιείται περισσότερο σε ένα σημείο της αλυσίδας και η μετακίνησή του μπορεί να γίνει με μεταβολή του pH εμφανίζοντας δύο διαφορετικές καταστάσεις, β) στην [2]rotaxane τα σημεία σταθμοί είναι το ιόν αλκυλαμμωνίου (-NH_2^+-) (πλησίον του αριστερού άκρου) και η 4,4΄-διπυριδίνη (πλησίον του δεξιού άκρου). Παρουσία βάσεως το αλκυλαμμώνιο θα χάσει ένα πρωτόνιο και ο δακτύλιος από αριστερά θα μετακινηθεί στο άλλο άκρο της αλυσίδας (δεξιά), ενώ στη συνέχεια με προσθήκη οξέος θα επανέλθει στην αρχική κατάσταση.

Το επόμενο παράδειγμα αφορά ένα μοριακό φρένο (molecular break). Σε μοριακό επίπεδο, όταν μπορεί να κινηθεί ή να περιστραφεί ένα μόριο ή ένα τμήμα του, αυτό γίνεται ελεύθερα και υπό σταθερή θερμοκρασία η κίνηση μπορεί να διατηρηθεί επί μακρόν. Όμως μία μοριακή δομή που περιέχει ένα τμήμα το οποίο μπορεί να περιστραφεί, καθώς και ένα δεύτερο που μέσω εξωτερικού ερεθίσματος δύναται να εμποδίσει την περιστροφή, συμπεριφέρεται σαν ένα μοριακό φρένο που μπορεί να φρενάρει μηχανικά με ελεγχόμενο τρόπο (εικ. 67-α). Η διάταξη που περιγράφουμε περιλαμβάνει ένα τρυπτικένιο [triptycene: $C_2H_2(C_6H_4)_3$], δηλ. έναν αρωματικό υδρογονάνθρακα που έχει διάταξη πτερυγίου και μέσω ενός αλκινυλίου ($-C \equiv C-$) συνδέεται με ένα σύστημα 2,2΄- διπυριδίνης (εικ. 67-β). Το τρυπτικένιο μπορεί να περιστρέφεται γύρω από τον ευθύγραμμο άξονα που παρέχει η γραμμική σύνδεση του sp υβριδισμού του τριπλού δεσμού του αλκινυλίου, η δε διπυρίνη μπορεί να λειτουργεί σαν φρένο, αφού μπορεί να κλειδώνει και να ξεκλειδώνει το πτερύγιο. Στην αρχική κατάσταση οι δύο δακτύλιοι της διπυριδίνης είναι κάθετοι μεταξύ τους, με αυτόν που δεν συνδέεται άμεσα με το αλκινύλιο να είναι σε παράλληλη κατεύθυνση με το πτερύγιο και έτσι να το αφήνει να περιστρέφεται ελεύθερα εμφανίζοντας μια κατάσταση με το φρένο εκτός λειτουργίας (break off). Αν στο διάλυμα προστεθεί άλας μολύβδου (Pb^{2+}), ψευδαργύρου (Zn^{2+}) ή υδραργύρου (Hg^{2+}), τότε δημιουργείται σύμπλοκο αυτών με τα άζωτα των δύο δακτυλίων, με αποτέλεσμα οι δύο δακτύλιοι να γίνονται συνεπίπεδοι και έτσι να εισέρχονται εντός των πτερυγίων φρενάροντας την περιστροφή τους (break on). Με την προσθήκη εδετικού οξέος EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ) που εμφανίζει μεγάλη συμπλεκτική ικανότητα με τα περισσότερα μεταλλοϊόντα, αφαιρείται το μέταλλο που είχε συμπλεχθεί με τα άζωτα της πυριδίνης και το φρένο απενεργοποιείται, αφήνοντας τη διάταξη να επιστρέψει στην αρχική κατάσταση (break off).



Εικ. 67. α) Αναπαράσταση μοριακού φρένου, β) Το πτερύγιο (τρυπτικένιο) είναι συνδεδεμένο με μία 2,2΄-διπυριδίνη μέσω αλκινυλίου και περιστρέφεται ελεύθερα (break off). Η προσθήκη ιόντος μετάλλου (Hg^{2+}) συμπλέκει τους δακτυλίους αλλάζοντας τον προσανατολισμό τους και φρενάροντας τη διάταξη (break on). Η διάταξη επιστρέφει στην αρχική δομή με την αφαίρεση του μετάλλου μέσω της προσθήκης του οξέος EDTA.

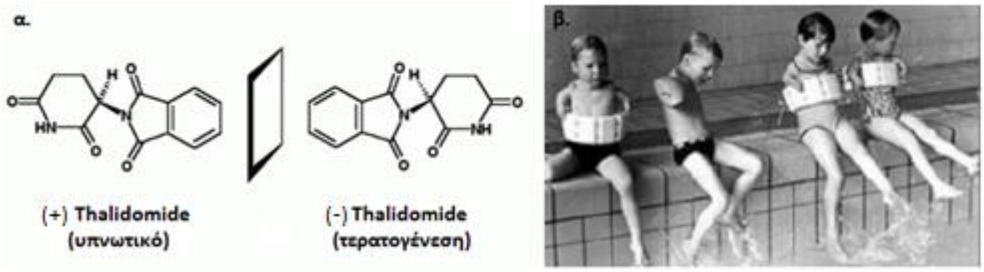
Ένα άλλο παράδειγμα είναι η διάταξη που προσομοιάζει μια περιστρεφόμενη πόρτα (turnstile) (εικ. 68-α). Αποτελούνται από ένα επίπεδο τετραγωνικό ή κυκλικό πλαίσιο που παίζει το ρόλο του στάτορα και πάνω σε μια διάμετρο αυτού είναι προσαρμοσμένη άλλη μοριακή διάταξη που μπορεί να περιστρέφεται και αποτελεί το ρότορα. Ο ρότορας συνήθως παρουσιάζει διπολική ροπή και ενεργοποιείται μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου, ώστε απορροφώντας ενέργεια αυτός να περιστρέφεται. Μπορεί να περιστρέφεται ελεύθερα και να μετατρέπει σταδιακά την περιστροφική κινητική ενέργεια σε θερμότητα, ώστε να χρησιμοποιηθεί σε υλικά που τοποθετούνται σε ηλιακούς θερμοσίφωνες. Εναλλακτικά μπορεί να στραφεί για μικρή γωνία ώστε να χρησιμοποιηθεί για δημιουργία ελεγχόμενης ανισοτροπίας σε οπτοηλεκρονικά υλικά για χρήση π.χ. μοριακού διακόπτη ή υγρού κρυστάλλου. Η γωνία στροφής θα ελέγχεται από την ένταση εξωτερικού ερεθίσματος ή τις παράπλευρες ομάδες που συνδέονται στον ρότορα και τον σταθεροποιούν σε συγκεκριμένη θέση μέσω αλληλεπίδρασης με τα περιφερειακά άτομα του στάτορα. Στην εικόνα 68-β παρουσιάζεται μια τέτοια μοριακή διάταξη. Ο στάτορας αποτελείται από ένα κλειστό πλαίσιο έξι φαινυλακετυλενίων (hexa-phenylacetylene), όπου στη διάμετρό του συνδέεται σαν ρότορας μια γέφυρα με δύο αιθινύλια και ενδιάμεσά τους ένας βενζολικός δακτύλιος με δύο υποκαταστάτες (diethynylarene).



Εικ. 68. α) Αναπαράσταση μοριακού περιστροφέα (turnstile), β) μοριακή διάταξη που το ρόλο του στάτορα κατέχει η επίπεδη κυκλική δομή hexa-phenylacetylene, ενώ του ρότορα η δομή diethynylarene.

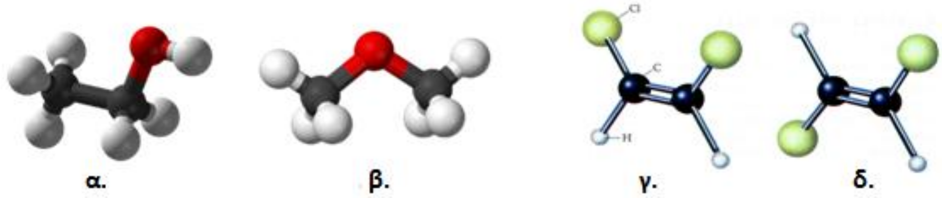
3.7 Οπτική ενεργότητα του άνθρακα

Το 1957 η γερμανική φαρμακευτική εταιρεία Grünenthal διέθεσε στο εμπόριο το φάρμακο θαλιδομίδη, το οποίο δρούσε σαν αντιεμετικό στις ναυτίες που παρουσιάζονταν σε έγκυες γυναίκες ή σαν ήπιο υπνωτικό. Λίγο αργότερα άρχισε να αυξάνεται ο αριθμός των γεννήσεων παιδιών με άκρα που δεν αναπτύσσονταν κανονικά (φωκομέλεια) και την περίοδο 1957 - 1961 υπολογίζεται ότι περίπου 10.000 παιδιά γεννήθηκαν με δυσπλασία στα άκρα (εικ. 69-β). Η θαλιδομίδη θεωρήθηκε υπεύθυνη και αποσύρθηκε το 1961 γιατί αποδείχθηκε ότι παρόλο που ήταν ασφαλής για την αντιμετώπιση της ναυτίας, είχε και έναν επικίνδυνο συμμετρικό ξάδελφο υπεύθυνο για τις τερατογενέσεις που εμφανίστηκαν. Αυτό το συμμετρικό μόριο που συνέβαλλε στις επιπλοκές κατά την ανάπτυξη των εμβρύων είναι μορφή ισομέρειας της θαλιδομίδης με διαφορετική διάταξη στο χώρο που ονομάζεται εναντιομέρεια (εικ. 69-α).



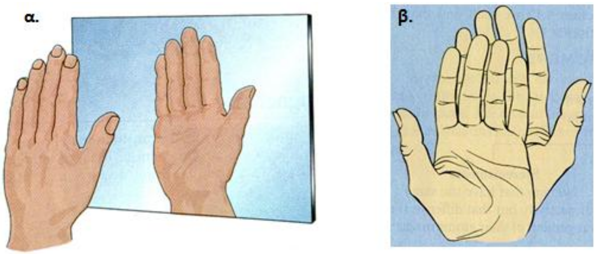
Εικ. 69. α) Αριστερά το φάρμακο θαλιδομίδη που δρα ως αντιεμετικό και υπνωτικό και δεξιά το κατοπτρικό του είδωλο που δημιουργεί τερατογενέσεις, β) παιδιά που γεννήθηκαν με δυσπλασία στα άκρα επειδή οι μητέρες τους έκαναν χρήση του φαρμάκου θαλιδομίδη.

Ισομέρεια στη Χημεία είναι το φαινόμενο όπου δύο ή περισσότερες χημικές ενώσεις έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο (αποτελούνται από ίδιο είδος και αριθμό ατόμων), αλλά τα άτομα του μορίου είναι συνδεδεμένα με διαφορετικό τρόπο έτσι ώστε να παρουσιάζουν διαφορές στις φυσικές, χημικές ή βιολογικές ιδιότητές τους. Όταν η διαφορά έγκειται στη σειρά με την οποία συνδέονται τα άτομα η ισομέρεια ονομάζεται συντακτική, ενώ όταν συνδέονται με την ίδια σειρά αλλά έχουν διαφορετική διάταξη στο χώρο ονομάζεται στερεοϊσομέρεια (εικ. 70).



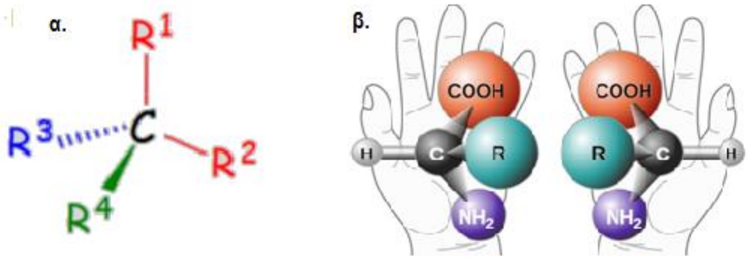
Εικ. 70. Συντακτική ισομέρεια του μορίου C_2H_6O: α) αιθανόλη $CH_3 - CH_2 - OH$, β) διμεθυλαιθέρας $CH_3 - O - CH_3$. Στερεοϊσομέρεια του μορίου $C_2H_2Cl_2$: γ) cis-1,2 διχλωρο-αιθένιο, δ) trans-1,2 διχλωροαιθένιο.

Η στερεοϊσομέρεια λοιπόν εξετάζει τις τρισδιάστατες δομές των ενώσεων (στερεοχημικοί τύποι) και μια κατηγορία αυτής είναι η εναντιομέρεια ή χειρομέρεια που περιλαμβάνει ενώσεις που δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο. Ως παράδειγμα ας πάρουμε τη δεξιά παλάμη μας που αν την πλησιάσουμε σε καθρέφτη το είδωλό της είναι μια αριστερή παλάμη ενώ οι δύο παλάμες μας, αν και μοιάζουν, με υπέρθεση δεν ταυτίζονται (εικ. 71). Τα σώματα που έχουν αυτή την ιδιότητα των χεριών (παπούτσια, γάντια, κ.λπ.) ονομάζονται χειρικά ή χειρόμορφα. Τα χειρόμορφα μόρια κάποιας ένωσης εμφανίζουν ισομέρεια και ονομάζονται εναντιομερή, ενώ η ισομέρεια ονομάζεται εναντιομέρεια.



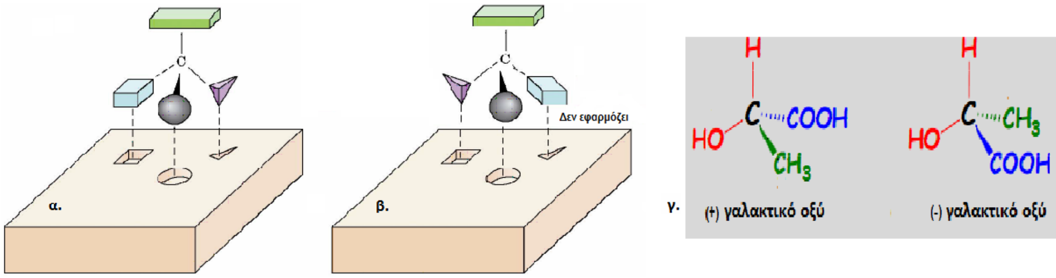
Εικ. 71. α) Το είδωλο του δεξιού χεριού στον καθρέφτη είναι ένα αριστερό χέρι, β) με υπέρθεση τα δύο χέρια δεν ταυτίζονται.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να εμφανίζει μια ένωση εναντιομέρεια είναι να στερείται επιπέδου συμμετρίας. Τότε στο μόριο της ένωσης θα υπάρχει ένα άτομο συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες (ομάδες ή άτομα), δηλ. το άτομο θα εμφανίζεται ως ασύμμετρο κέντρο (εικ. 72-α) και το μόριο θα έχει την δυνατότητα να παρουσιάζεται με δύο στερεοχημικές μορφές, τα εναντιομερή (εικ. 72-β). Το επικρατέστερο άτομο για εμφάνιση ασυμμετρίας είναι ο άνθρακας λόγω της τετρασθενίας του σε διάταξη sp^3, οπότε στις οργανικές ενώσεις το φαινόμενο εμφανίζεται πολύ συχνά.



Εικ. 72. α) Ασύμμετρο κέντρο C με τέσσερεις διαφορετικούς υποκαταστάτες, β) η παρουσία ασύμμετρου κέντρου στο μόριο μιας ένωσης (π.χ. αμινοξέος) οδηγεί σε δύο εναντιομερείς ενώσεις.

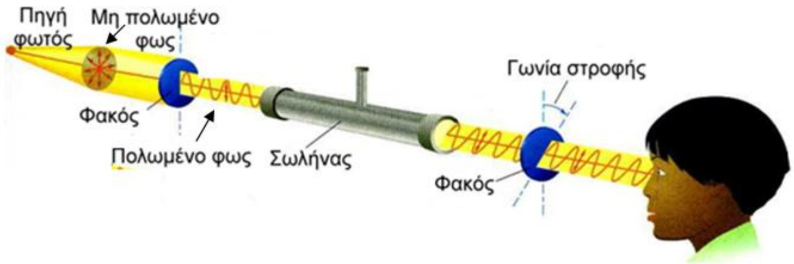
Οι ζωντανοί οργανισμοί αποτελούνται από πολλά χειρόμορφα μόρια. Τα αμινοξέα που δημιουργούν τις πρωτεΐνες κατά περίεργο λόγο είναι όλα αριστερόστροφα ενώ τα περισσότερα σάκχαρα, όπως και η δεσοξυριβόζη του DNA, βρίσκονται σε δεξιόστροφη μορφή. Τα χειρόμορφα μόρια έχουν κοινές βασικές φυσικές ιδιότητες (σημείο τήξης, σημείο ζέσεως, διαλυτότητα) και χημικές ιδιότητες, αλλά συμπεριφέρονται διαφορετικά όταν αντιδρούν με ενεργές ουσίες όπως τα ένζυμα. Τα ένζυμα είναι πρωτεϊνικά μόρια με υψηλό βαθμό εξειδίκευσης, όπου το ενεργό τους κέντρο μπορεί να συνδεθεί με συγκεκριμένο υπόστρωμα (σχέση κλειδαριάς – κλειδιού). Έτσι από ένα ένζυμο μπορεί να αναγνωριστεί και στη συνέχεια να συνδεθεί μαζί του μόνο μια συγκεκριμένη ουσία, οπότε αν πρόκειται για εναντιομερές μπορεί να συνδεθεί η μία του μορφή και όχι το κατοπτρικό του είδωλο (εικ. 73-α,β).



Εικ 73. α) Εναντιομερές που εφαρμόζει ακριβώς σε κάποιον χειρόμορφο υποδοχέα και μπορεί να εκδηλώσει τη βιολογική του δράση, β) το κατοπτρικό του είδωλο δε μπορεί να συνδεθεί στον υποδοχέα, γ) εναντιομερή (+) και (-) του γαλακτικού οξέος που στρέφουν το επίπεδα πολωμένο φως δεξιόστροφα και αριστερόστροφα αντιστοίχως.

Ως εκ τούτου ο οργανισμός του ανθρώπου μπορεί να διακρίνει τη μία εναντιομερή εκδοχή ενός φαρμάκου, το οποίο στη συνέχεια θα συνδεθεί στους κατάλληλους υποδοχείς και θα δράσει θεραπευτικά, ενώ το κατοπτρικό είδωλό του δεν θα αναγνωριστεί με πιθανότητα να προκαλέσει ανεπιθύμητες ενέργειες στον οργανισμό. Αυτός είναι και ο λόγος που το ένα εναντιομερές της θαλιδομίδης μπορούσε να συνδεθεί με κατάλληλους υποδοχείς στο σώμα των εγκύων εκδηλώνοντας τη βιολογική του δράση σαν υπνωτικό, ενώ το κατοπτρικό του είδωλο δε μπορούσε, και υπό άλλη ιδιότητα πλέον απέφραζε τα αγγεία και παρεμπόδιζε τη ροή του αίματος προς τα άκρα του εμβρύου.

Επιβάλλεται λοιπόν μια μέθοδος εντοπισμού των εναντιομερών. Αυτή βασίζεται στη φυσική ιδιότητα των χειρόμορφων μορίων να στρέφουν το επίπεδα πολωμένο φως κατά την ίδια απόλυτη τιμή, αλλά με αντίθετο σημείο στροφής. Οι ουσίες που στρέφουν το επίπεδα πολωμένο φως ονομάζονται ενεργές. Το ένα εναντιομερές αν στρέφει το πολωμένο φως προς τα δεξιά, ως προς τον παρατηρητή, χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και τότε το άλλο θα το στρέφει προς τ' αριστερά και θα χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (-), (π.χ. τα δύο εναντιομερή του γαλακτικού οξέος της εικόνας 73-γ). Δε μπορούμε βέβαια να προβλέψουμε από πριν μέσω της στερεοχημικής διάταξης του μορίου ποιά μορφή είναι η (+) και ποια η (-). Αυτό διαπιστώνεται με χρήση πολωσιμέτρου με το οποίο μετράται η γωνία που στρέφεται το επίπεδα πολωμένο φως από το κάθε εναντιομερές. Το πολωσίμετρο περιλαμβάνει μια φωτεινή πηγή και δύο φακούς Polaroid, όπου ανάμεσά τους τοποθετείται το προς εξέταση ενεργό υλικό (εικ. 74). Το πολωμένο φως περνώντας από το δείγμα στρέφεται κατά γωνία α, η οποία μετράται με τη συσκευή. Τελικά χρησιμοποιείται η ειδική στροφή $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{C \cdot \ell}$, βάσει του νόμου του Beer, όπου α είναι η γωνία στροφής, C η συγκέντρωση της ουσίας σε g / 100 ml και ℓ το μήκος του σωλήνα, που περιέχει το δείγμα, σε dm.



Εικ. 74. Σχηματική απεικόνιση πολωσιμέτρου. Επίπεδα πολωμένο φως διέρχεται από σωλήνα που περιέχει ενεργό ουσία και μετριέται η γωνία στροφής του επιπέδου πόλωσης.

Το ισομοριακό μείγμα δύο εναντιομερών είναι οπτικά ανενεργό, δηλ. δεν στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός διότι αλληλοεξουδετερώνονται οι στροφικές ικανότητες των συστατικών του (ρακεμικό μείγμα). Άρα ένα οπτικά ανενεργό δείγμα είναι είτε μια μη χειρόμορφη ουσία ή ένα ρακεμικό μείγμα. Αν ένα μείγμα αποτελείται από δύο εναντιομερή, τότε με διάφορες τεχνικές μπορούμε να διαχωρίσουμε τα δύο συστατικά του ή να τροποποιήσουμε το ποσοστό του ενός έναντι του άλλου ελέγχοντας τη γωνία που στρέφεται το πολωμένο φως στο πολωσίμετρο. Για παράδειγμα το (+) εναντιομερές του γαλακτικού οξέος έχει ειδική στροφή $[\alpha]_D = +3{,}82^o$ και φυσικά το κατοπτρικό του (-) έχει $-3{,}82^o$. Ρακεμικό μείγμα αυτών (αναλογία 50:50) δε στρέφει το πολωμένο φως. Ας υποθέσουμε ότι σε μείγμα εναντιομερών γαλακτικού οξέος μετριέται ειδική στροφή $[\alpha]_D = -2{,}292^o$. Αυτό σημαίνει ότι το μείγμα μας δεν είναι ρακεμικό. Έστω το (+) εναντιομερές αποτελεί το x ποσοστό του μείγματος και το (-) εναντιομερές το 1 – x. Τότε για την παρατηρούμενη γωνία στροφής θα ισχύει:

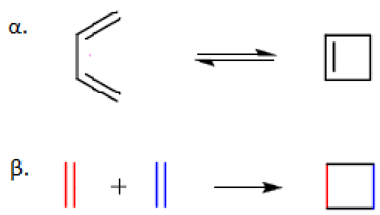
$$(+3{,}82) \cdot x + (-3{,}82) \cdot (1-x) = -2{,}292 \quad \rightarrow \quad 7{,}64 \cdot x = 1{,}528 \quad \rightarrow \quad x = 0{,}2$$

Δηλαδή το (+) εναντιομερές θα αποτελεί το 20% του μείγματος και το (-) το 80% αυτού.

Αναφέραμε ότι οι πρωτεΐνες των έμβιων οργανισμών συντίθενται από αριστερόστροφα αμινοξέα, γι’ αυτό και μπορούν να απορροφήσουν μόνο τη δεξιόστροφη εκδοχή ενός φαρμάκου. Ένας από τους ελέγχους που εφαρμόζουν οι φαρμακοβιομηχανίες πριν διαθέσουν ένα σκεύασμα στο εμπόριο, αφορά τις πιθανές επιπτώσεις των εναντιομερών μορίων ενός φαρμάκου στην ανθρώπινη υγεία (εφαρμόστηκε μετά την υπόθεση της θαλιδομίδης). Έτσι επιλέγεται το κατάλληλο εναντιομερές για να χρησιμοποιηθεί σα θεραπευτική ουσία, αφού θα καθίσταται δυνατή η σύνδεσή του με τους υποδοχείς των αμινοξέων του σώματός μας, ενώ το άλλο εναντιομερές που θα μπορούσε να είναι επικίνδυνο για τον οργανισμό απομονώνεται, καθιστώντας έτσι το φάρμακο ασφαλές για ιατρική χρήση. Π.χ. το ασφαλές εναντιομερές της θαλιδομίδης κυκλοφορεί ως φάρμακο για λέπρα παρά το σάλο που προκάλεσε τη δεκαετία του 1950 (Teo K. S. et al. – 2002).

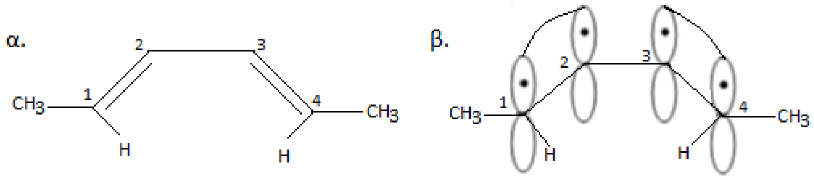
3.8 Συμμετρία p τροχιακών και στερεοχημεία οργανικών ενώσεων

Σε συζυγιακά π συστήματα, δηλ. σε οργανικές ενώσεις που περιέχουν εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς, συμβαίνουν αντιδράσεις κατά τις οποίες δύναται στα άκρα ενός ή περισσοτέρων διαφορετικών μορίων να δημιουργηθούν (ή/και να διασπασθούν) δεσμοί μεταξύ των ανυβριδοποίητων p_z ατομικών τροχιακών των ανθράκων που εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό, με αποτέλεσμα την κυκλοποίηση των ενώσεων. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται περικυκλικές και δύο κατηγορίες αυτών είναι οι ηλεκτροκυκλικές αντιδράσεις, όπου από ένα μόριο ανοικτής διάταξης σχηματίζεται δακτύλιος (εικ. 75-α) (η διαδικασία είναι αντιστρεπτή), και οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης, όπου από δύο μόρια σχηματίζεται δακτύλιος (εικ. 75-β). Το ερέθισμα για να πραγματοποιηθούν οι περικυκλικές αντιδράσεις προέρχεται από θερμική ή φωτοχημική διέγερση. Ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων και η μορφή που έχει το τελικό προϊόν εξηγείται με τους κανόνες των Woodward – Hoffmann (Νόμπελ Χημείας το 1965).



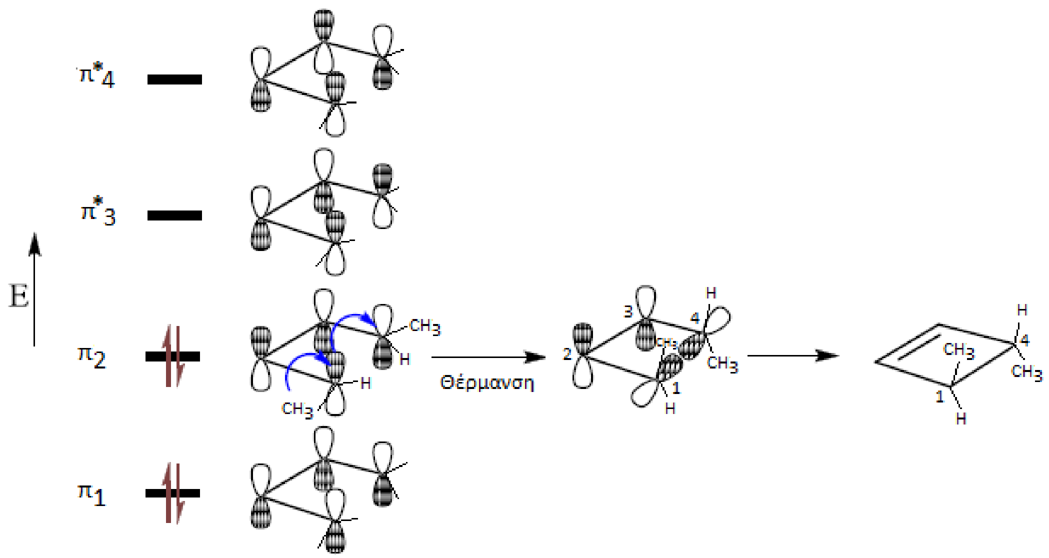
Εικ. 75. α) Ηλεκτροκυκλική αντίδραση κυκλοποίησης του 1,3–βουταδιενίου σε κυκλοβουτένιο, β) αντίδραση κυκλοπροσθήκης δύο μορίων αιθυλενίου που σχηματίζουν δακτύλιο κυκλοβουτανίου.

Θα αναφερθούμε σε δύο παραδείγματα ηλεκτροκυκλικής αντίδρασης. Στο πρώτο θα εξετάσουμε τη μέθυλο-υποκατεστημένη ένωση του 1,3-βουταδιενίου (εικ. 76-α), όπου στο μόριό της δημιουργούνται δύο διπλοί δεσμοί λόγω της παράλληλης αλληλοεπικάλυψης των τεσσάρων $2p_z$ ατομικών τροχιακών ανά ζεύγη μεταξύ των ανθράκων 1 – 2 και 3 – 4 της ανθρακικής αλυσίδας (εικ. 76-β).



Εικ. 76. α) Συντακτικός τύπος μέθυλο-υποκατεστημένου 1,3-βουταδιενίου, β) διακρίνονται τα ανυβριδοποίητα $2p_z$ ατομικά τροχιακά (που περιέχουν από ένα ηλεκτρόνιο) των ανθράκων που σχηματίζουν υβριδισμό sp^2, όπου παράλληλα αλληλεπικαλυπτόμενα, ανά ζεύγη μεταξύ των ανθράκων 1 – 2 και 3 – 4 της ανθρακικής αλυσίδας, σχηματίζουν δύο π δεσμούς.

Τα μοριακά τροχιακά που δημιουργούνται στο μόριο, αφού εμπλέκονται τέσσερα $2p_z$ ατομικά τροχιακά, είναι τέσσερα, δύο δεσμικά π_1 και π_2 και δύο αντιδεσμικά π^*_3 και π^*_4 (εικ. 77). Τα τέσσερα π ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα χαμηλότερης ενέργειας δεσμικά τροχιακά π_1 και π_2 (αρχή ελάχιστης ενέργειας) τοποθετημένα ανά δύο σε κάθε τροχιακό με αντιπαράλληλα σπιν (αρχή του Pauli). Τη δραστικότητα του μορίου καθορίζει το υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένο τροχιακό (HOMO, highest occupied molecular orbital), δηλ. το π_2. Στο μοριακό τροχιακό π_2 τα δύο ακραία ατομικά τροχιακά p_z έχουν αντίθετη φάση.

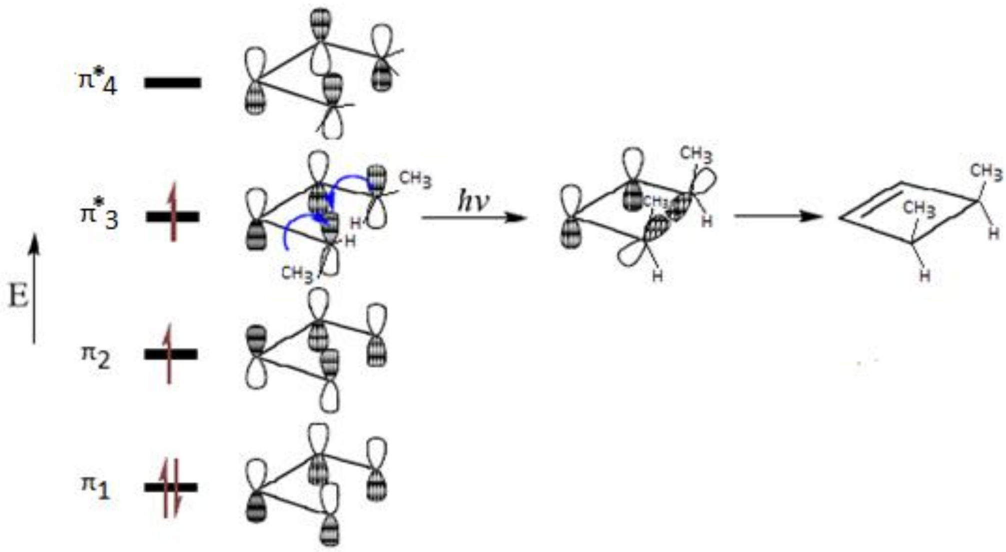


Εικ. 77. Ενεργειακό διάγραμμα π μοριακών τροχιακών του μέθυλο-υποκατεστημένου 1,3-βουταδιενίου. Αν θερμανθεί, τα ακραία p_z ατομικά τροχιακά του δεσμικού μοριακού τροχιακού π_2 στρέφονται κατά την ίδια φορά ώστε να δημιουργήσουν επικάλυψη σ δεσμού, μετασχηματίζοντας το μόριο σε κυκλικό.

Αν η ένωση θερμανθεί, τα ατομικά τροχιακά p_z μπορούν να στραφούν κατά 90^o κατά την ίδια φορά, ώστε να έρθουν σε επαφή υπό ίδια φάση και να συνδεθούν θετικά δημιουργώντας σ δεσμό, μετασχηματίζοντας έτσι τη γραμμική διάταξη σε δακτύλιο (εικ. 77). Για να μπορέσουν να περιστραφούν τα ακριανά ατομικά τροχιακά p_z αναιρείται η παράλληλη επικάλυψή τους με τα ατομικά τροχιακά p_z των ενδιάμεσων ανθράκων 2 και 3, οπότε οι διπλοί δεσμοί μεταξύ των ανθράκων 1 - 2 και 3 - 4 μετατρέπονται σε απλούς, ενώ διπλός δεσμός δημιουργείται τώρα μεταξύ των ανθράκων 2 - 3. Τελικά κατά τη διαδικασία σχηματισμού του δακτυλίου ο αριθμός των σ δεσμών αυξάνεται κατά 1, ενώ ο αριθμός των π δεσμών μειώνεται αντιστοίχως. Το διμέθυλο-κυκλοβουτένιο που προκύπτει εμφανίζει trans ισομέρεια [οι ίδιες ομάδες, π.χ. του μεθυλίου ($-CH_3$), εκτείνονται αντίθετα στο επίπεδο του δακτυλίου] και μάλιστα οι άνθρακες 1 και 4 εφόσον συνδέονται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες (H, CH_3, C με υβριδισμό sp^2, C με υβριδισμό sp^3) παρουσιάζουν οπτική ενεργότητα (§ 3.7).

Αν η προηγούμενη ένωση αντί για θέρμανση υποστεί φωτοχημική αντίδραση, ηλεκτρόνιο του μοριακού τροχιακού π_2 απορροφώντας φωτόνιο ανέρχεται στο ανώτερης ενέργειας αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό π^*_3 (εικ. 78), το οποίο πλέον αποτελεί το HOMO μοριακό τροχιακό που καθορίζει τη δραστικότητα του μορίου. Τα ακριανά ατομικά τροχιακά p_z της κατάστασης π^*_3 βρίσκονται σε φάση και για να μπορέσουν να σχηματίσουν σ δεσμό πρέπει να στραφούν αντίθετα ώστε να έχουμε θετική επικάλυψη και τελικά να σχηματιστεί ο δακτύλιος διμέθυλο-κυκλοβουτένιο, αλλά με cis ισομέρεια (οι ίδιες ομάδες, τα υδρογόνα ή τα μεθύλια, εκτείνονται προς την ίδια πλευρά του επιπέδου του δακτυλίου) (εικ. 78) και οπτική ενεργότητα των ατόμων άνθρακα που περιέχουν το μεθύλιο.

Θα υπολογίσουμε σε αυτό το σημείο την ενέργεια του φωτονίου που προκαλεί τη διέγερση του ηλεκτρονίου από την ενεργειακή κατάσταση π_2 στην π^*_3. Αντί του μορίου μέθυλο-υποκατεστημένου 1,3-βουταδιενίου θα χρησιμοποιήσουμε το 1,3-βουταδιένιο, μια και στοχεύουμε στην εκτίμηση του είδους του φωτονίου και όχι στην ακριβή τιμή της ενέργειάς του. Το 1,3-βουταδιένιο είναι το απλούστερο συζυγιακό π σύστημα όπου τα π ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινηθούν κατά μήκος του μορίου (συντονισμός ή μεσομέρεια).



Εικ. 78. Ενεργειακό διάγραμμα π μοριακών τροχιακών του μέθυλο-υποκατεστημένου 1,3-βουταδιενίου. Αν απορροφηθεί φωτόνιο, ηλεκτρόνιο του δεσμικού μοριακού τροχιακού $π_2$ θα διεγερθεί στο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό $π^*_3$. Τα ακραία p_z ατομικά τροχιακά του μοριακού τροχιακού $π_3$ στρέφονται σε αντίθετη φορά για να δημιουργήσουν σ δεσμό, μετασχηματίζοντας το μόριο σε κυκλικό (διμέθυλο-κυκλοβουτένιο).

Παραδείγματος χάρη, το π ζεύγος ηλεκτρονίων μπορεί να μετατοπιστεί στη μέση του μορίου μεταξύ των ανθράκων 2 και 3 και τα ακραία άτομα άνθρακα να αποκτήσουν θετικό και αρνητικό φορτίο μετατρέποντας το μόριο σε πολικό, και αντίστροφα να επιστρέψουν στην αρχική τους θέση, δίνοντας τις δομές συντονισμού του 1,3-βουταδιενίου που παρουσιάζονται στη συνέχεια:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \longleftrightarrow {}^{+}CH - CH = CH - {}^{-}CH_2 \longleftrightarrow {}^{-}CH - CH = CH - {}^{+}CH_2$$

Αυτό σημαίνει ότι ένα π ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί κατά μήκος του 1,3-βουταδιενίου. Η μετακίνηση του ηλεκτρονίου μπορεί να προσομοιωθεί, με σχετική ακρίβεια, με την κίνηση σωματιδίου εγκλωβισμένου σε μονοδιάστατο κουτί (σωληνάκι) μήκους L (particle in a box), όπου δε μπορεί να εξέλθει έξω από αυτό. Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια του σωματιδίου είναι κβαντωμένη με επιτρεπόμενες τιμές που δίνονται από την εξίσωση:

$$E_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$$

όπου n = 1, 2, 3, … είναι ο κβαντικός αριθμός της ενεργειακής κατάστασης που μπορεί να βρεθεί το σωματίδιο, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J · s η σταθερά του Plank, m η μάζα του σωματιδίου και L το μήκος του κουτιού. Στην περίπτωσή μας το μήκος του κουτιού είναι το μήκος του συζυγιακού π συστήματος, δηλ. το μήκος του βουταδιενίου που είναι L = 5,6 Å (ή 5,6 · 10^{-10} m), και το σωματίδιο είναι το ηλεκτρόνιο με μάζα m_e = 9,109 · 10^{-31} kg. Το ηλεκτρόνιο απορροφώντας προσπίπτον φωτόνιο ανέρχεται από τη δεύτερη ενεργειακή στάθμη π_2 ενέργειας E_2 (n = 2), στην τρίτη ενεργειακή στάθμη π^*_3 ενέργειας E_3 (n = 3). Η ενέργεια του φωτονίου ισούται με τη διαφορά ενέργειας των δύο ενεργειακών σταθμών, δηλ.:

$$E_{\varphi\omega\tau.} = \Delta E = E_3 - E_2 = (3^2 - 2^2) \cdot \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} = 5 \cdot \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$$

Το μήκος κύματός του φωτονίου σε σχέση με την ενέργειά του είναι:

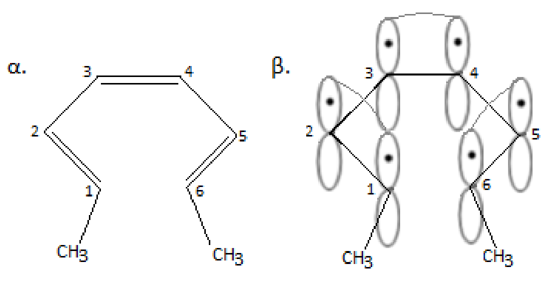
$$E_{\varphi\omega\tau.} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E_{\varphi\omega\tau.}}$$

όπου c = 3 · 10^8 m/s είναι η ταχύτητα του φωτός. Εισάγοντας την ενέργεια του φωτονίου $E_{\varphi\omega\tau.}$ που υπολογίσαμε, προκύπτει:

$$\lambda = \frac{8 \cdot m \cdot L^2 \cdot c}{5 \cdot h} = \frac{8 \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg} \cdot (5{,}6 \cdot 10^{-10}\mathrm{m})^2 \cdot 3 \cdot 10^8\mathrm{m/s}}{5 \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34}\, J \cdot s} \approx 207 \cdot 10^{-9}\, m \text{ ή } 207\, nm$$

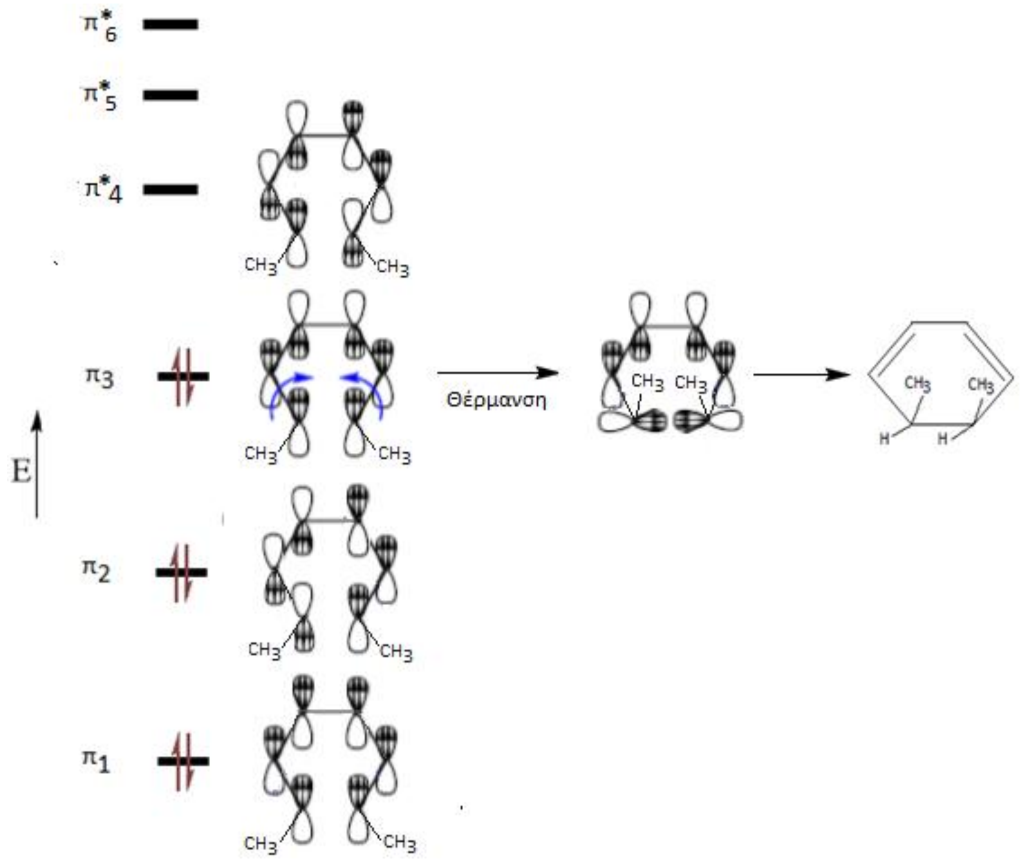
Δηλαδή το φωτόνιο που προκαλεί τη διέγερση του π ηλεκτρονίου ανήκει στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας UV (400 – 40 nm), και μάλιστα η τιμή που εξήχθη είναι σε πολύ καλή ταύτιση με την πειραματική τιμή των 217 nm για το 1,3-βουταδιένιο.

Το δεύτερο παράδειγμα ηλεκτροκυκλικής αντίδρασης συζυγιακού π συστήματος αναφέρεται στη μέθυλο-υποκατεστημένη ένωση του 1,3,5-εξατριενίου (εικ. 79-α), η οποία περιέχει τρεις διπλούς δεσμούς μεταξύ των ανθράκων 1 - 2, 3 - 4 και 5 - 6 (εικ. 79-β).



Εικ. 79. α) Συντακτικός τύπος του μέθυλο-υποκατεστημένου *1,3,5-εξατριενίου, β) διακρίνονται οι παράλληλες αλληλοεπικαλύψεις των $2p_z$ ατομικών τροχιακών όπου δημιουργούν τρεις π δεσμούς μεταξύ των ανθράκων 1 - 2, 3 - 4 και 5 - 6.*

Τα μοριακά τροχιακά που δημιουργούνται στο μόριο από την εμπλοκή των $2p_z$ ατομικών τροχιακών, είναι έξι, τρία δεσμικά π_1, π_2 και π_3 πλήρως κατειλημμένα από τα έξι π ηλεκτρόνια, και τρία αντιδεσμικά π^*_4, π^*_5 και π^*_6 (εικ. 80) (αναλύεται μόνο το π^*_4 τροχιακό). Το HOMO μοριακό τροχιακό είναι το π_3 όπου τα δύο ακραία ατομικά τροχιακά έχουν ίδια φάση. Μετά από θέρμανση του μορίου τα ακριανά $2p_z$ ατομικά τροχιακά για να επικαλυφθούν θετικά πρέπει να στραφούν κατά 90^o με αντίθετη φορά (εικ. 80). Έτσι σχηματίζεται μεταξύ τους σ δεσμός και το μόριο κλείνει στον δακτύλιο διμέθυλο-κυκλοεξαδιένιο, ο οποίος εμφανίζει cis ισομέρεια και οπτική ενεργότητα των ατόμων άνθρακα που περιέχουν το μεθύλιο.



Εικ. 80. Ενεργειακό διάγραμμα π μοριακών τροχιακών του μέθυλο-υποκατεστημένου 1,3,5-εξατριενίου. Αν θερμανθεί, τα ακραία p_z ατομικά τροχιακά του ενεργειακά ανώτερου κατειλημμένου δεσμικού μοριακού τροχιακού π_3 στρέφονται σε αντίθετη φορά για να δημιουργηθεί σ δεσμός, μετασχηματίζοντας το μόριο σε κυκλικό (διμέθυλο-κυκλοεξαδιένιο).

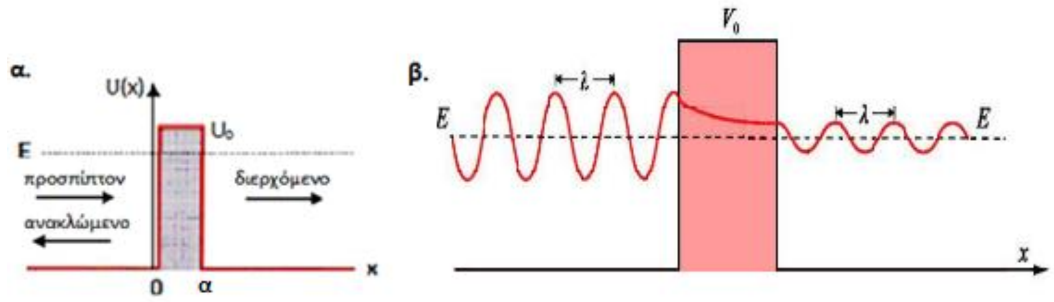
Οι κανόνες των Woodward – Hoffmann εξηγούν τον μηχανισμό των περικυκλικών αντιδράσεων μέσω της συμμετρίας των p τροχιακών και την αναγκαιότητα μείωσης της ενέργειας του συστήματος. Γνωρίζοντας τον μηχανισμό μπορούμε να σχεδιάσουμε τέτοιου είδους αντιδράσεις και να προβλέψουμε την έκβασή τους, ώστε στη συνέχεια ρυθμίζοντας τις πειραματικές συνθήκες να παρασκευάζουμε ενώσεις προστοχευμένων ιδιοτήτων, όπως κατάλληλης στερεοχημικής δομής, δραστικότητας ή οπτικής ενεργότητας.

3.9 Κβαντικό φαινόμενο σήραγγας του άνθρακα

Σύμφωνα με την κλασική φυσική όταν ένα σωματίδιο ενέργειας E συναντήσει ένα φράγμα δυναμικού U υψηλότερης ενέργειας (E < U) θα ανακλαστεί και θα επιστρέψει πίσω. Ως παράδειγμα κατανόησης θα αναφέρουμε ένα μακροσκοπικό σύστημα που σχετίζεται με ένα τρενάκι του λούνα παρκ (εικ. 81). Όταν περνάει από το κατώτερο σημείο της διαδρομής A θεωρούμε ότι έχει δυναμική βαρυτική ενέργεια μηδέν (U = 0) και τότε η συνολική του ενέργεια είναι μόνο η κινητική του $E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$. Μπροστά από το τρενάκι βρίσκεται ένα εμπόδιο ύψους h και δυναμικής ενέργειας U = m · g · h (σημείο B της διαδρομής), δηλ. ένα φράγμα δυναμικού. Για να φθάσει στο ψηλότερο σημείο B της διαδρομής πρέπει όταν περνάει απ' το A να έχει ενέργεια E ≥ U, αλλιώς θα φθάσει σε χαμηλότερο σημείο και θα ξανακυλήσει πίσω (θα ανακλαστεί).

Εικ. 81. Τρενάκι του λούνα παρκ. Αν η ενέργειά του στο σημείο A είναι μικρότερη από τη δυναμική στο σημείο B δε θα μπορέσει να περάσει από το ύψωμα h.

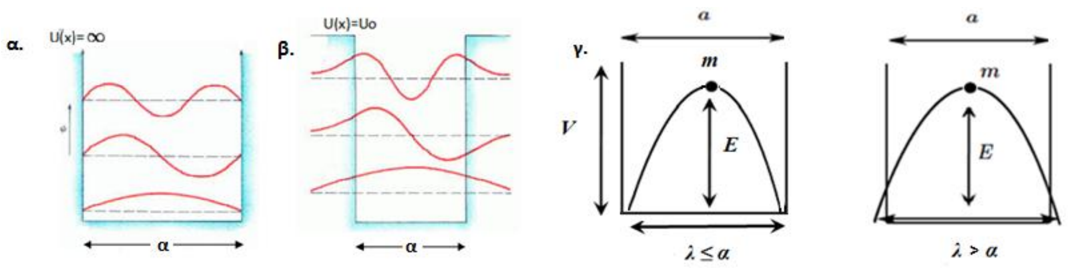
Στην κβαντομηχανική όμως συμβαίνει το παράδοξο ένα σωματίδιο που θα βρεθεί αντιμέτωπο με ένα φράγμα δυναμικού υψηλότερου από την ενέργειά του, μερικές φορές εφόσον δε μπορεί να περάσει πάνω από το φράγμα, περνάει μέσα από αυτό (εικ. 82-α). Στην περίπτωση που το σωματίδιο είναι ηλεκτρόνιο τότε το φράγμα αντιστοιχεί σε δυναμική ενέργεια ηλεκτρικού πεδίου. Ας υποθέσουμε ότι ηλεκτρόνιο προσπίπτει σε φράγμα δυναμικού ύψους U_o και πλάτους α ισχύοντας οι περιορισμοί $U = U_o$ για $0 \leq x \leq α$ και $U = 0$ για $x < 0$ και $x > α$. Τότε οι λύσεις των εξισώσεων Schrödinger, εκατέρωθεν και εντός του φράγματος, δίνουν μορφή κυματοσυνάρτησης για το ηλεκτρόνιο που περνάει μέσα από το φράγμα και διαδίδεται στην απέναντι πλευρά του με αισθητά μειωμένο πλάτος, δηλ. με μικρότερη πιθανότητα ύπαρξης αλλά όχι και μειωμένης ενέργειας (εικ. 82-β).



Εικ. 82. α) Σκέδαση σωματιδίου ενέργειας Ε σε φράγμα δυναμικού U_o με $E<U_o$ όπου υπάρχει πιθανότητα διέλευσης, β) η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου μειώνεται εκθετικά εντός του φράγματος με πιθανότητα το σωματίδιο να φθάσει ως την άλλη πλευρά και να συνεχίσει την κίνησή του.

Το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο σήραγγας γιατί το σωματίδιο εμφανίζεται σαν να διαφεύγει μέσα από τούνελ που δημιουργεί στο φράγμα δυναμικού. Αρκετά φυσικά φαινόμενα και εφαρμογές βασίζονται στο κβαντικό φαινόμενο σήραγγας. Ιστορικά η ακτινοβολία α ήταν η πρώτη περίπτωση που ερμηνεύτηκε με αυτό το κβαντομηχανικό φαινόμενο, όπου για να μπορέσει το σωμάτιο α (πυρήνας ηλίου) να διαφύγει από το πεδίο των ελκτικών πυρηνικών δυνάμεων πρέπει να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού του πυρήνα, το ίδιο δε συμβαίνει και στις ραδιενεργές διασπάσεις των πυρήνων. Επίσης για να συμβεί σύντηξη στα άστρα οι πυρήνες πρέπει να 'αγγίξουν' ο ένας τον άλλον περνώντας μέσω σήραγγας από το φράγμα δυναμικού που υψώνει ανάμεσά τους η ηλεκτροστατική άπωση των φορτίων τους. Το φαινόμενο έχει θέσει τις προϋποθέσεις του σχηματισμού των μορίων και της επίτευξης των χημικών αντιδράσεων, άρα της ύπαρξής μας, αφού μέσω αυτού τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδούν από το ένα άτομο στο άλλο για να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς, περνώντας συνεχώς μέσα από τον ενδιάμεσο απαγορευμένο χώρο των δύο ατόμων. Η ψυχρή εκπομπή ηλεκτρονίων από τα μέταλλα οφείλεται σε αυτό το φαινόμενο καθώς και η λειτουργία αρκετών ημιαγωγών (δίοδος σήραγγας) και υπεραγώγιμων διατάξεων. Η πιο εντυπωσιακή εφαρμογή δε του φαινομένου είναι η δημιουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σήραγγας (STM) με το οποίο εξετάζουμε τις επιφάνειες αντικειμένων σε μεγέθυνση μεγαλύτερη από 500.000 φορές (τα κοινά μικροσκόπια μεγεθύνουν περίπου 2.000 φορές). Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στις χημικές αντιδράσεις μέσω του φαινομένου σήραγγας και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σήραγγας.

Η πιθανότητα διείσδυσης σωματιδίου σε απαγορευμένη περιοχή περιγράφεται από την πιθανότητα διαφυγής του από πηγάδι δυναμικού. Πηγάδι δυναμικού είναι η περίπτωση όπου ένα σωματίδιο είναι εγκλωβισμένο σε χώρο μηδενικής δυναμικής ενέργειας διάστασης α, όπου έξω από αυτόν τον χώρο υπάρχει κάποιο δυναμικό. Αν το δυναμικό είναι άπειρο ($U \rightarrow \infty$) το πηγάδι ονομάζεται απειρόβαθο. Το σωματίδιο τότε παίρνει κβαντισμένες τιμές ενέργειας ($E_n = \left[\frac{h^2}{8 \cdot m \cdot \alpha^2}\right] \cdot n^2$, n = 1, 2, 3,…) χωρίς να μπορεί ποτέ να ακινητοποιηθεί, αντίθετα από την κλασική φυσική, η δε πιθανότητα διείσδυσης στον απαγορευμένο χώρο είναι μηδενική (εικ. 83-α). Αυτή η περίπτωση χρησιμοποιείται, παραδείγματος χάρη, για την εύρεση της ενέργειας των ηλεκτρονίων που περιφέρονται γύρω από τον πυρήνα.



Εικ. 83. α) Ενεργειακές στάθμες σωματίου σε απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού, β) ενεργειακές στάθμες σε πεπερασμένου βάθους δυναμικού με πιθανότητα να βρεθεί και εκτός πηγαδιού, γ) το μήκος κύματος de Broglie πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το πλάτος του πηγαδιού για να εκτείνεται η κυματοσυνάρτηση στον απαγορευμένο χώρο.

Όταν όμως το σωματίδιο κινείται σε πηγάδι δυναμικού πεπερασμένου βάθους $U = U_o$ ($U = 0$ για $0 \leq x \leq \alpha$ και $U = U_o$ όταν $x < 0$ και $x > \alpha$) με ενέργεια $E < U_o$, ενώ με την κλασική φυσική δε μπορεί να διαφύγει απ' το πηγάδι, η κβαντική λύση επιτρέπει στο σωματίδιο να βρεθεί και έξω από αυτό. Δηλαδή η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου εκτείνεται και εκτός ορίων του πηγαδιού (εικ. 83-β), θέτοντας ως απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί το φαινόμενο σήραγγας, το μήκος κύματος de Broglie του σωματιδίου να είναι μεγαλύτερο από το πλάτος του φρέατος ($\lambda > \alpha$) (εικ. 83-γ).

Το σωματίδιο εντός του πηγαδιού ($U = 0$) έχει μόνο κινητική ενέργεια και σύμφωνα με την κινητική θεωρία ισχύει: $E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \upsilon^2 = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T$, όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία. Επιλύοντας την προηγούμενη σχέση ως προς την ταχύτητα του σωματιδίου προκύπτει: $\upsilon = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m}}$. Το μήκος κύματος de Broglie του σωματιδίου ισούται με $\lambda = \frac{h}{m \cdot \upsilon}$ και σε συνδυασμό με την προηγούμενη σχέση της ταχύτητας έχουμε:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3 \cdot m \cdot k_B \cdot T}}$$

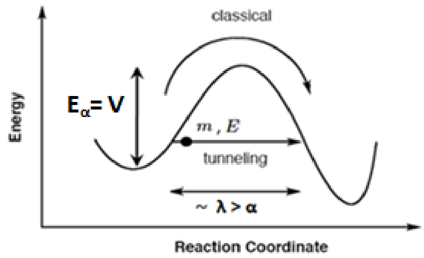
Σύμφωνα με αυτή την έκφραση, η επίτευξη μεγαλύτερου μήκους κύματος de Broglie, ώστε να είναι εφικτή η προσπέλαση ενός φράγματος δυναμικού (λ>α), είναι πιθανότερο να συμβεί για σωματίδια μικρής μάζας (m↓) ή/και για χαμηλές θερμοκρασίες (T↓).

Τα ελαφριά σωματίδια λοιπόν θα εμφανίζουν μεγαλύτερο μήκος κύματος de Broglie και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (ίδια κινητική ενέργεια) θα μπορούν να διεισδύσουν σε μεγαλύτερη απόσταση εντός απαγορευμένου χώρου. Όμως, σε θερμοκρασίες δωματίου ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες που συμβαίνουν και οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις, μήκη κύματος de Broglie με αυξημένες πιθανότητες διέλευσης μέσα από φράγματα δυναμικού εμφανίζουν κυρίως τα ηλεκτρόνια που έχουν και τη μικρότερη μάζα (1/1736 amu), με τιμές π.χ. 60,84 Å στους 27 ^{o}C και 37,90 Å στους 500 ^{o}C, ενώ τα άλλα ελαφριά στοιχεία έχουν μειωμένες πιθανότητες διαφυγής λόγω μικρού μήκους κύματος (πίνακας 2).

Σωματίδιο	Ατομική μάζα (amu)	Μήκος κύματος de Broglie λ (Å)			
		-210 ^{o}C	-100 ^{o}C	27 ^{o}C	500 ^{o}C
e^-	1/1736	132,76	80,11	60,84	37,90
H	1	3,19	1,92	1,46	0,91
D	2	2,25	1,36	1,03	0,64
T	3	1,84	1,11	0,84	0,53
C	12	0,92	0,56	0,42	0,26
Br	80	0,36	0,21	0,16	0,10

Πίνακας 2. Μήκος κύματος de Broglie μερικών σωματιδίων σε τέσσερεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Ελαττούμενη η μάζα ή/και η θερμοκρασία το μήκος κύματος μεγαλώνει.

Σύμφωνα με την κλασική φυσική, ένα χημικό σύστημα για να αντιδράσει πρέπει να δεχθεί ενέργεια ώστε να ξεπεράσει το φράγμα ενεργοποίησης (E_α) και έτσι να οδηγηθεί σε δημιουργία προϊόντων, ενώ μέσω του φαινομένου σήραγγας, χωρίς να δοθεί έξωθεν ενέργεια μπορεί να πραγματοποιήσει χημική αντίδραση περνώντας μέσα από το φράγμα δυναμικού με τη δημιουργία κβαντομηχανικού τούνελ (εικ. 84). Το πλάτος του φράγματος σε αυτή την περίπτωση είναι τάξεως Å, δηλ. ενδοατομικών ή ενδομοριακών αποστάσεων, και τα σωματίδια που μπορούν πιο εύκολα να καλύψουν τέτοιες αποστάσεις μεταξύ δύο γειτονικών ελκτικών κέντρων είναι τα ηλεκτρόνια. Γι' αυτό τα ηλεκτρόνια είναι τα πλέον ικανά σωματίδια για κβαντομηχανικές διελεύσεις σήραγγας και με αυτό τον τρόπο συμμετέχουν σε όλες τις χημικές αντιδράσεις.



Εικ. 84. Πραγματοποίηση χημικής αντίδρασης: με τον κλασικό τρόπο το σύστημα πρέπει να δεχθεί ενέργεια για να περάσει πάνω από το φράγμα ενεργοποίησης, β) κβαντομηχανικά μπορεί να επιτευχθεί περνώντας διαμέσου του φράγματος λόγω φαινομένου σήραγγας.

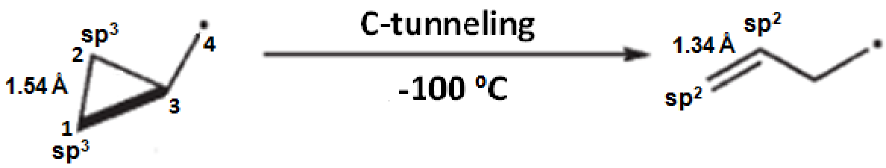
Τα υπόλοιπα ελαφριά σωματίδια μπορούν να πραγματοποιήσουν χημικές αντιδράσεις, περνώντας μέσα από φράγματα δυναμικού, αν εκμεταλλευτούν περισσότερο τον δεύτερο παράγοντα αύξησης του μήκους κύματος de Broglie, που είναι η μείωσή της θερμοκρασίας. Καθόσον γνωρίζουμε, οι χημικές αντιδράσεις καθίστανται πιο αργές σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, αφού υπάρχει λιγότερη ενέργεια για να ξεπεραστεί το φράγμα ενέργειας. Η κβαντική μηχανική όμως επιτρέπει σε ένα σύστημα να προσπεράσει την κλασική θεωρία με το να σκάψει το ενεργειακό φράγμα παρά να το υπερβεί, με αποτέλεσμα την επίτευξη χημικών αντιδράσεων σε κρυογονικές συνθήκες. Σε αυτές τις συνθήκες το μήκος κύματος των ελαφριών σωματιδίων αυξάνεται περαιτέρω, όπου π.χ. στους -210 ^{o}C το ηλεκτρόνιο εμφανίζει μήκος κύματος 132,76 Å, ενώ το υδρογόνο (πρώτιο) και ο άνθρακας 3,19 Å και 0,92 Å αντίστοιχα (πίνακας 2). Αν εξαιρέσουμε τα ηλεκτρόνια που το μήκος κύματος de Broglie αυξάνεται περαιτέρω, από τα υπόλοιπα ελαφριά σωματίδια ευκολότερα πραγματοποιούν φαινόμενο σήραγγας τα άτομα υδρογόνου, αλλά έχει παρατηρηθεί και για άλλα άτομα όπως το άζωτο και ο άνθρακας.

Η βασική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση αντιδράσεων φαινομένου σήραγγας βασίζεται στη μελέτη της χημικής κινητικής της αντίδρασης ισοτόπων, δηλ. στην αλλαγή που εμφανίζεται στον ρυθμό της αντίδρασης όταν ένα άτομο του αντιδραστηρίου αντικαθίσταται από ένα από τα ισότοπά του. Για τη μελέτη του κβαντικού φαινομένου σήραγγας υδρογόνου αντικαθίσταται το πρώτιο ^{1}H με δευτέριο ^{2}H (αύξηση μάζας 100 %), ενώ για το αντίστοιχο φαινόμενο άνθρακα υποκαθίσταται ο άνθρακας ^{12}C με τον ^{13}C (αύξηση μάζας 8 %). Λόγω της αύξησης της μάζας, το συγκεκριμένο βαρύτερο ισότοπο εμφανίζει μικρότερο μήκος κύματος de Broglie, δηλ. μικρότερη πιθανότητα διαφυγής μέσα από κβαντικό τούνελ, με αποτέλεσμα το αντιδρών μόριο που το περιέχει να παρουσιάζει μειωμένους ρυθμούς αντίδρασης και έτσι να δίνει μικρότερη ποσότητα προϊόντων. Μέσω φασματοσκοπίας NMR (§ 3.19) ανιχνεύεται η ποσότητα των μορίων που περιέχουν ισότοπα με μη μηδενικό πυρηνικό σπιν (^{1}H, ^{2}H, ^{13}C), αφού μόνο αυτά είναι ανιχνεύσιμα από τη συσκευή, και εντοπίζεται η θέση του ισοτόπου ή ο τρόπος σύνδεσής του στο εσωτερικό της δομής των παραγόμενων μορίων. Έτσι επιτυγχάνεται η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης και διευκρινίζονται τυχούσες κβαντικές μετακινήσεις σήραγγας των ατόμων. Στη συνέχεια θα αναφέρουμε δύο παραδείγματα αντίδρασης σε κρυογονικές συνθήκες μέσω κβαντικού φαινομένου σήραγγας υδρογόνου και άνθρακα.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά έρευνα Βρετανών επιστημόνων (Shannon R. et al. – 2013) όπου πραγματοποίησαν αντίδραση μεταξύ μεθανόλης και ρίζας υδροξυλίου προς δημιουργία ρίζας $CH_3O\cdot$ στους -210 ^{o}C (63K). Η μετρούμενη ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη ακόμη και από αυτή που παρατηρείται στους -73 ^{o}C (200K). Μια πιθανή εξήγηση του μηχανισμού της αντίδρασης είναι η δημιουργία ενός ενδιάμεσου συμπλόκου μεταξύ του υδροξυλίου και της μεθανόλης που μειώνει μεν την ενέργεια ενεργοποίησης, αλλά όχι τόσο ώστε να πραγματοποιηθεί η ένωση των μορίων περνώντας με τον κλασικό τρόπο πάνω απ' το ενεργειακό φράγμα, αφού στη θερμοκρασία των -210 ^{o}C δεν υπάρχει η απαραίτητη θερμική ενέργεια ώστε να ικανοποιηθεί το κινητικό κριτήριο. Η λύση δίνεται από την κβαντομηχανική. Στο σύμπλοκο που δημιουργείται τα δύο μόρια συνδέονται διαμέσου δεσμού υδρογόνου ($CH_3O\text{-}H\cdots O\text{-}H$) με μήκος περίπου 1,8 Å (γενικά ο δεσμός υδρογόνου εμφανίζει μήκη δεσμού από 1,5 έως 2,5 Å). Σε αυτές τις θερμοκρασίες το υδρογόνο εμφανίζει μήκος κύματος de Broglie περίπου 3 Å και έτσι μπορεί να διέλθει μέσα από την απαγορευμένη περιοχή που οριοθετεί ο δεσμός υδρογόνου, και από τη μεθανόλη να βρεθεί στη ρίζα υδροξυλίου. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ρίζας $CH_3O\cdot$ και ενός μορίου νερού, η δε χημική αντίδραση περιγράφεται από την επόμενη χημική εξίσωση:

$$CH_3OH + \cdot OH \rightarrow [\, CH_3O\text{-}H\cdots O\text{-}H \,] \rightarrow CH_3O\cdot + H_2O$$

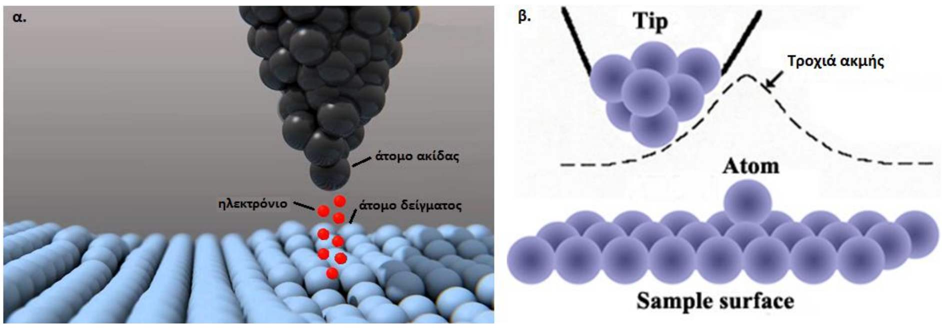
Το δεύτερο παράδειγμα αφορά κβαντικό φαινόμενο σήραγγας άνθρακα και συγκεκριμένα αναφέρεται στην πραγματοποίηση αναδιαμόρφωσης της δομής του υδρογονάνθρακα cyclopropylcarbinyl radical (Gonzalez - James O. et al. – 2010) Μέσω φαινομένου σήραγγας ατόμου άνθρακα ο τριμελής δακτύλιος της ένωσης ανοίγει και σχηματίζεται γραμμική δομή (εικ. 85), αναδιάταξη που συντελείται σε θερμοκρασία -100 ^oC εμφανίζοντας μάλιστα πολύ μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης (κ = 10^8 sec^{-1}). Στον τριμελή δακτύλιο του υδρογονάνθρακα οι άνθρακες συνδέονται με απλούς δεσμούς C-C μέσω υβριδισμού sp^3, μήκους δεσμού 1,54 Å και ενέργειας δεσμού 346 kJ/mol, ενώ μετά την αναδιαμόρφωση δημιουργείται στο άκρο του γραμμικού μορίου διπλός δεσμός C=C με υβριδισμό sp^2 και μήκος δεσμού 1,34 Å. Σύμφωνα με την θερμοδυναμική, για να διασπαστεί ο απλός δεσμός πρέπει να δοθεί ενέργεια περίπου ίση με την ενέργεια δεσμού 346 kJ/mol (στην ουσία λίγο διαφορετική γιατί η ενέργεια διάσπασης απλού δεσμού αλλάζει ανάλογα με τη μοριακή διάταξη στην οποία συμμετέχουν οι δύο άνθρακες), αλλά σε συνθήκες θερμοκρασίας -100 ^oC αυτό δεν είναι εφικτό. Σε αυτή τη θερμοκρασία το μήκος κύματος του άνθρακα είναι 0,56 Å και πιθανόν, κβαντομηχανικά επιτρεπτώς, ο άνθρακας 1 του τριγωνικού δακτυλίου μπορεί να διέλθει μέσα από απαγορευμένη περιοχή απόστασης 0,2 Å, ίσης με τη διαφορά των μηκών δεσμού απλού και διπλού (1,54–1,34 = 0,2 Å) και να πλησιάσει τον άνθρακα 2 σε απόσταση 1,34 Å. Σε αυτή την απόσταση μπορεί να συνδεθεί μαζί του με διπλό δεσμό, με αποτέλεσμα ο απλός δεσμός μεταξύ των ανθράκων 1 και 3 του δακτυλίου να μην έχει πλέον λόγο ύπαρξης και να εγκαταλείπεται ως μη αναγκαίος, το δε μόριο να μετατρέπεται σε γραμμικό.



Εικ. 85. Σχηματική αναπαράσταση αναδιαμόρφωσης της δομής του υδρογονάνθρακα cyclopropylcarbinyl *σε κρυογονικές συνθήκες (-100* ^oC*) μέσω φαινομένου σήραγγας ατόμου άνθρακα που σε αυτές τις συνθήκες εμφανίζει μήκος κύματος 0,5 Å. Πιθανόν ο άνθρακας 1 του δακτυλίου πλησιάζει τον 2 σε απόσταση ίση με τη διαφορά των μηκών δεσμού απλού και διπλού (1,54– 1,34 = 0,2 Å) και συνδέεται μαζί του με διπλό δεσμό, ενώ στη συνέχεια εγκαταλείπεται ο δεσμός μεταξύ των ανθράκων 1 και 3 και το μόριο μετατρέπεται σε γραμμικό.*

Η επιβεβαίωση ότι οργανικές αντιδράσεις είναι εφικτές μέσω του φαινομένου σήραγγας σε κρυογονικές συνθήκες, ενίσχυσε τις απόψεις για την προέλευση της ζωής από οργανικά μόρια που δημιουργήθηκαν στο σύμπαν και προώθησε την έρευνα της παρασκευής ενώσεων που θα μπορούν να πραγματοποιηθούν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να αξιοποιηθούν σε επιστημονικούς τομείς όπως αυτός της χημείας διαστήματος.

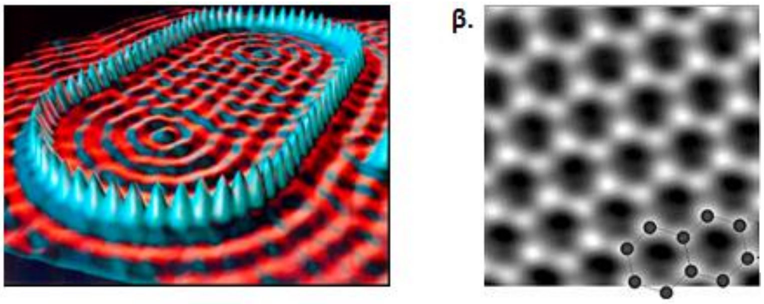
Μία άλλη εφαρμογή του κβαντομηχανικού φαινομένου διέλευσης σωματιδίου μέσα από φράγμα δυναμικού είναι η δημιουργία του Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscope - STM) που ανακαλύφθηκε το 1981 από τους Binnig G. και Rohrer H. (Νόμπελ Φυσικής - 1986) στα εργαστήρια της IBM στη Ζυρίχη. Με την κατασκευή του επιτεύχθηκε η απεικόνιση των ατόμων ή των μορίων που ήταν όνειρο πολλών δεκαετιών. Στηρίζεται στην πιθανότητα που έχουν τα ηλεκτρόνια να περάσουν μέσα από την απαγορευμένη περιοχή που υπάρχει ανάμεσα σε δύο άτομα χρησιμοποιώντας το φαινόμενο σήραγγας. Αποτελείται από μια ακίδα βολφραμίου, με ακμή 1-2 ατόμων, που μπορεί να πλησιάσει εξαιρετικά κοντά στο δείγμα σε απόσταση ατομικής ακτίνας, και τότε τα ηλεκτρόνια ρέουν από την ακίδα στο δείγμα ή αντίστροφα, δημιουργώντας ρεύμα μικρής έντασης (εικ. 86-α). Για να διατηρηθεί σταθερή η ένταση του ρεύματος η ακίδα μετακινείται πάνω κάτω με αποτέλεσμα να ακολουθεί το περίγραμμα των ατόμων (εικ. 86-β). Έτσι σαρώνοντας την επιφάνεια χαρτογραφεί την περιοχή, όπου με τη βοήθεια υπολογιστή επιτυγχάνεται τοπογραφική απεικόνιση του δείγματος.



Εικ. 86. α) Σχηματική αναπαράσταση Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας όπου ηλεκτρόνια διαπερνούν τον κενό χώρο μεταξύ των ατόμων της ακίδας και των ατόμων του δείγματος, β) η ακίδα ακολουθεί το περίγραμμα των ατόμων.

Το υπό εξέταση υλικό πρέπει να είναι αγώγιμο, ενώ αν είναι μονωτής επιμεταλλώνεται με χρυσό ή πλατίνα. Η αγωγιμότητα είναι αναγκαία για να περνά το ρεύμα σήραγγας και να μη συσσωρεύεται φορτίο κάτω από την ακίδα όπου θα απωθεί και θα σταματάει τη ροή ηλεκτρονίων. Επίσης το δείγμα πρέπει να αντέχει στο κενό, διότι η συσκευή λειτουργεί σε τέτοιο περιβάλλον ώστε να μη διαχέεται η ηλεκτρονική δέσμη σήραγγας απ' τα μόρια του αέρα.

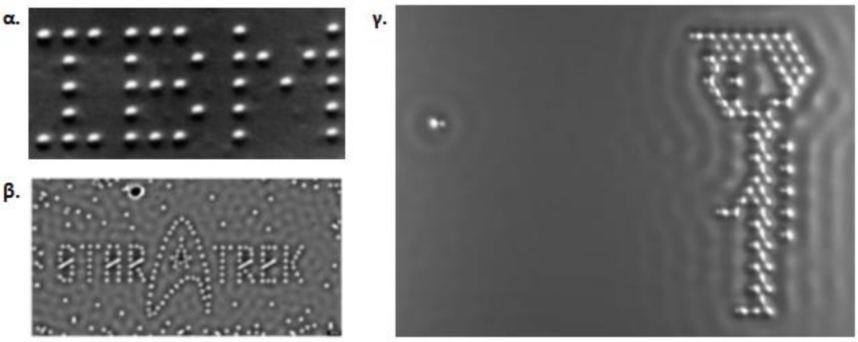
Οι εικόνες που λαμβάνονται από το STM είναι εντυπωσιακές και χρησιμοποιούνται για τη μελέτη επιφανειών και φαινομένων προσρόφησης, κυρίως σε μεταλλικές επιφάνειες, αλλά και σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές. Στις επόμενες αναπαραστάσεις παρουσιάζεται απεικόνιση ατόμων σιδήρου σε παράταξη σχήματος σταδίου πάνω σε επιφάνεια χαλκού (εικ. 87-α), καθώς και η επιφάνεια του υπερμοριακού πλέγματος του γραφενίου όπου διακρίνονται οι εξαγωνικοί βενζολικοί δακτύλιοι (εικ. 87-β).



Εικ. 87. Απεικονίσεις μικροσκοπίου STM: α) Άτομα σιδήρου σε διάταξη σταδίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, β) επιφάνεια γραφενίου όπου διακρίνεται η εξαγωνική διάταξη των ατόμων άνθρακα.

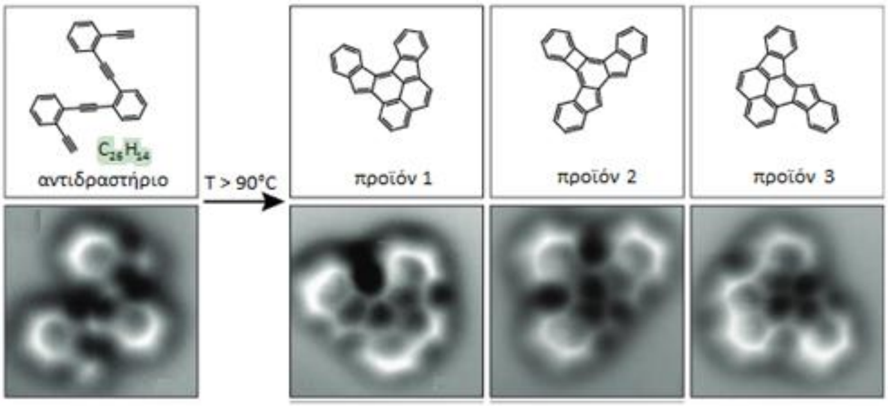
Αυτό το όργανο όμως δεν ήταν επαναστατικό μόνο στο να φωτογραφίζει την ύλη σε ατομική κλίμακα, αλλά και στη δυνατότητα που δίνει να αγγίζουμε μόνο ένα άτομο τη φορά και να το μετακινούμε αυτοβούλως, επιτρέποντας να οικοδομούμε πρωτοφανείς αρχιτεκτονικές ατομικές δομές. Πρώτη η εταιρεία IBM έδειξε ότι μπορεί να χειραγωγήσει τα άτομα παρουσιάζοντας καλλιτεχνικές φωτογραφίες περίτεχνων ομαδοποιήσεων αυτών, όπως ο σχηματισμός του λογότυπού της IBM με μετακίνηση 35 ατόμων ξένου (εικ. 88-α) ή το λογότυπο της γνωστής σειράς ταινιών Star Trek μετακινώντας μεμονωμένα άτομα άνθρακα (εικ. 88-β).

Οι φυσικοί νανοτεχνολογίας της IBM χρησιμοποιώντας την προαναφερθείσα τεχνική δημιούργησαν τη μικρότερη ταινία stop-motion του κόσμου η οποία βραβεύτηκε με ρεκόρ Γκίνες. Η ταινία παριστάνει ένα αγόρι που συναντά ένα άτομο και γίνονται φίλοι (εικ. 88-γ). Για τη δημιουργία των πλάνων της ταινίας τοποθέτησαν μόρια μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε επιφάνεια χαλκού. Το μονοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιήθηκε εξαιτίας της ανθεκτικότητάς του, μια και εμφανίζει τον ισχυρότερο γνωστό χημικό δεσμό, αλλά και λόγω των διαφορετικών ατομικών ακτίνων του άνθρακα και του οξυγόνου, ώστε το μόριο να προσδώσει την απαραίτητη αντίθεση φωτεινότητας (contrast) που επιβάλλεται στις ασπρόμαυρες εικόνες (Βίντεο youtube: 'A Boy And His Atom: The World's Smallest Movie' − https://www.youtube.com/watch ?v=oSCX78-8-q0).



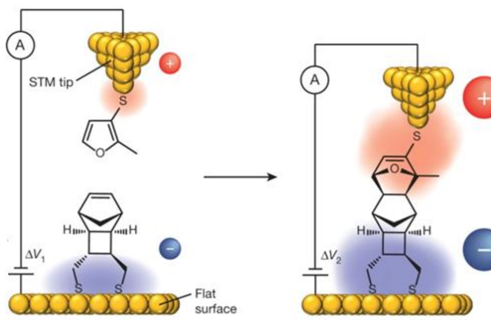
Εικ. 88. Δημιουργίες της εταιρείας IBM με μετακίνηση μεμονωμένων ατόμων μέσω μικροσκοπίου STM: α) σχηματισμός του ομώνυμου λογοτύπου με άτομα ξένου, β) σχηματισμός του λογοτύπου της σειράς ταινιών Star Trek με άτομα άνθρακα, γ) πλάνο της ταινίας 'A Boy And His Atom' όπου δομικός λίθος της εικόνας είναι το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα.

Οι καλλιτεχνικές δημιουργίες ατομικής κλίμακας με χρήση STM μικροσκοπίας ανέδειξαν την ισχύ της μεθόδου. Η έρευνα όμως δε σταμάτησε μόνο στις εικαστικής παρέμβασης δημιουργίες των επιστημόνων, αλλά χρησιμοποιήθηκε και σε άλλους τομείς. Στον τομέα της ηλεκτρονικής η εταιρεία IBM το 2012 ανακοίνωσε ότι δημιούργησε τον μικρότερο αποθηκευτικό χώρο ενός bit που αποτελείται από 12 άτομα άνθρακα. Πρόκειται για σημαντική ανακάλυψη, αφού η τρέχουσα τεχνολογία αποθηκεύει το 1 bit σε επιφάνεια σκληρού δίσκου που αποτελείται από 1.000.000 άτομα και γι' αυτό υπόσχεται μικρότερα και ισχυρότερα αποθηκευτικά ψηφιακά μέσα. Σημαντική όμως είναι η χρήση της μεθόδου στην οργανική χημεία αφού επιτρέπει την οπτικοποίηση της χημικής δομής των μορίων με αποτέλεσμα την άμεση παρακολούθηση του μηχανισμού της αντίδρασης και την αποκάλυψη των ενδιάμεσων προϊόντων που τυχόν δημιουργούνται. Στην εικόνα 89 φαίνεται η αρχική ουσία phenylene-1,2-ethynylenes ($C_{26}H_{14}$) όπου με μια αντίδραση κυκλοποίησης παρασκευάζεται μείγμα τριών προϊόντων. Η μικροσκοπία STM επέτρεψε την κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω του προσδιορισμού των τριών δομών του μείγματος που προέκυψε (Oteyza G. et al.).



Εικ. 89. Κυκλοποίηση της ουσίας $C_{26}H_{14}$ όπου τα συστατικά του μείγματος των προϊόντων οπτικοποιήθηκαν με μικροσκόπιο STM.

Το βασικότερο όμως πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η επιλεκτικότητα και ακρίβεια που παρέχει, ώστε να επεμβαίνουμε στο χημικό σύστημα τοποθετώντας το κατάλληλο άτομο ή μόριο στο σημείο του υποστρώματος που επιθυμούμε. Στην εικόνα 90 αναπαρίσταται μια αντίδραση κυκλοπροσθήκης Diels–Alder (Aragonès A. et al. - 2016). Παράγωγο φουρανίου (2-methyl-3-furanthiol), που αποτελεί το διένιο της αντίδρασης, είναι προσαρτημένο στην ακμή του μικροσκοπίου STM μέσω μιας θειόλης. Το διενόφιλο έχει συνδεθεί με δύο θειόλες σε υπόστρωμα χρυσού. Πλησιάζοντας την ακίδα του STM στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται σύνδεση των μορίων. Η κατάλυση της αντίδρασης δε γίνεται με κλασικά χημικά αντιδραστήρια, αλλά μέσω του μικροσκοπίου STM, όπου τα δύο μόρια θέτονται σε κατάλληλο προσανατολισμό και συνδέονται ομοιοπολικά.



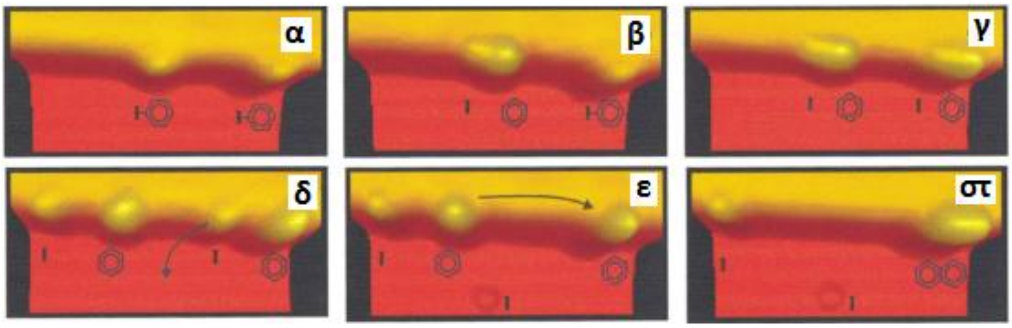
Εικ. 90. Κυκλοπροσθήκη Diels–Alder μέσω μικροσκοπίου STM. Τα δύο μόρια συνδέονται αφού προσανατολιστούν καταλλήλως από τη συσκευή.

Μία άλλη περίπτωση πραγματοποίησης, βήμα προς βήμα, όλων των σταδίων της χημικής αντίδρασης μεμονωμένων μορίων με χρήση μικροσκοπίου STM, είναι η αντίδραση του ιωδοβενζολίου (C_6H_5I) με χαλκό (Cu) προς σχηματισμό διφαινυλίου

(C_6H_5–C_6H_5) και ιωδιούχου χαλκού (CuI), που πραγματοποίησε το 2000 ο Hla S. et al. Η χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση είναι η:

$$2\ C_6H_5{-}I\ +\ 2\ Cu \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5\ +\ 2\ CuI$$

Με το μικροσκόπιο STM εντοπίστηκαν 2 μόρια ιωδοβενζολίου που είχαν εναποτεθεί σε υπόστρωμα χαλκού (εικ. 91). Με τη βοήθεια της ακίδας του μικροσκοπίου διαχωρίστηκαν ένα-ένα τα δύο άτομα ιωδίου από τα μόρια ιωδοβενζολίου και μεταφέρθηκαν σε άλλο σημείο του υποστρώματος για να συνδεθούν με άτομα χαλκού. Στη συνέχεια η μία ρίζα φαινυλίου μετακινήθηκε, με πλευρικό χειρισμό μέσω του άκρου του μικροσκοπίου, κοντά στο άλλο φαινύλιο, και σχηματίστηκε διφαινύλιο.



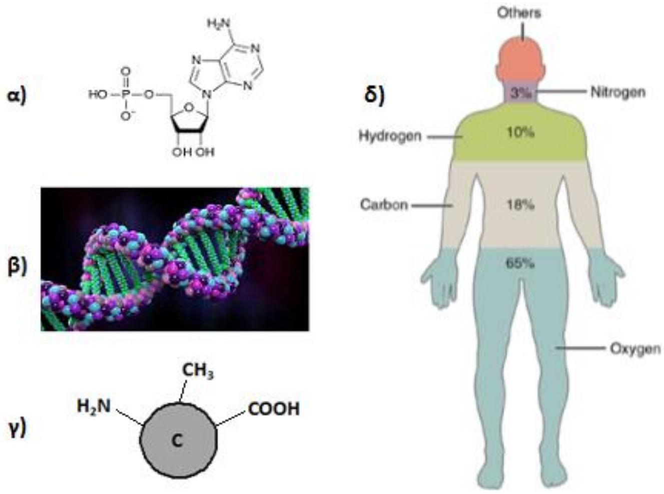
Εικ. 91. Εικόνες STM όπου με τη βοήθεια της ακίδας του μικροσκοπίου πραγματοποιείται χημική αντίδραση μεταξύ μόνο 2 μορίων, διαχωρίζοντας τα άτομα ιωδίου από δύο ιωδοβενζόλια και στη συνέχεια μετακινώντας το ένα φαινύλιο σχηματίζεται διφαινύλιο.

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι εντυπωσιακή αφού δε χρησιμοποιεί τις τεχνικές της κλασικής χημείας, αλλά μπορεί να επεμβαίνει άμεσα πάνω στα μόρια και να τα ωθεί σε χημικές αντιδράσεις, μετακινώντας τα με μηχανικό τρόπο με τη βοήθεια του μικροσκοπίου STM. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δε μπορεί ακόμη να αυτοματοποιηθεί η διαδικασία ώστε να παραχθούν εκμεταλλεύσιμες ποσότητες προϊόντων. Η λύση του προβλήματος θα επιφέρει την άνθιση της Χημείας του μέλλοντος, όπου παρατηρώντας τον μικρόκοσμο θα επεμβαίνουμε στις δομές των μορίων και θα καθοδηγούμε τα άτομα σε νέους σχηματισμούς χημικών δεσμών κατά βούληση. Και ίσως τότε τα βιβλία της οργανικής χημείας να μη παρουσιάζουν στην εισαγωγή τους την ουρία σαν την πρώτη οργανική ένωση που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, αλλά το διφαινύλιο το οποίο σχηματίστηκε μέσω Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας.

3.10 Ο άνθρακας βάση της ζωής - Προβιοτική χημεία

Το βασικό σενάριο της κοσμογονίας αναφέρει ότι το ηλιακό μας σύστημα δημιουργήθηκε από ύλη που εκτοξεύτηκε από γειτονικό αρχέγονο αστέρα μετά την κατάρρευσή του, δηλ. από ένα διαστημικό νέφος ιονισμένου αερίου που αποτελούνταν κυρίως από H, C, N και O, αποτέλεσμα της πυρηνοσύνθεσης του μητρικού άστρου. Αυτό το νεφέλωμα περιστρεφόμενο και συμπυκνούμενο σχημάτισε σε ταυτόχρονη εξέλιξη πριν 4,5 δισεκατομμύρια χρόνια τον αρχέγονο Ήλιο και τους πλανήτες του ηλιακού μας συστήματος. Στην πρωτογενή Γη με την πάροδο του χρόνου μειωνόταν η θερμοκρασία, στερεοποιούνταν ο φλοιός της, η δε ατμόσφαιρά της αποτελούνταν από αέρια, κυρίως H_2, N_2 και O_2, μια και η βαρύτητα ήταν κατάλληλη για να συγκρατήσει ατμόσφαιρα αερίων. Τα αέρια της ατμόσφαιρας μαζί με στερεά στοιχεία της επιφάνειας της Γης δημιούργησαν τα πρώτα σύνθετα μόρια της προβιοτικής χημείας, όπως αμμωνία (NH_3), διοξείδιο του άνθρακα CO_2, νερό (H_2O) και μεθάνιο (CH_4).

Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τη θεωρία της αβιοτικής προέλευσης των οργανικών μακρομορίων που διατύπωσαν τη δεκαετία του 1920 ο Ρώσος βιοχημικός Oparin A. και ο Βρετανός βιολόγος Haldane J.B.S. (ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο), πριν από 1,5 δισεκατομμύρια χρόνια τα αέρια της ατμόσφαιρα της Γης, βομβαρδιζόμενα από κάθε είδους ακτινοβολία εξωγήινης προέλευσης κυρίως, δημιούργησαν τα ζωτικά οργανικά μόρια που αποτέλεσαν τους δομικούς λίθους, απαραίτητους για τη δημιουργία του φαινομένου της ζωής. Αυτές οι ενώσεις μεταφέρονταν με το νερό της βροχής στην επιφάνεια της Γης, δημιουργώντας μια συμπυκνωμένη 'σούπα', όπου πλέον τα δομικά μόρια ευρισκόμενα σε στενή επαφή, λόγω της ιδιαίτερης ικανότητας του άνθρακα να σχηματίζει πολύπλοκες δομές, ενώνονταν προς σχηματισμό βασικών βιολογικών μορίων. Ένα πιθανό σενάριο αναφέρει ότι άζωτο και υδρογόνο σχημάτισαν αμινομάδες ($-NH_2$), υδρογόνο και άνθρακας μεθυλομάδες ($-CH_3$), υδρογόνο, οξυγόνο και άνθρακας καρβοξυλομάδες ($-COOH$) ή φορμαλδεΰδη (CH_2O). Στη συνέχεια αυτές οι ρίζες συνευρέθηκαν σε διάφορους συνδυασμούς με άτομα άνθρακα, δημιουργώντας τα δομικά μόρια της ζωής, π.χ. αμινομάδα και καρβοξύλιο παράγουν το πιο απλό αμινοξύ, τη γλυκίνη, ενώ η ένωση μορίων φορμαλδεΰδης δημιουργεί σάκχαρα όπως η ριβόζη (σάκχαρο του DNA). Το επόμενο βήμα ήταν ο πολυμερισμός αυτών των μορίων, όπου μετασχηματίστηκαν τα αμινοξέα σε πρωτεΐνες, τα απλά σάκχαρα σε πολυσακχαρίτες (π.χ. κυτταρίνη), τα σάκχαρα και τα ανόργανα φωσφορικά σε ριβονουκλεϊνικά και δεσοξυριβονουκλεϊνικά οξέα (εικ. 92-α) και αυτά με τη σειρά τους σε μακρομόρια RNA και DNA (εικ. 92-β), τα οποία πλέον μπορούσαν να εξελιχτούν πρώτα σε κύτταρα και μετά σε συνθετότερους οργανισμούς.



Εικ. 92. α) Δεσοξυριβονουκλεϊνικό οξύ (μονοφωσφορική αδενοσίνη), β) τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής ενός τμήματος DNA, γ) μεταφορά πρόδρομων οργανικών μορίων στη Γη μέσω της πρόσδεσής τους σε διαμάντια του σύμπαντος, δ) το ανθρώπινο σώμα μπορεί να θεωρηθεί σαν οργανική ένωση με εμπειρικό τύπο $C_{46}H_{310}O_{126}N_7PS$ (CHNOPS: τα στοιχεία της ζωής,"SNAPS").

Εργαστηριακά η συγκεκριμένη θεωρία επιβεβαιώθηκε το 1952 από τους Αμερικανούς χημικούς Miller S. και Urey H. (Νόμπελ Χημείας το 1934 για την ανακάλυψη του δευτερίου) με μια διαδικασία που θεωρείται το κλασικό πείραμα πάνω στην προέλευση της ζωής, όπου σε συσκευή που περιείχε νερό, μεθάνιο, αμμωνία και υδρογόνο, υπό κατάλληλη θερμοκρασία και τροφοδότηση με ηλεκτρικούς σπινθήρες ώστε το όλο περιβάλλον να προσομοιώνει τις συνθήκες της νεαρής Γης, επιτεύχθηκε μετά από μια εβδομάδα συνεχούς λειτουργίας σχηματισμός αμινοξέων, με τη γλυκίνη να είναι το πιο συνηθισμένο εξ' αυτών, καθώς και υδατανθράκων, λιπιδίων, και άλλων δομικών στοιχείων των νουκλεϊκών οξέων. Το βασικό χημικό στοιχείο για να δομηθούν αυτές οι πολύπλοκες ενώσεις ήταν ο άνθρακας, για τους λόγους που έχουμε αναλύσει (§ 2.1), στοιχείο που βρίσκεται και στο ανθρώπινο σώμα σε αναλογία 18,6 % w/w. Δεν είναι τυχαίο ότι η λέξη άνθρωπος ίσως να προέρχεται από τη λέξη άνθρακας λόγω της έντονης παρουσίας του στο ανθρώπινο σώμα (ήταν εμφανές από το υπόλειμμα της καύσης ενός νεκρού), αν και οι επικρατούσες ετυμολογικές ερμηνείες παραπέμπουν στη νόηση (άνω + θρώσκω, του ρήματος ορώ) ή τη μορφή (άνδρας + ωπός, που έχει όψη ανδρός) του ανθρώπου.

Τα βασικότερα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται το ανθρώπινο σώμα (εικ. 92-δ) είναι τέσσερα, το οξυγόνο (65% w/w), ο άνθρακας (18% w/w), το υδρογόνο (10% w/w) και το άζωτο (3% w/w). Στο υπόλοιπο ποσοστό το μεγαλύτερο μέρος καταλαμβάνει ο φώσφορος (1% w/w της συνολικής μάζας) και συνοδεύεται από το θείο, το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το χλώριο και ένα μικρό μέρος, περίπου το 0,01% w/w, από μερικά ακόμη χημικά στοιχεία που ονομάζονται ιχνοστοιχεία (σίδηρος, ιώδιο κ.λπ.). Αν θεωρήσουμε τον οργανισμό μας σαν ένα μακρομόριο, ποιος θα είναι ο εμπειρικός του τύπος;

Από την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση (εκατοστιαία κατά βάρος σύσταση) του οργανισμού θα προσδιορίσουμε τον εμπειρικό τύπο του μακρομορίου ‵άνθρωπος′, χρησιμοποιώντας τα πέντε πρώτα χημικά στοιχεία που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία στο ανθρώπινο σώμα.

Σε 100 g του οργανισμού περιέχονται κατά βάρος 65% O, 18% C, 10% H, 3% N και 1% P, τα δε ατομικά βάρη αυτών των στοιχείων είναι 16, 12, 1, 14, 31 αντίστοιχα. Η αναλογία τους σε mol είναι:

$$\text{O}: \frac{65}{16} = 4{,}0625 \qquad \text{C}: \frac{18}{12} = 1{,}5 \qquad \text{H}: \frac{10}{1} = 10 \qquad \text{N}: \frac{3}{14} = 0{,}2143 \qquad \text{P}: \frac{1}{31} = 0{,}0323$$

Για να βρούμε απλούστερη αναλογία διαιρούμε τους αριθμούς των mol που προέκυψαν με τον μικρότερο αριθμό 0,0323:

$$\text{O}: \frac{4{,}0625}{0{,}0323} \approx 126 \qquad \text{C}: \frac{1{,}5}{0{,}0323} \approx 46 \qquad \text{H}: \frac{10}{0{,}0323} \approx 310 \qquad \text{N}: \frac{0{,}2143}{0{,}0323} \approx 7 \qquad \text{P}: \frac{0{,}0323}{0{,}0323} = 1$$

Η αναλογία mol είναι και αναλογία ατόμων, οπότε προκύπτει ότι ο άνθρωπος είναι μια οργανική ένωση με εμπειρικό τύπο $C_{46}H_{310}O_{126}N_7P$. Με αναγραμματισμό των προηγούμενων χημικών συμβόλων και χρήση ως κατάληξης του χημικού στοιχείου θείου S, που βρίσκεται σε πολύ μικρή ποσότητα στο ανθρώπινο σώμα (0,3 % w/w), προκύπτει ως όνομα για το μακρομόριο ″άνθρωπος″ η εύηχη λέξη CHNOPS (‶SNAPS″) και ως εμπειρικός τύπος ο $C_{46}H_{310}O_{126}N_7PS$.

Ένα άλλο σενάριο της δημιουργίας ζωής είναι η θεωρία της πανσπερμίας που υποθέτει ότι η ζωή προέρχεται από το διάστημα (πιθανόν δεν είμαστε μόνοι στο σύμπαν), σύμφωνα με το οποίο οι κομήτες μπορούν να μεταφέρουν σπόρια ζωής από το ένα αστρικό σύστημα στο άλλο (Hoyle F. και Wickramsinghe C. - 1976). Οι κομήτες θεωρείται ότι μεταφέρουν διάφορα οργανικά μόρια όπως μεθανόλη, υδροκυάνιο, φορμαλδεϋδη, αιθανόλη, αιθάνιο κ.ά., το οποίο επιβεβαιώθηκε εν μέρει το 1999 όταν ο δορυφόρος Stardust της NASA συνέλεξε σκόνη του κομήτη Wild 2 που περιείχε το αμινοξύ γλυκίνη. Έτσι τα προβιοτικά οργανικά δομικά μόρια της ζωής ίσως να προήλθαν απευθείας από το σύμπαν, ή να δημιουργήθηκαν στη Γη από τα πρόδρομα υλικά τους (-OH, -COOH, $-NH_2$ κ.α.) τα οποία μεταφέρθηκαν εδώ μέσω της πρόσδεσής τους στην επιφάνεια διαμαντιών του διαστήματος (εικ. 92-γ).

3.11 Ο άνθρακας ως πηγή θερμότητας

Η πρότυπη ενθαλπία καύσης ΔΗ° του άνθρακα, δηλ. η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol άνθρακα σε πρότυπη κατάσταση (θερμοκρασία 25^oC και πίεση 1atm), είναι -393 kJ, όπως φαίνεται στην επόμενη θερμοχημική εξίσωση:

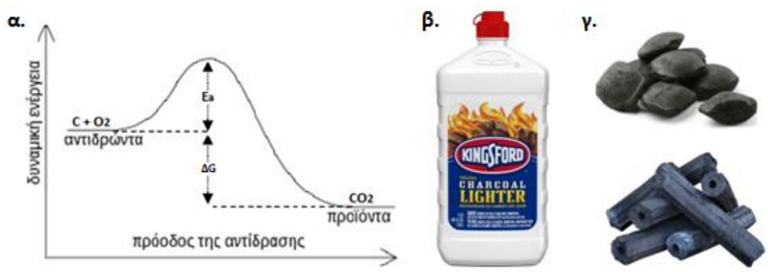
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H° = -393\ kJ/mol$$

Ο άνθρακας έχει σχετική ατομική μάζα A_r = 12 g/mol, που σημαίνει ότι η ενεργειακή του αξία είναι περίπου: $\frac{393\ \mathrm{kJ/mol}}{12\ \mathrm{g/mol}}$ = 33 kJ/g, τιμή αρκετά ανταγωνιστική με αυτή των σύγχρονων καυσίμων, όπως του φυσικού αερίου και της βενζίνης (πίνακας 3). Επίσης το ξύλο καιγόμενο εκλύει περίπου 17 kJ/g, θέτοντας αυτά τα δύο υλικά, το ξύλο και το κάρβουνο, ως τα βασικότερα φυσικά καύσιμα από την αρχαιότητα έως και σήμερα.

Καύσιμο	**kJ/g**
Υδρογόνο	120
Φυσικό Αέριο	55
Βενζίνη	44
Άνθρακας	25 - 35
Ξύλο	17

Πίνακας 3. Ενδεικτικές ενθαλπίες καύσης μερικών βασικών καυσίμων σε kJ/g.

Η αντίδραση καύσης του άνθρακα είναι εξώθερμη, αλλά για να εκκινήσει πρέπει να τηρείται το κινητικό κριτήριο. Δηλαδή τα άτομα πρέπει να αποκτήσουν μια ελάχιστη τιμή ενέργειας, που ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης E_a, ώστε να μπορέσουν να αντιδράσουν (εικ. 93-α). Ο άνθρακας από μόνος του δεν αναφλέγεται σε κανονικές συνθήκες, γι' αυτό για να καεί επιβάλλεται η εξωτερική προσφορά ενέργειας, συνήθως μέσω θερμότητας που προσφέρεται με φωτιά. Για την ανάφλεξη του κάρβουνου χρησιμοποιούνται ουσίες που αναφλέγονται εύκολα και καίγονται με αργό ρυθμό, όπως χαρτί, κύβοι παραφίνης, κλαδάκια κ.α. Ένα συνηθισμένο εμπορικό προϊόν, με την ονομασία charcoal lighter fluid (εικ. 93-β), που χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση της ανάφλεξης του ξυλοκάρβουνου ή της μπρικέτας (συμπιεσμένη σκόνη άνθρακα ή άλλη μορφή καύσιμης βιομάζας) (εικ. 93-γ), είναι ένα πτητικό υγρό που βασίζεται σε ουσίες που παράγονται από το πετρέλαιο (ορυκτέλαιο) ή σε αλκοόλες (π.χ. μεθανόλη ή αιθανόλη). Με το υγρό αυτό ψεκάζονται τα κάρβουνα και με έναν αναπτήρα αναφλέγεται. Καίγεται βραδέως, ώστε να προλάβουν να ενεργοποιηθούν τα κάρβουνα από τη θερμότητα που εκπέμπεται και ταυτόχρονα δίνει καθαρές φλόγες χωρίς καπνιά και οσμή, ώστε να μην επηρεάζεται η γεύση των ψητών.



Εικ. 93. α) Διάγραμμα μεταβολής ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG) κατά την καύση του άνθρακα. Για να πραγματοποιηθεί επιβάλλεται προσφορά ελάχιστης ενέργειας E_a (ενέργεια ενεργοποίησης), β) εμπορικό υγρό ανάφλεξης κάρβουνου (charcoal lighter fluid), γ) μπρικέτες άνθρακα διαφόρων σχημάτων (συμπιεσμένη σκόνη άνθρακα ή άλλη μορφή καύσιμης βιομάζας).

Είναι ενδιαφέρον να αναφέρουμε ότι στην Ινδία, στο χωριό Jharia, πριν 100 χρόνια κατέρρευσαν ορυχεία άνθρακα που βρίσκονταν σε μεγάλο βάθος δίπλα στην κοινότητα. Η φωτιά που προκλήθηκε τότε συνεχίζει μέχρι και σήμερα να καίει τον υπόγειο άνθρακα, αφού η θερμότητα που εκπέμπεται απ' την εξώθερμη αντίδραση και το οξυγόνο του αέρα που εισρέει απ' τις στοές των ορυχείων συντηρούν τη διαδικασία καύσης (εικ. 94). Οι εταιρείες εξόρυξης μάταια προσπαθούν να περιορίσουν τις φλόγες και η περιοχή έχει μεταμορφωθεί σε καιγόμενα νταμάρια άνθρακα. Τα ανθρακωρυχεία της Jharia είναι τα μεγαλύτερα της Ινδίας και πολύ κοντά στην περιοχή δραστηριοποιούνται βιομηχανίες χάλυβα που προμηθεύονται άμεσα άνθρακα. Έτσι πλέον σε αυτόν τον τόπο ζουν και εργάζονται πολλοί άνθρωποι, αλλά οι συνθήκες διαβίωσης δεν είναι ρόδινες. Το τοπίο είναι πνιγμένο στις τοξικές αναθυμιάσεις της ατελούς καύσης του άνθρακα, το περπάτημα ακόμη και με παπούτσια είναι αρκετά δύσκολο και η μόλυνση είναι η αιτία πρόκλησης σοβαρών προβλημάτων υγείας. Και όμως οι κάτοικοι αρνούνται να μεταφέρουν τις οικογένειές τους σε άλλη περιοχή, παρά τα δελεαστικά προγράμματα μετεγκατάστασης που εφαρμόζει η κυβέρνηση, φοβούμενοι την απώλεια του βιοτικού τους επιπέδου που θεωρούν ότι τους προσφέρει η εργασία τους στα είκοσι τρία υπόγεια και εννέα ανοιχτά ορυχεία της περιοχής.

Εικ. 94. Το ινδικό χωριό Jharia όπου εδώ και 100 χρόνια καίγεται άνθρακας των υπόγειων ορυχείων εκλύοντας τοξικά αέρια.

Όταν αναφέρεται ο όρος καύση εννοείται ότι αυτή γίνεται με οξυγόνο ή με αέρα. Και άλλες όμως οξειδωτικές ουσίες μπορούν να προκαλέσουν καύση, όπως το φθόριο (F_2), το χλώριο (Cl_2), το όζον (O_3) κ.λπ. Αν υποθέσουμε ότι η καύση του άνθρακα γίνει σε ατμόσφαιρα φθορίου, δηλ. καύση με το ισχυρότερο οξειδωτικό χημικό στοιχείο (ηλεκτραρνητικότητα 3,98 της κλίμακας Pauling), τότε η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται είναι ακόμη μεγαλύτερη από αυτή που παίρνουμε κατά την καύση του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η υποθετική θερμοχημική εξίσωση καύσης του άνθρακα με φθόριο είναι η:

$$C + 2F_2 \rightarrow CF_4 \qquad \Delta H° = -680 \text{ kJ}$$

και ο άνθρακας σε αυτή την περίπτωση εμφανίζει ενεργειακή αξία: $\frac{680 \text{ kJ/mol}}{12 \text{ g/mol}} \approx 57$ kJ/g. Γενικά η αντίδραση του άνθρακα με ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα από το οξυγόνο (O_2), όπως με φθόριο (F_2) ή διφθοριούχο οξυγόνο (F_2O) ή ακόμη και η χρήση μικρού ποσοστού αυτών σε συνδυασμό με οξυγόνο, θα μπορούσε θεωρητικά να αυξήσει την ενεργειακή αξία του και άρα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το φθόριο όμως είναι εξαιρετικά δραστικό και δηλητηριώδες αέριο, και άρα επικίνδυνο στον χειρισμό του, και ταυτόχρονα βασικό χημικό στοιχείο της βιομηχανίας χαλυβουργίας και εμπλουτισμού ουρανίου, ώστε δεν ενδείκνυται για χρήση σαν καύσιμο.

Ουσίες ενεργειακά ισοδύναμες με τον άνθρακα είναι η αιθανόλη και το αργίλιο, που φυσικά δε χρησιμοποιούνται ως καύσιμα, με εξαίρεση τη βιοαιθανόλη που παράγεται επί τούτου για μηχανές εσωτερικής καύσης, αλλά ως βασικές ενώσεις της βιομηχανίας για άλλου είδους χρήσεις. Η καύση τους με οξυγόνο εκλύει παραπλήσια θερμότητα με το κάρβουνο, δηλ. περίπου 30 kJ/g, όπως φαίνεται και από τις θερμοχημικές εξισώσεις καύσης τους που ακολουθούν:

$$C_2H_5OH + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O \qquad \Delta H° = -1.367\ kJ \quad ή \quad Q = 29,7\ kJ/g$$

$$2\ Al + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Al_2O_3 \qquad \Delta H° = -1.670\ kJ \quad ή \quad Q = 27,8\ kJ/g$$

Η ενεργειακή αξία του άνθρακα ήταν η κινητήριος δύναμη των πρώτων θερμικών μηχανών. Η δημιουργία της πρώτης θερμικής μηχανής από τον Newcomen T. το 1712 και η τελειοποίησή της από τον Watt J. το 1769, είχε ως αποτέλεσμα βαθιές αλλαγές στη ζωή των ανθρώπων και στις κοινωνικές δομές, η δε περίοδος που ακολούθησε ονομάστηκε βιομηχανική επανάσταση. Η θερμική μηχανή μετατρέπει τη θερμότητα που παράγεται στο χώρο καύσης της σε μηχανικό έργο. Η θερμότητα στις πρώτες θερμικές μηχανές προερχόταν από καύση ξύλων ή γαιανθράκων (ανθρακίτης, λιγνίτης), με αποτέλεσμα το βρασμό του νερού ενός λέβητα, όπου ο ατμός που παραγόταν ωθούσε έμβολα παράγοντας μηχανικό έργο. Γι αυτό και οι μηχανές αυτές, που χρησιμοποιούσαν τη δύναμη της εκτόνωσης των ατμών για να παράγουν κίνηση, ονομάστηκαν ατμομηχανές.

Η μεγάλη ενεργειακή αξία του άνθρακα χρησιμοποιήθηκε και στην παραγωγή πολεμικού υλικού. Την περίοδο της ναζιστικής Γερμανίας αναπτύχθηκε μία βόμβα που χρησιμοποιούσε σαν καύσιμη ύλη άνθρακα και υγρό οξυγόνο, εκρηκτική ύλη που είχε ανακαλυφθεί ήδη από τον Γερμανό επιστήμονα και επιχειρηματία Linde C. το 1895. Η συγκεκριμένη βόμβα ανήκει στην κατηγορία των θερμοβαρικών βομβών (thermobaric weapons), όπου η σύγχρονη μορφή τους θεωρείται το πιο ισχυρό όπλο μετά τις πυρηνικές βόμβες. Για την ανάφλεξή τους χρησιμοποιούν το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, ενώ η καύσιμη ύλη που περιέχουν είναι σε μορφή στερεάς σκόνης (μετάλλου, π.χ. αλουμινίου ή μαγνησίου, οργανικού υλικού ή άνθρακα) ή υγρού καυσίμου. Μετά την πτώση ή την εκτόξευση της βόμβας, εκρήγνυται μικρή ποσότητα της πρώτης εκρηκτικής ύλης που περιέχουν ώστε να διασκορπιστεί η καύσιμη ύλη σαν ένα νέφος σκόνης και να αναμιχθεί με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Με δεύτερη φόρτιση αναφλέγεται η καύσιμη ύλη και οδηγεί σε μια αυτοσυντηρούμενη καύση με τη συμμετοχή του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, δημιουργώντας ένα τεράστιο κύμα εκρήξεων που διαρκούν περισσότερο και διακτινίζονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από ότι οι συμβατικές βόμβες.

Πατέρας της θερμοβαρικής βόμβας ήταν ο Αυστριακός φυσικός Zippermayr M., ο οποίος την περίοδο 1942–1945, εργαζόμενος για την υπηρεσία ασφαλείας των ναζί, δημιούργησε και εξέλιξε τη βόμβα υγρού οξυγόνου – σκόνης άνθρακα, χωρίς όμως να χρησιμοποιηθεί σε πολεμικές επιχειρήσεις, αφού η λήξη του πολέμου διέκοψε τις έρευνες. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με βόμβες των 20 - 60 Kg και χρήση μείγματος με ποσοστό 40 % σκόνης άνθρακα ως καύσιμη ύλη και 60 % υγρού οξυγόνου ως το απαραίτητο οξειδωτικό (υγρό οξυγόνο χρησιμοποιήθηκε λόγω της έλλειψης των συνήθων εκρηκτικών νιτρικών και χλωρικών αλάτων), το δε ωστικό κύμα έφθανε από 0,6 έως 4,5 Km. Η ταχύτητα της αντίδρασης καύσης του άνθρακα ήταν αυξημένη εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης της οξειδωτικής ουσίας, δηλ. του υγρού οξυγόνου, αλλά και της μικρής επιφάνειας που εμφάνιζε ο κονιοποιημένος άνθρακας. Η μεγάλη θερμική αξία του άνθρακα ($\Delta H = -33$ kJ/g) είχε ως αποτέλεσμα την έκλυση σημαντικής ποσότητας θερμότητας, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία του χώρου υψηλή, και έτσι να ενεργοποιείται και να συμμετέχει στην αντίδραση το παρακείμενο οξυγόνο της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα να παράγεται γρήγορα ένα φλεγόμενο σύννεφο αερίων (οξειδίων του άνθρακα) που κινείται με μεγάλη ταχύτητα και ορμή, εμφανίζοντας ισχυρή καταστροφική δράση, που στο διάβα του μπορούσε να σκοτώσει με το ωστικό κύμα ή να κάψει με τις φλόγες τους ζωντανούς οργανισμούς.

Οι γαιάνθρακες ήταν (και είναι) κινητήριος δύναμη μιας οικονομίας και η έλλειψη αυτών ή και άλλων φυσικών πόρων, από ότι έχει δείξει η ιστορία, αποτελεί αιτία προστριβών μεταξύ των κρατών. Ο Γάλλος υπουργός εξωτερικών Schuman R. το 1950 πρότεινε την ίδρυση μιας υπερεθνικής οργάνωσης που θα δημιουργούσε μια κοινή αγορά άνθρακα και χάλυβα μεταξύ των κρατών, με αποτέλεσμα την άνθιση της οικονομίας και την εξουδετέρωση του ανταγωνισμού και του πολέμου μεταξύ των ευρωπαϊκών εθνών σχετικά με τους φυσικούς πόρους. Η ιδέα υλοποιήθηκε το 1951 με την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Κοινότητας Άνθρακα και Χάλυβα (European Coal and Steel Community, ECSC) στην οποία συμμετείχαν 6 ευρωπαϊκές χώρες (Βέλγιο, Γαλλία, Δυτική Γερμανία, Ιταλία, Ολλανδία και Λουξεμβούργο) και αυτή η συνεργασία ήταν ο πρόδρομος της ευρωπαϊκής οικονομικής σύνδεσης που οδήγησε μετά από λίγα χρόνια στη δημιουργία της Ευρωπαϊκής Ένωσης των 28 χωρών.

3.12 Ρύποι του άνθρακα

Ατμοσφαιρικοί ρύποι θεωρούνται κυρίως οι αέριες αλλά και οι αιωρούμενες στερεές ή υγρές ουσίες, που προκύπτουν από τις δραστηριότητες των ανθρώπων και επιβαρύνουν άμεσα ή έμμεσα τους έμβιους οργανισμούς. Οι κύριοι ρύποι του άνθρακα προέρχονται από την καύση του και είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), με το μεν πρώτο να είναι επικίνδυνο δηλητήριο αν εισπνευσθεί, ενώ το δεύτερο θεωρείται βασικός ρύπος του φαινομένου του θερμοκηπίου, μάλλον άδικα όπως θα φανεί σε αυτή την παράγραφο, και ρυθμιστής του πεχά (pH) των επιφανειακών και βρόχινων υδάτων. Επίσης στους ρύπους του άνθρακα υπάγονται οι συνθετικές οργανικές ενώσεις με την εμπορική ονομασία φρέον, που είναι η αιτία της τρύπας του όζοντος της στρατόσφαιρας, και το μεθάνιο (CH_4), που συντελεί και αυτό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

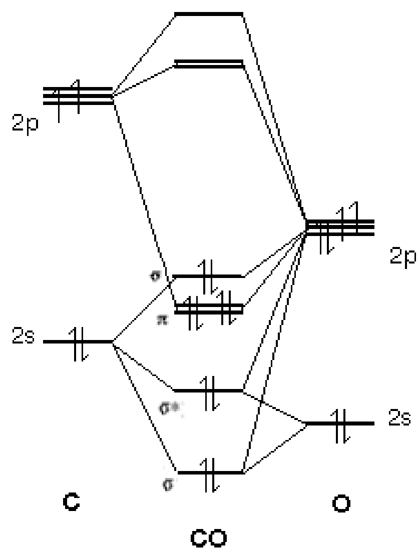
Το μονοξείδιο του άνθρακα δημιουργείται από την ατελή καύση του άνθρακα σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$2C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$$

Βάσει της θεωρίας των μοριακών τροχιακών, εφόσον η διαμόρφωση του ατόμου του άνθρακα είναι: ${}_6C$: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$ και του οξυγόνου ${}_8O$: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2 2p_y^1 2p_y^1$, το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα εμφανίζει ηλεκτρονιακή δόμηση :

$$CO: (\sigma_{2s})^2 (\sigma*_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$$

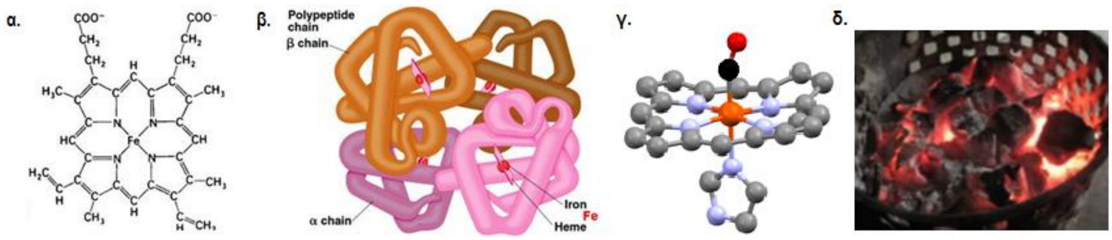
με τάξη δεσμού 3 (+1-1+1+1+1=3), που σημαίνει ότι ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου στο μόριο CO είναι τριπλός (C ≡ O), αποτελούμενος από έναν σ και δύο π δεσμούς (εικ. 95).



Εικ. 95. Ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών των τροχιακών σθένους του ετεροπυρηνικού διατομικού μορίου μονοξειδίου του άνθρακα CO.

Έτσι ο συντακτικός τύπος του μορίου θα περιλαμβάνει τριπλό δεσμό τη μορφής $(:C \equiv O:)$. Σε αυτή τη δομή τα ηλεκτρόνια σθένους γύρω από το οξυγόνο είναι 5 (1 μη δεσμικό ζεύγος που συμβολίζεται με τις δύο τελείες, και τα μισά από τα 3 δεσμικά ζεύγη που συμβολίζονται με παύλες, με βάση την ίση συνεισφορά των συνδεδεμένων ηλεκτρονικών ζευγών μεταξύ των δύο ατόμων), ενώ το ουδέτερο άτομο του οξυγόνου έχει 6 ηλεκτρόνια, οπότε το οξυγόνο συμμετέχει στο μόριο με έλλειψη ενός ηλεκτρονίου και εμφανίζεται φορτισμένο θετικά με τυπικό φορτίο +1. Τα ηλεκτρόνια σθένους γύρω από τον άνθρακα είναι ομοίως 5, αλλά εφόσον σαν ουδέτερο άτομο ο άνθρακας έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους, το τυπικό φορτίο του είναι -1. Έτσι ο δεσμός στο CO εμφανίζεται πολικός $(:C^{-} \equiv O:^{+})$, και σε συνδυασμό με τον τριπλό δεσμό του μορίου παρουσιάζει πολύ μεγάλη ενέργεια διάσπασης (1072 kJ/mol), κατέχοντας μάλιστα την πρωτοκαθεδρία στη σχετική λίστα, μια και είναι ο ισχυρότερος γνωστός χημικός δεσμός.

Θα εξετάσουμε τον μηχανισμό δηλητηρίασης του οργανισμού του ανθρώπου από την εισπνοή μονοξειδίου του άνθρακα. Κατά την αναπνοή απορροφάται οξυγόνο απ' τον αέρα, και δια του αίματος μεταφέρεται στα κύτταρα όπου θα χρησιμοποιηθεί σε διάφορες κυτταρικές λειτουργίες, με βασικότερη την καύση της γλυκόζης στα μιτοχόνδρια, ώστε να παραχθεί η απαραίτητη ενέργεια. Το αποτέλεσμα της καύσης είναι η δημιουργία διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο μεταφέρεται αντίστροφα μέσω του αίματος στους πνεύμονες και αποβάλλεται με την εκπνοή. Η δέσμευση του οξυγόνου γίνεται από το ιόν σιδήρου (Fe^{2+}) που είναι το κεντρικό άτομο του συμπλόκου αίμη (εικ. 96-α). Η αίμη βρίσκεται συνδεδεμένη στην πρωτεΐνη αιμοσφαιρίνη (hemoglobin - Hb) των ερυθρών αιμοσφαιρίων (εικ. 96-β). Κατά την απορρόφηση οξυγόνου δημιουργείται το μόριο οξυ-αιμοσφαιρίνη (HbO_2), και στη συνέχεια μεταφέρεται με το αίμα στα κύτταρα για να γίνει η εναπόθεση του για χρήση της κυτταρικής αναπνοής. Τα άτομα του μορίου του οξυγόνου (O_2) έχουν τυπικό φορτίο μηδέν, εφόσον το μόριο είναι μη πολικό, οπότε το οξυγόνο συνδέεται ασθενώς με το ιόν του σιδήρου. Η ασθενής σύνδεση επιβάλλεται επειδή πρέπει να είναι σε θέση να αποδεσμευτεί από τον σίδηρο όταν θα καταστεί αναγκαίο στο εσωτερικό του κυττάρου.



Εικ. 96. α) Συντακτικός τύπος της δομής αίμης (heme) που στο κέντρο της συνδέεται το ιόν Fe^{2+}, β) τεταρτοταγής δομή της αιμοσφαιρίνης η οποία αποτελείται από 4 πρωτεϊνικές αλυσίδες ανά δύο όμοιες, όπου ανάμεσά τους συνδέεται η αίμη, γ) καρβοξυ-αιμοσφαιρίνη (HbCO) όπου το CO έχει συνδεθεί από την πλευρά του άνθρακα (μαύρο σφαιρίδιο) με το ιόν Fe^{2+} (πορτοκαλί σφαιρίδιο), δ) μαγκάλι όπου χρησιμοποιούνταν για θέρμανση μέσω της καύσης κάρβουνου.

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι τελείως άοσμο, άχρωμο και άγευστο και γι’ αυτό θεωρείται εξαιρετικά επικίνδυνο τοξικό αέριο, μια και δε γίνεται αντιληπτή η παρουσία του ώστε να προειδοποιεί τον άνθρωπο δίνοντάς του την ευκαιρία να απομακρυνθεί. Συγκεκριμένα, στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής περίπου 500 άτομα το χρόνο πεθαίνουν από δηλητηρίαση λόγω εισπνοής CO. Η πιο συχνή αιτία δημιουργίας του είναι η θέρμανση εσωτερικών χώρων με μεθόδους όπου συντελείται ατελής καύση του άνθρακα [καύση κάρβουνου σε μαγκάλια (εικ. 96-δ) ή ξύλων σε ξυλόσομπες και τζάκια] σε συνδυασμό με κακές συνθήκες αερισμού.

Λόγω της πολικότητας που παρουσιάζει το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να συνδεθεί ισχυρότερα με το Fe^{2+} της αιμοσφαιρίνης, μέσω του άνθρακα που εμφανίζει αρνητικό φορτίο, δημιουργώντας καρβοξυ-αιμοσφαιρίνη (Hb-CO) (εικ. 96-γ). Δεδομένης της ισχυρότερης αλληλεπίδρασης του CO με το Fe^{2+} της αιμοσφαιρίνης, σε σχέση με το μη πολικό μόριο του οξυγόνου, ο δεσμός Hb-CO είναι περίπου 200 φορές ισχυρότερος από τον $Hb–O_2$. Έτσι το CO μπορεί, εκτός από το να συνδεθεί απευθείας με την αιμοσφαιρίνη, να καταλάβει και τη θέση του οξυγόνου στο σύμπλεγμα που αυτό ήδη έχει δημιουργήσει μαζί της, όπως περιγράφεται και από την επόμενη αντίδραση χημικής ισορροπίας:

$$HbO_{2\,(aq)} + CO_{(g)} \rightleftarrows HbCO_{(aq)} + O_{2\,(g)} \qquad k_C = 200$$

Παρατηρούμε ότι η σταθερά χημικής ισορροπίας k_C της αντίδρασης εμφανίζει μεγάλη τιμή, με αποτέλεσμα η χημική ισορροπία να είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, αιτία που συνάδει με τη μεγαλύτερη δραστικότητα του CO με την αιμοσφαιρίνη έναντι του O_2.

Ας υποθέσουμε ότι κάποιος άνθρωπος βρίσκεται σε κλειστό χώρο όπου ο αέρας του δωματίου περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα σε ποσοστό 1000 ppm (0,01 % v/v), οπότε ο εισπνεόμενος αέρας θα εμφανίζει σύσταση 0,01 % v/v CO, 22 % v/v O_2 και 78 % v/v N_2 (το άζωτο δε δεσμεύεται από τον οργανισμό). Μετά από κάποια λεπτά εισπνοών η αιμοσφαιρίνη στην αρτηριακή κυκλοφορία θα έχει δεσμεύσει τα αέρια O_2 και CO και θα έχει μετατραπεί σε HbO_2 και HbCO αντίστοιχα. Σε κάθε επόμενη αναπνοή το μίγμα CO και O_2 του εισπνεόμενου αέρα και της HbO_2 και HbCO του αίματος, θα βρίσκονται σε χημική ισορροπία σύμφωνα με την χημική αντίδραση που αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο. Η σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης αυτής ισούται με:

$$k_C = \frac{[HbCO] \cdot [O_2]}{[HbO_2] \cdot [CO]} = \frac{[HbCO] \cdot \frac{P_{O_2}}{RT}}{[HbO_2] \cdot \frac{P_{CO}}{RT}} = \frac{[HbCO] \cdot P_{O_2}}{[HbO_2] \cdot P_{CO}}$$

Λύνοντας ως προς τον λόγο των συμπλεγμάτων αιμοσφαιρίνης και κάνοντας χρήση των γραμμομοριακών κλασμάτων των συστατικών του μείγματος CO και O_2, προκύπτει:

$$\frac{[HbCO]}{[HbO_2]} = k_C \cdot \frac{P_{CO}}{P_{O_2}} = k_C \cdot \frac{\frac{n_{CO}}{n_{o\lambda}} \cdot P_{o\lambda}}{\frac{n_{O_2}}{n_{o\lambda}} \cdot P_{o\lambda}} = k_C \cdot \frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$$

Εφόσον η αναλογία mol, σε ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, είναι και αναλογία όγκων, έχουμε:

$$\frac{[HbCO]}{[HbO_2]} = k_C \cdot \frac{V_{CO}}{V_{O_2}} = 200 \cdot \frac{0{,}01\ \%\ v/v}{22\ \%\ v/v} \approx 1$$

Δηλαδή το 50 % των θέσεων μεταφοράς οξυγόνου προς τους ιστούς είναι μπλοκαρισμένες με μονοξείδιο του άνθρακα, και αυτό το ποσοστό έχει διαπιστωθεί ότι είναι άκρως επικίνδυνο, ώστε να οδηγήσει σε λιγότερο από δύο ώρες έναν άνθρωπο στον θάνατο. Δηλαδή η παρουσία ενός ανθρώπου σε χώρο όπου ο αέρας περιέχει την υποτιθέμενη μικρή ποσότητα των 1000 ppm μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να αποβεί μοιραία μετά από μερικά λεπτά της ώρας. Γι' αυτό στις σύγχρονες εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν για θέρμανση κάρβουνο, ξύλο ή αέριο υδρογονάνθρακα, επιβάλλεται η τοποθέτηση ανιχνευτών μονοξειδίου του άνθρακα, ώστε σε πιθανές διαρροές να υπάρχει δυνατότητα προειδοποίησης εκπέμποντας ηχητικό σήμα.

Ο δεύτερος ρύπος του άνθρακα, το διοξείδιό του CO_2, δημιουργείται από την οξείδωση του άνθρακα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας μέσω της τέλειας καύσης του ξύλου, των γαιανθράκων ή των υδρογονανθράκων, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$C_{(s)}\ +\ O_{2\,(g)}\ \rightarrow\ CO_{2(g)}$$

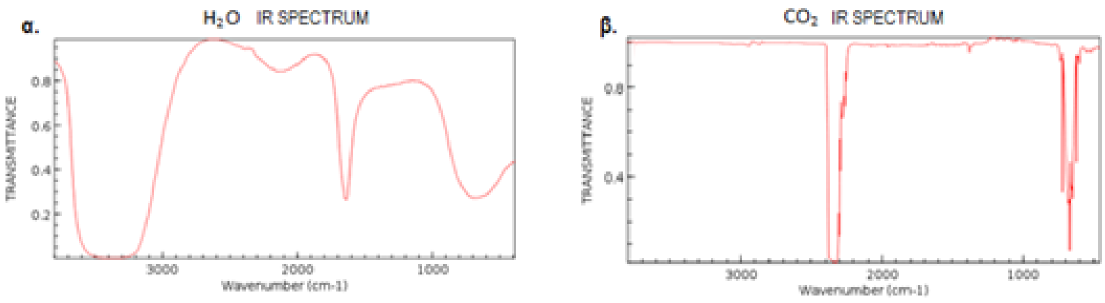
Στην ατμόσφαιρα βρίσκεται σε μικρές ποσότητες (0,03 – 0,04 % v/v) και ανήκει στην ομάδα των αερίων που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπου τα σημαντικότερα εκ των υπολοίπων είναι οι υδρατμοί (H_2O), το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το στρατοσφαιρικό όζον (O_3) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι μια φυσική διεργασία, όπου η ηλιακή ακτινοβολία όταν ανακλαστεί στην επιφάνεια της Γης δεν επανεκπέμπεται στο σύνολό της στο διάστημα, αλλά ένα μέρος της απορροφάται από αέρια της ατμόσφαιρας (εικ. 97). Παγιδευμένη στην ατμόσφαιρα, όπως οι ηλιακές ακτίνες μέσα σε ένα αγροτικό θερμοκήπιο, εξασφαλίζει στη Γη σταθερή θερμοκρασία μέσου όρου 15 ^{o}C και ιδανικές συνθήκες για την ανάπτυξη της ζωής, ειδάλλως, απουσία του φαινομένου, θα ήταν απαγορευτική η ανάπτυξη των οργανισμών, τουλάχιστον με τη μορφή που σήμερα γνωρίζουμε, μια και η μέση θερμοκρασία τότε θα προσέγγιζε τους –20 ^{o}C.

Εικ. 97. Παγίδευση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα της Γης λόγω φαινομένου του θερμοκηπίου.

Τα τελευταία χρόνια οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία, συγκοινωνίες, οικιακή θέρμανση, αποψίλωση δασών) έχουν ευρύνει τις συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφούμενης ηλιακής ακτινοβολίας και την άνοδο της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Υπολογίζεται ότι μέχρι το έτος 2100 η θερμοκρασία θα έχει αυξηθεί κατά 1,5 έως 4,5 ^{o}C, επιφέροντας σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως, λιώσιμο των πάγων των πόλων της Γης και άνοδο της στάθμης των θαλάσσιων υδάτων, αλλαγή του κλίματος, έντονα καιρικά φαινόμενα, μείωση των υδάτινων πόρων, ερημοποίηση εκτάσεων κ.λπ.

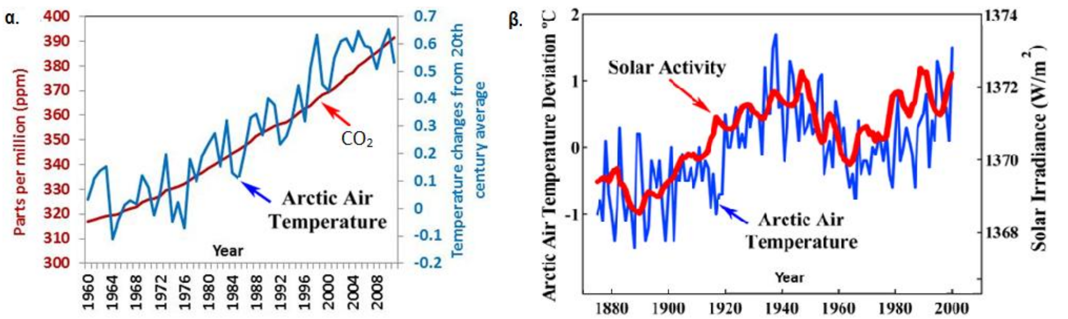
Τα βασικά αέρια του θερμοκηπίου έχουν όγκο μικρότερο από το 1 % των αερίων της ατμόσφαιρας. Το 95 % των θερμοκηπικών αερίων καταλαμβάνουν οι υδρατμοί και στο υπόλοιπο 5 % συμμετέχουν με 56 % το CO_2, 18 % το CH_4, 6 % το N_2O, 7 % το O_3 και 13 % οι CFCs. Το διοξείδιο του άνθρακα θεωρείται το βασικότερο αέριο θερμοκηπίου για τους επόμενους λόγους. Κατά πρώτον, αν δε ληφθούν υπόψη οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό από τα υπόλοιπα αέρια του θερμοκηπίου, κατά δεύτερον, οφείλει την αύξησή του ως επί το πλείστον σε ανθρωπογενούς προέλευσης διαδικασίες (μαζί με τους πολύ μικρότερης συγκέντρωσης χλωροφθοράνθρακες που είναι αποκλειστικά τεχνητές ενώσεις), και κατά τρίτον, παρουσίασε τη δεύτερη μεγαλύτερη αύξηση σε σχέση με τα υπόλοιπα αέρια θερμοκηπίου τα τελευταία 250 χρόνια (από το 1750 έως το 1998 το CO_2 αυξήθηκε κατά 31 %, το CH_4 κατά 150 % και το N_2O κατά 16 %).

Στην ατμόσφαιρα το CO_2 βρίσκεται σε ποσοστό 0,04 % v/v περίπου, ενώ οι υδρατμοί εμφανίζονται σε πενηνταπλάσιο όγκο (2 % v/v). Και τα δύο αέρια είναι διαφανή αφού δεν απορροφούν στο ορατό. Τα μόρια μπορούν να απορροφήσουν συγκεκριμένα μήκη κύματος υπέρυθρης ακτινοβολίας και να δονούνται, μόνο εάν εμφανίζουν διπολική ροπή (ή να περιστρέφονται, μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας μικροκυμάτων). Το μόριο του νερού είναι μη γραμμικό (η γωνία H – O – H είναι 104,5^o) και εμφανίζει μόνιμη διπολική ροπή, ενώ το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα είναι γραμμικό και δεν εμφανίζει διπολική ροπή, παρά μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις δόνησης που διαταράσσεται η γραμμική του συμμετρία. Θεωρητικά το γραμμικό μόριο του CO_2 εμφανίζει 4 δυνατές δονήσεις ($3 \cdot N - 5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$, όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων που περιέχει το μόριο), εκ των οποίων οι δύο κάμψεις είναι εκφυλισμένες και δε διαφοροποιούνται ενεργειακά (η δόνηση κάμψης είναι μία διπλής μορφής δόνηση όπου το μόριο του CO_2 μπορεί να καμφθεί σε δυο κάθετα επίπεδα με ίδια τιμή συχνότητας), ενώ η συμμετρική δόνηση τάσης δεν εμφανίζει συνολική διπολική ροπή και έτσι δεν είναι ενεργή στο υπέρυθρο, ώστε τελικά το διοξείδιο του άνθρακα να εμφανίζει μόνο 2 ενεργές δονήσεις. Το μη γραμμικό μόριο του νερού H_2O εμφανίζει θεωρητικά 3 δυνατές δονήσεις ($3 \cdot N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$), ενεργές και οι τρεις στο υπέρυθρο, και λόγω της γεωμετρίας του απορροφά σε μεγαλύτερο εύρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε σχέση με το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα, όπως φαίνεται στα επόμενα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (εικ. 98), και συγκεκριμένα η απορρόφηση του H_2O είναι 10 φορές περίπου ισχυρότερη από του CO_2. Δεδομένης δε και της πενηνταπλάσιας συγκέντρωσης των υδρατμών στην ατμόσφαιρα σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα, συμπεραίνουμε ότι οι υδρατμοί είναι 500 φορές ισχυρότερο αέριο θερμοκηπίου από το διοξείδιο του άνθρακα.



Εικ. 98. Φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας α) του νερού, β) του διοξειδίου του άνθρακα.

Έτσι ουσιαστικά για το φαινόμενο του θερμοκηπίου βασικός υπεύθυνος είναι οι υδρατμοί της ατμόσφαιρας. Το CO_2 και τ' άλλα θερμοκηπικά αέρια αύξησαν από το έτος 1880 και μετά τη θερμοκρασία της Γης κατά 0,6 ^oC. Αυτή η άνοδος ήταν αρκετά μικρή, αλλά ικανή να αυξήσει τον ρυθμό εξάτμισης των θαλασσών, και έτσι η ατμόσφαιρα, σαν πιο θερμή πλέον, να μπορεί να συγκρατήσει μεγαλύτερη ποσότητα υδρατμών, μια και η διαλυτότητά τους στον αέρα αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Έμμεσα αυξήθηκε η ποσότητα των υδρατμών στον αέρα, ώστε με τη σειρά τους συνέβαλαν πολύ πιο έντονα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Υπάρχουν διάφορες έρευνες που συνηγορούν υπέρ αυτού και αίρουν την ενοχή που βαρύνει το διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό ισχυρίστηκε τελευταία η Αμερικανική Χημική Εταιρεία (American Chemical Society - ACS), καθώς και αστροφυσικοί του Αμερικανικού Πανεπιστημίου Χάρβαρντ (Harvard University), οι οποίοι το 2005 εξέδωσαν γράφημα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας της Αρκτικής και της αύξησης της συγκέντρωσης του CO_2 τα τελευταία 45 χρόνια (εικ. 99-α), όπου συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει εμφανής σύνδεση μεταξύ τους.



Εικ. 99. α) Συγκέντρωση CO_2 στον αέρα σε σχέση με την αλλαγή θερμοκρασίας στην Αρκτική όπου δεν παρατηρείται σύνδεση μεταξύ τους, β) ηλιακή δραστηριότητα σε σχέση με τη θερμοκρασία της Αρκτικής όπου παρατηρείται συσχέτιση μεταξύ τους.

Άλλες έρευνες μάλιστα δείχνουν ότι υπεύθυνος για την κλιματική αλλαγή είναι ο Ήλιος και όχι το διοξείδιο του άνθρακα. Συγκεκριμένα καταγραφές των επιστημόνων της NASA και ανεξάρτητα της Αμερικανικής Υπηρεσίας Ωκεανών και Ατμόσφαιρας (NOAA), έδειξαν ότι η ηλιακή δραστηριότητα τον τελευταίο αιώνα επηρέασε τη θερμοκρασία της Αρκτικής, όπως διαφαίνεται στον τρόπο αυξομείωσης των τιμών των δύο μεγεθών του γραφήματος της εικόνας 99-β. Εξάλλου στη μακρά ιστορία της Γης έχουν υπάρξει αμέτρητες περίοδοι πολύ μεγαλύτερης ζέστης απ' ότι σήμερα, χωρίς να έχει φυσικά παρέμβει ο άνθρωπος. Τέτοιες ήταν η Μεσαιωνική Θερμή Περίοδος (Medieval Warm Period: 750 έως 1250 μ.Χ.), όπου μάλιστα από το 1000 έως το 1200 μ.Χ. η θερμοκρασία ήταν υψηλότερη από τη σημερινή, η εποχή του χαλκού (2000 – 1000 π.Χ.), καθώς και το διάστημα 7000 – 5000 π.Χ. που ανήκει στην Ολόκαινο Γεωλογική Περίοδο (Holocene Period).

Γιατί λοιπόν το CO_2 θεωρήθηκε υπεύθυνο για την κλιματική αλλαγή; Ίσως πολιτικοί και οικονομικοί λόγοι επέβαλαν αυτή την αντιμετώπιση, ώστε μέσω της δαιμονοποίησής του να αναδυθούν άλλου είδους σχέδια, όπως η προώθηση της πυρηνικής ενέργειας, η απορρόφηση κυβερνητικών κονδυλίων για έρευνα, η φορολόγηση βιομηχανιών και αυτοκινήτων κ.λπ. Εξάλλου είναι πιο εύκολο να πειστεί κάποιος ότι υπεύθυνος για την αύξηση της θερμοκρασίας είναι ένα αόρατο και άγνωστο (γνωστό μόνο ως όνομα) αέριο, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, παρά η σημαντικότερη ένωση της ζωής, το νερό, και μάλιστα στη λιγότερο διακριτή φάση του, τους υδρατμούς. Επιπλέον, πολλά μοντέλα θεωρούσαν τη συγκέντρωση των υδρατμών στην ατμόσφαιρα σταθερή, όμως το H_2O αυξάνεται με μικρό ρυθμό λόγω της εμφάνισής του στα προϊόντα καύσης των καυσίμων, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στην επόμενη αντίδραση καύσης του οκτανίου:

$$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8\,CO_2 + 9\,H_2O$$

Στη συνέχεια θα υπολογίσουμε πως επηρεάζει το πεχά (pH) της βροχής η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα στον αέρα. Η ατμόσφαιρα περιέχει 0,04 % v/v CO_2, οπότε η μερική πίεσή του είναι:

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{atm}} \cdot P_{atm} = \frac{\frac{V_{CO_2}}{22{,}4\ l/mol}}{\frac{V_{atm}}{22{,}4\ l/mol}} \cdot P_{atm} = \frac{V_{CO_2}}{V_{atm}} \cdot P_{atm} = \frac{0{,}04}{100} \cdot 1\ atm = 4 \cdot 10^{-4}\ atm$$

Σε ένα σύννεφο όπου οι υδρατμοί είναι υγροποιημένοι, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα που μπορούν να συγκρατήσουν δίνεται από το νόμο του Henry που εκφράζεται με την επόμενη σχέση:

$$[CO_2] = k_H \cdot P_{CO_2}$$

όπου $k_H = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ M/atm είναι η σταθερά Henry του CO_2 όταν διαλύεται στο νερό. Τότε η συγκέντρωση του CO_2 ισούται με:

$$[CO_2] = 3{,}4 \cdot 10^{-2}\ \frac{M}{atm} \cdot 4 \cdot 10^{-4} atm = 1{,}36 \cdot 10^{-5}\ M$$

Το CO_2 διαλυόμενο στο νερό δίνει το ασθενές ανθρακικό οξύ (H_2CO_3) και αυτό ιοντίζεται στα ιόντα H^+ και HCO_3^- όπως φαίνεται στις επόμενες αντιδράσεις:

$$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_2CO_{3\,(aq)}$$

$$H_2CO_{3\,(aq)} \rightleftarrows H^+_{(aq)} + HCO_3{}^-{}_{(aq)}$$

Εργαζόμενοι με τη στοιχειομετρία της συνολικής χημικής αντίδρασης και θέτοντας την αρχική συγκέντρωση του CO_2 ως C, ενώ την ποσότητα του που ιοντίζεται στους υδρατμούς ως x, λαμβάνουμε:

	$CO_{2\,(g)}$ + $H_2O_{(l)}$ ⇄ $H^+_{(aq)}$ + $HCO_3^-{}_{(aq)}$ $k_a = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$ M				
Αρχικά	C		-	-	
Ιοντίζονται-παράγονται	-x		+x	+x	
Χημική ισορροπία	C-x		+x	+x	

όπου k_a είναι η σταθερά ιοντισμού της αντίδρασης. Η συγκέντρωση του νερού έχει ενσωματωθεί στη σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης όπως φαίνεται στην επόμενη έκφραση:

$$k_a = k_C \cdot [H_2O] = k_C \cdot \frac{n}{V} = k_C \cdot \frac{m}{M_{r_{H_2O}} \cdot V} = k_C \cdot \frac{1000\,g}{18\,\frac{g}{mol} \cdot 1l} = k_C \cdot 55{,}5\,M$$

αφού για αραιά διαλύματα η πυκνότητα του νερού είναι d=1000 g / l.

Η σταθερά ιοντισμού k_a σχετίζεται με τις συγκεντρώσεις των ενώσεων της χημικής ισορροπίας με την έκφραση:

$$k_a = \frac{[\mathrm{H}^+] \cdot [\mathrm{HCO_3}^-]}{[CO_2]} = \frac{x \cdot x}{C - x}$$

η οποία αναφέρεται και ως νόμος αραίωσης του Ostwald. Θεωρώντας την προσέγγιση C – x ≈ C έχουμε:

$$k_a = \frac{x \cdot x}{C} \rightarrow x = \sqrt{k_\alpha \cdot C} = \sqrt{4{,}45 \cdot 10^{-7}M \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-5}M} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}M$$

δηλ. $[H^+]$ = x = $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ M, οπότε το pH του διαλύματος προκύπτει:

$$pH = -log[H^+] = -\log(2{,}5 \cdot 10^{-6}) = 5{,}6$$

Αυτός είναι ο λόγος που η βροχή εμφανίζεται όξινη καθώς και τα επιφανειακά ύδατα που τροφοδοτούνται με βρόχινο νερό. Το pH μπορεί να ελαττωθεί περισσότερο σε μεγάλες αστικές πόλεις ή βιομηχανικές περιοχές, αφού λόγω του φωτοχημικού νέφους που δημιουργείται εκεί, τα οξείδια του θείου και αζώτου που περιέχει αντιδρούν με τη βροχή δίνοντας τα αντίστοιχα οξέα, με αποτέλεσμα η βροχή να εμφανίζεται ακόμη πιο όξινη.

Με χρήση σχετικών μοντέλων εκτιμάται ότι η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα θα διπλασιαστεί σε 200 έτη από σήμερα. Θέτοντας τη νέα συγκέντρωση ως C’ = 2C, ησυγκέντρωση x΄ των πρωτονίων στο νερό της βροχής θα είναι:

$$x' = \sqrt{k_\alpha \cdot C'} = \sqrt{k_\alpha \cdot 2 \cdot C} = \sqrt{2} \cdot x = 3{,}5 \cdot 10^{-6} M$$

Το pH της βροχής σε αυτή την περίπτωση προκύπτει ίσο με:

$$pH = -log[H^+] = -\log(3{,}5 \cdot 10^{-6}) = 5{,}46$$

Δηλαδή η αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα ακόμη και σε διπλάσιες ποσότητες, τιμές που ίσως ισχύσουν σε 200 χρόνια, θα αφήσει σχεδόν ανεπηρέαστο το pH της βροχής.

Προς περαιτέρω αποκατάσταση του ονόματος του CO_2 θα επισημάνουμε ότι αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη της φωτοσύνθεσης των αυτότροφων οργανισμών, όπου μέσω αυτής της διαδικασίας παράγουν και αποθηκεύουν ενέργεια με τη δημιουργία της γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$), σύμφωνα με το συνοπτικό σχήμα της επόμενης χημικής εξίσωσης:

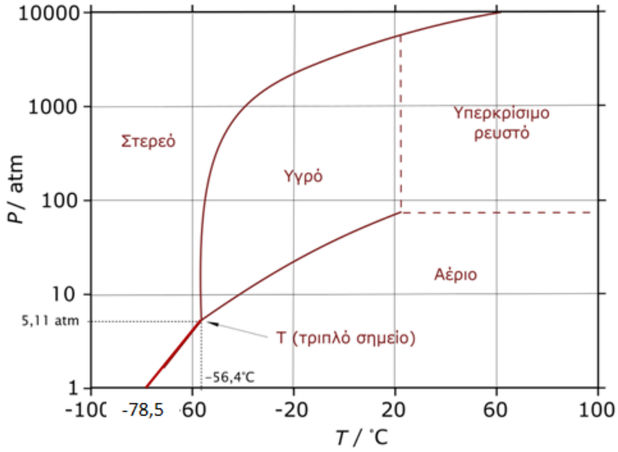
$$6\, CO_2 + \; 12\, H_2O \overset{hf}{\rightarrow} C_6H_{12}O_6 + 6\, O_2 + \; 6\, H_2O$$

Επίσης το διοξείδιο του άνθρακα είναι μη τοξικό αέριο και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των αναψυκτικών και αεριούχων οινοπνευματωδών ποτών.

Θα αναφερθούμε στο σημείο αυτό σε δύο ενδιαφέρουσες εμπορικές εφαρμογές του διοξειδίου του άνθρακα. Η πρώτη σχετίζεται με τη στερεά φάση του που ονομάζεται ξηρός πάγος (dry ice), ενώ η δεύτερη αναφέρεται στη χρήση του αέριου CO_2 ως κατασβεστικό υλικό πυρκαγιών.

Η ονομασία ξηρός πάγος προέρχεται από την ιδιότητα του στερεού CO_2 να μεταβαίνει, υπό ατμοσφαιρική πίεση, απευθείας στην αέρια κατάσταση (εξάχνωση) στους -78,5 ^oC, χωρίς πρώτα να υγροποιείται. Ο ξηρός πάγος εμφανίζει υψηλή ψυκτική απόδοση και είναι απαλλαγμένος από υγρασία, δυσοσμίες και μικρόβια, και εφόσον δεν είναι εύφλεκτος και τοξικός, χρησιμοποιείται κυρίως ως ψυκτικό μέσο για τη συντήρηση τροφίμων όταν δεν υπάρχει μηχανική ψύξη, για καθαρισμό επιφανειών με παγοβολή, και, για δημιουργία εφέ καπνού σε σέρβις φαγητών ή ποτών καθώς και σε καλλιτεχνικές παραστάσεις.

Για να παρασκευασθεί στερεό CO_2 σε μορφή εμπορεύσιμου ‘πάγου’, πρέπει πρώτα το αέριο διοξείδιο του άνθρακα να υγροποιηθεί. Αυτό μπορεί να γίνει με αύξηση της πίεσης. Στο διάγραμμα φάσεων του CO_2 (εικ. 100) παρατηρούμε ότι το τριπλό σημείο του, δηλ. το σημείο που συνυπάρχουν σε ισορροπία οι τρεις φάσεις (στερεή, υγρή και αέρια), εμφανίζεται σε θερμοκρασία -56,4 ^oC και πίεση 5,11 atm.



Εικ. 100. Διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Σε πίεση 1 atm δεν υγροποιείται, αλλά μεταβαίνει, υπό εξάχνωση, από τη στερεά στην αέρια κατάσταση σε θερμοκρασία -78,5 ^oC, ενώ το τριπλό του σημείο βρίσκεται σε πίεση 5,11 atm και θερμοκρασία -56,4 ^oC.

Έτσι για την υγροποίηση του CO_2 πρέπει να χρησιμοποιηθούν ακόμη μεγαλύτερες πιέσεις. Για την παρασκευή του ξηρού πάγου η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: το αέριο CO_2 ψύχεται μέχρι να υγροποιηθεί σε συνθήκες πλησίον του τριπλού σημείου του. Στη συνέχεια η πίεση μειώνεται λίγο, με αποτέλεσμα μικρή ποσότητα του υγρού CO_2 να εξατμίζεται ταχέως, ελαττώνοντας απότομα τη θερμοκρασία του υπολοίπου υγρού. Το αποτέλεσμα είναι το υγρό CO_2 να στερεοποιείται σε μορφή που μοιάζει με χιόνι, όπου στη συνέχεια, μέσω μηχανικής συμπίεσης, μετατρέπεται σε τρίμματα ή πιο μεγάλα τεμάχια ξηρού πάγου (εικ. 101-α). Ο ξηρός πάγος αποθηκεύεται υπό ατμοσφαιρική πίεση σε μονωμένα κιβώτια και διατηρείται για μεγάλο διάστημα στερεός, μια και παρουσιάζει έναν από τους μικρότερους ρυθμούς εξάχνωσης (περίπου 1 % w/w ανά ώρα).

Για τη δημιουργία τεχνητής ομίχλης, η οποία χρησιμοποιείται σε πολιτισμικά θεάματα, ο ξηρός πάγος ρίχνεται σε νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Τα μόρια του στερεού CO_2 απορροφούν θερμότητα από το νερό και εξαχνώνονται έντονα. Το έντονο ανοδικό ρεύμα του αερίου CO_2 που δημιουργείται συμπαρασύρει μέσω κρούσεων και μόρια του νερού, τα οποία έχοντας χάσει θερμοκρασία υγροποιούνται ή στερεοποιούνται σε σταγονίδια, δημιουργώντας έτσι ένα σύννεφο καπνοειδούς ομίχλης (εικ. 101-β). Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνητής ομίχλης είναι ότι, λόγω του μεγαλύτερου μοριακού βάρους που εμφανίζει το CO_2 από τα μόρια των υδρατμών και των αερίων του ατμοσφαιρικού αέρα [σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση η πυκνότητα είναι ανάλογη του μοριακού βάρους σε ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, $d = M_r \cdot \frac{P}{R \cdot T}$, και $M_{r_{CO_2}} = 44$, $M_{r_{H_2O}} = 18$, $M_{r_{αέρα}} \approx 29$], το σύννεφο αιωρείται κοντά στο έδαφος, εν αντιθέσει με άλλα αντίστοιχα προϊόντα που η ομίχλη ανυψώνεται όπως ο καπνός. Γι' αυτή του την ιδιότητα ο ξηρός πάγος χρησιμοποιείται σε μηχανές ομίχλης για τη δημιουργία καλλιτεχνικών εφέ στο θέατρο, στον κινηματογράφο και σε λοιπά κοινωνικά σώου ή για εντυπωσιακά σέρβις ποτών και φαγητών (εικ. 101-γ).

Εικ. 101. α) Ξηρός πάγος (στερεό CO_2) σε εμπορεύσιμη μορφή, β) ξηρός πάγος που ρίχνεται σε νερό, όπου η έντονη εξάχνωσή του δημιουργεί καπνοειδή ομίχλη που χρησιμοποιείται σε καλλιτεχνικά εφέ, γ) ξηρός πάγος που χρησιμοποιείται για εντυπωσιακά οπτικά εφέ καπνού σε σέρβις ποτών.

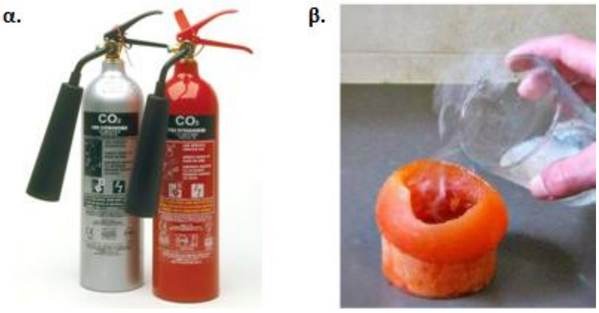
Η δεύτερη εφαρμογή του CO_2, όπως αναφέραμε, σχετίζεται με τη χρήση του ως κατασβεστικό υλικό φορητών πυροσβεστήρων (εικ. 102-α). Οι φορητοί πυροσβεστήρες χρησιμοποιούνται για κατάσβεση ή έλεγχο μικρών πυρκαγιών και μπορεί να περιέχουν ως υλικό πυρόσβεσης ή διοξείδιο του άνθρακα ή αφρό (ή σκόνη) ειδικού υλικού. Αυτοί που έχουν CO_2 χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατάσβεση αναφλεγέντων στερεών ή υγρών καυσίμων, καθώς και ηλεκτρικών συσκευών που βρίσκονται σε λειτουργία. Περιέχουν υγρό CO_2 υπό πίεση περίπου 55 atm και θερμοκρασία -50 ^oC, αφού υπό πίεση το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να υγροποιηθεί. Κατασβένουν τη φωτιά μέσω της εκτόπισης του οξυγόνου του αέρα που προκαλεί το εξερχόμενο χαμηλής θερμοκρασίας CO_2, παρά με την ψύξη που δημιουργείται. Η χρήση του πυροσβεστήρα CO_2 επιβάλλει μέτρα προφύλαξης, διότι μπορεί να προκαλέσει κρυοπαγήματα, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας που εξέρχεται το CO_2, ή ασφυξία, λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης του οξυγόνου στον αέρα ενός κλειστού χώρου. Επίσης σε περίπτωση που ξεχαστούν αχρησιμοποίητοι πυροσβεστήρες CO_2 σε χώρο πυρκαγιάς, η θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να ανυψώσει την πίεση του CO_2 εντός της φιάλης σε 200 atm με κίνδυνο έκρηξης αυτής.

Την αρχή λειτουργίας του πυροσβεστήρα CO_2 μπορούμε να παρατηρήσουμε με το εξής πείραμα. Αναμειγνύουμε μαγειρική σόδα ($NaHCO_3$) με ξύδι (περιέχει οξικό οξύ CH_3COOH). Παρατηρούμε ότι το μείγμα αφρίζει διότι παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τη αντίδραση:

$$NaHCO_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

Πλησιάζοντας το αφρισμένο μείγμα κοντά στη φλόγα ενός κεριού, αυτό σβήνει (εικ. 102-β). Η αιτία, όπως είδαμε στην παράγραφο που σχολιάστηκε ο ξηρός πάγος, είναι ότι το CO_2 είναι βαρύτερο μόριο από τους υδρατμούς και τα μόρια του ατμοσφαιρικού αέρα και τα εκτοπίζει από το περιβάλλον του κεριού, με αποτέλεσμα, απουσία οξυγόνου, η φλόγα να σβήνει. Στην ίδια αρχή στηρίζονται και οι πυροσβεστήρες που περιέχουν ως κατασβεστικό υλικό CO_2.

α. β.



Εικ. 102. α) Φορητοί πυροσβεστήρες που ως κατασβεστικό υλικό περιέχουν CO_2, β) ανάμειξη μαγειρικής σόδας και ξυδιού, οπότε παράγεται διοξείδιο του άνθρακα το οποίο είναι βαρύτερο από τους υδρατμούς και τα μόρια του αέρα και εκτοπίζει το οξυγόνο. Αν πλησιάσουμε το αφρίζον μείγμα σε αναμμένο κερί η φλόγα σβήνει. Στην ίδια αρχή στηρίζονται οι πυροσβεστήρες CO_2.

Συνεχίζοντας με τους ρύπους του άνθρακα, ο τρίτος ρύπος που αναφέραμε στην εισαγωγή της ενότητας είναι τα αέρια με την εμπορική ονομασία φρέον. Είναι συνθετικές οργανικές ενώσεις του άνθρακα με χλώριο (ή βρώμιο) και φθόριο, με τη χημική ονομασία χλωροφθοράνθρακες (ChloroFluoroCarbons - CFCs). Αναπτύχθηκαν στις αρχές του προηγούμενου αιώνα για χρήση σε διάφορα βιομηχανικά προϊόντα, όπως σε διογκωτικά για πολυουρεθάνες ή άλλα πλαστικά, σε αεροζόλ, σε συστήματα ψύξης και κλιματισμού και ως βιομηχανικοί διαλύτες. Κυρίως βέβαια το φρέον χρησιμοποιήθηκε ως ψυκτικό αέριο. Οι βασικές ιδιότητες που πρέπει να επιδεικνύει μια ουσία για να χρησιμοποιηθεί σαν ψυκτικό αέριο, είναι το χαμηλό σημείο βρασμού της και η μικρή τοξικότητα και χημική δραστικότητα, ιδιότητες τις οποίες εμφανίζει το φρέον. Μάλιστα το 1920 ο Αμερικανός χημικός μηχανικός Midgley T., ο οποίος είχε βελτιώσει τη σύνθεση του φρέοντος, σε μια δημόσια επίδειξη προώθησης του προϊόντος εισέπνευσε φθοροχλωράνθρακα, εκπνέοντάς τον στη συνέχεια στη φλόγα ενός κεριού, θέλοντας έτσι να αποδείξει ότι πρόκειται για ένα αβλαβές αέριο. Έκτοτε τα αέρια φρέον κυριάρχησαν στην αγορά και χρησιμοποιήθηκαν κατά κόρον σαν ψυκτικά αέρια.

Τα τελευταία όμως 60 χρόνια η διαφυγή τους στην ατμόσφαιρα συντέλεσε στη λέπτυνση της στιβάδας του όζοντος της στρατόσφαιρας, κυρίως πάνω από τους πόλους της Γης, με έμφαση στην Ανταρκτική, φαινόμενο που ονομάστηκε τρύπα του όζοντος. Η πλειοψηφία του όζοντος (O_3) βρίσκεται στη στρατόσφαιρα, σε ύψος από 10 έως 50 Km πάνω από την επιφάνεια της Γης, και μάλιστα σε πολύ μικρή συγκέντρωση (1 μόριο O_3 ανά 100.000 μόρια αέρα). Τα μόρια όζοντος μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια της ηλιακής ακτινοβολίας και να διασπασθούν, δίνοντας σε διεγερμένη κατάσταση μοριακό οξυγόνο O_2^* και ρίζες οξυγόνου $O^*\cdot$, όπως φαίνεται στην επόμενη θερμοχημική εξίσωση:

$$O_3 \xrightarrow{hf} O_2^* + O^* \cdot \qquad \Delta H = +390\ kJ/mol$$

Χρησιμοποιώντας την ποσότητα των μορίων του ενός mol, δηλ. τον αριθμό Avogadro $N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol, εξάγεται ότι η ενέργεια Ε που απαιτείται για τη διάσπαση ενός μορίου όζοντος είναι:

$$E = \frac{\Delta H}{N_A} = \frac{390\ \frac{kJ}{mol}}{6{,}023 \cdot 10^{23}\ \frac{μόρια}{mol}} = \frac{390 \cdot 10^3\ J}{6{,}023 \cdot 10^{23} μόρια} \approx 6{,}47 \cdot 10^{-19} \frac{J}{μόριο\ O_3}$$

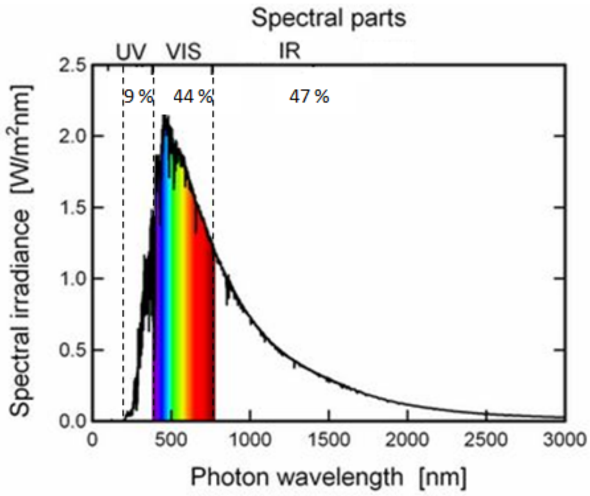
Αυτή είναι η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να διαθέτει ένα φωτόνιο για να καθίσταται ικανό προς διάσπαση του όζοντος, δηλ. $E = 6{,}47 \cdot 10^{-19}$ J. Συνδυάζοντας τη θεμελιώδη εξίσωση της κυματικής $c = \lambda \cdot f$ για ένα φωτόνιο και τη σχέση της ενέργειάς του με τη συχνότητα $E = h \cdot f$, προκύπτει ότι το μήκος κύματος του φωτονίου είναι:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

Αντικαθιστώντας στην προηγούμενη σχέση την ελάχιστη ενέργεια του φωτονίου που μπορεί να διασπάσει ένα μόριο όζοντος Ε, την ταχύτητα του φωτός στον αέρα $c = 3 \cdot 10^8$ m/s και τη σταθερά του Plank $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s, μπορούμε να εξάγουμε το μέγιστο μήκος κύματος λ που απαιτείται για τη διάσπαση:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ (\mathrm{J} \cdot \mathrm{s}) \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}}{6{,}47 \cdot 10^{-19} J} \approx 307 \cdot 10^{-9}\, m = 307\ nm$$

Το μήκος κύματος 307 nm αντιστοιχεί σε φωτόνιο στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (150 – 400 nm: ultraviolet – UV) και εφόσον η ενέργεια του φωτονίου είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος ($E = h \cdot c / \lambda$), συμπεραίνουμε ότι το όζον μπορεί να διασπαστεί από φωτόνια με μήκη κύματος $\lambda < 307$ nm, δηλαδή απ' το μεγαλύτερο ποσοστό της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η ηλιακή ακτινοβολία αποτελείται περίπου από 9% υπεριώδη, 44 % από ορατή (400 – 780 nm) και 47 % από τμήμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας (780 – 4000 nm) (εικ. 103).



Εικ. 103. Ένταση του ηλιακού φωτός σε σχέση με το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Επικίνδυνη όμως για τους οργανισμούς της Γης εμφανίζεται η υπεριώδης ακτινοβολία, αφού μπορεί να προκαλέσει σε ανθρώπους που θα εκτεθούν σε αυτή την εμφάνιση καρκίνου του δέρματος, καταρράκτη των ματιών ή εξασθένιση του ανοσοποιητικού τους συστήματος, καθώς και να επιφέρει βλάβες σε χερσαία και υδρόβια οικοσυστήματα. Γι' αυτό το όζον της στρατόσφαιρας μας ενδιαφέρει άμεσα, αφού μπορεί να απορροφά, εν μέρει, την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία και παρόλο που η ποσότητα του όζοντος είναι πολύ μικρή, η παρουσία του προστατεύει εδώ και χιλιάδες χρόνια τη ζωή στη Γη.

Αναλυτικά ο μηχανισμός όπου το όζον απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία και στη συνέχεια διασπάται είναι ο εξής: ένα μόριο όζοντος O_3 απορροφά ένα φωτόνιο ενέργειας $h \cdot f$ και παράγεται ένα μόριο οξυγόνου O_2 και μία ρίζα οξυγόνου O·. Η ρίζα οξυγόνου, λόγω της μεγάλης δραστικότητάς της, ενώνεται με άλλο μοριακό οξυγόνο της ατμόσφαιρας και δημιουργεί ξανά όζον, εκπέμποντας θερμότητα Q, μια και η τελευταία αντίδραση είναι εξώθερμη. Χρησιμοποιώντας τις δύο χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων και προσθέτοντας κατά μέλη, σύμφωνα με τον νόμο του Hess, προκύπτει για τη συνολική διαδικασία:

$$\frac{\begin{array}{c} O_3 + hf \rightarrow O_2 + O\cdot \\ O\cdot + O_2 \rightarrow O_3 + Q \end{array}}{hf \rightarrow Q}$$

Δηλαδή στην ουσία το όζον υποβαθμίζει τμήμα της εισερχόμενης στη στρατόσφαιρα ακτινοβολίας σε θερμική ενέργεια, η οποία στη συνέχεια απορροφάται από τα μόρια του αέρα της στρατόσφαιρας. Ιδιαίτερα για την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία αυτή η διαδικασία είναι πολύ σημαντική, αφού μετά την απορρόφησή της υποβαθμίζεται ενεργειακά, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό της που διέρχεται από την ατμόσφαιρα και φθάνει στην επιφάνεια της Γης.

Το πολύ μικρό ποσοστό της συγκέντρωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα γίνεται εμφανές από την επόμενη αντίδραση χημικής ισορροπίας του με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας:

$$3\ O_2 \rightleftarrows 2\ O_3 \qquad k_C \sim 10^{-56}\ (\text{σε } 25\ ^oC)$$

Η σταθερά χημικής ισορροπίας k_C είναι πάρα πολύ μικρή, με αποτέλεσμα η χημική ισορροπία να είναι σχεδόν πλήρως μετατοπισμένη προς τα αριστερά, δίνοντας συντριπτική υπεροχή στην ποσότητα του μοριακού οξυγόνου έναντι του όζοντος. Παρόλα αυτά υπάρχει ένα μικρό ποσοστό όζοντος (1 : 100.000 σε σχέση με τα μόρια του αέρα) που δε μπορούν να μετασχηματιστούν, λόγω έλλειψης κινητικού κριτηρίου, ποσότητα που επαρκεί για να απορροφά μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η έλευση όμως στη στρατόσφαιρα των διαφυγόντων φθοροχλωρανθράκων, δρα καταλυτικά στην προηγούμενη αντίδραση, ώστε να υποβοηθείται τμήμα της εναπομείνασας ποσότητας όζοντος να μετατρέπεται σε οξυγόνο, σύμφωνα με το γενικό σχήμα:

$$2\ \mathrm{O_3} \xrightarrow{CFC} 3\ \mathrm{O_2} \qquad \mathrm{k}_C \sim 10^{+56} (\text{σε } 25\ ^0\mathrm{C})$$

Αναλυτικά, οι φθοροχλωρανθράκες στη στρατόσφαιρα απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και διασπώνται δίνοντας ρίζες χλωρίου Cl·, σύμφωνα με την επόμενη χημική εξίσωση, όπου σαν CFC θέτουμε το φρέον-12 (διφθοροδιχλωρομεθάνιο – CF_2Cl_2):

$$\mathrm{CF_2Cl_2} \overset{UV}{\rightarrow} -\mathrm{CCl}F_2 + \mathrm{Cl}\cdot$$

Οι ρίζες χλωρίου Cl· στη συνέχεια διασπούν το όζον και δίνουν μοριακό οξυγόνο και ρίζες ClO·. Στη συνέχεια οι οξυγονούχες ρίζες χλωρίου ενώνονται με ρίζες ατομικού οξυγόνου που βρίσκονται σε αυτή την περιοχή και σχηματίζουν μοριακό οξυγόνο και ρίζες χλωρίου Cl· Η όλη διαδικασία παριστάνεται στις επόμενες χημικές εξισώσεις:

$$Cl\cdot + O_3 \rightarrow O_2 + ClO\cdot$$

$$ClO\cdot + O\cdot \rightarrow O_2 + Cl\cdot$$

Έτσι η ρίζα χλωρίου διασπά το όζον και στη συνέχεια απελευθερώνεται ξανά, ώστε να συνεχιστεί ο κύκλος της διάσπασής του για πολλά χρόνια. Εκτιμάται ότι μια μοναδική ρίζα χλωρίου καταστρέφει 1.000.000 περίπου μόρια όζοντος, μέχρι τελικά να επιστρέψει στην επιφάνεια της Γης.

Σε αυτό το σημείο θα χρησιμοποιήσουμε ένα αριθμητικό παράδειγμα για να υπολογίσουμε την ποσότητα φρέοντος CF_2Cl_2 που απαιτούνται για να ψύξουμε τον εσωτερικό χώρο ενός μικρού ψυγείου όγκου 90 L, από τους 25 ^oC στους 5 ^oC, και στη συνέχεια θα εκτιμήσουμε την πιθανή καταστροφή που θα επιφέρει στο όζον της στρατόσφαιρας η περίπτωση διαφυγής του.

Το 1 mol ιδανικού αερίου καταλαμβάνει όγκο 22,4 L σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 0 ^oC. Αν θεωρήσουμε τον ατμοσφαιρικό αέρα στο εσωτερικό του ψυγείου ως ιδανικό αέριο, τότε με χρήση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων, τα mol του αέρα όγκου 90 L και θερμοκρασίας 25 ^oC θα είναι:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1atm \cdot 90L}{0{,}082 \dfrac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot (273 + 25)K} \approx 3{,}7\, mol$$

Από τον αέρα του εσωτερικού χώρου για να ψυχθεί πρέπει να αφαιρεθεί υπό σταθερή πίεση (ατμοσφαιρική) θερμότητα Q_p, ποσότητα που δίνεται από τη θερμοδυναμική σχέση:

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta\theta$$

όπου n είναι τα mol του αέρα, C_p η γραμμομοριακή θερμότητα υπό σταθερή πίεση του αέρα και Δθ η μεταβολή της θερμοκρασίας του. Η γραμμομοριακή θερμότητα υπό σταθερή πίεση του αέρα είναι C_p = 30 J/(mol·K) και η μεταβολή της θερμοκρασίας του Δθ = 25 – 5 = 20 K (η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι ίδια στις δύο κλίμακες Celsius και Kelvin, δηλ. Δθ = ΔΚ). Έτσι η θερμότητα που πρέπει να απορροφηθεί από τον εσωτερικό χώρο του ψυγείου, ώστε να επιτευχθεί ψύξη, είναι:

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta\theta = 3{,}7\, mol \cdot 30\, \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 20\, K \approx 2{,}2\, kJ$$

Χωρίς να εμβαθύνουμε στο μηχανισμό λειτουργίας του κλειστού κυκλώματος του ψυκτικού αερίου του ψυγείου, θα θεωρήσουμε ότι η προηγούμενη θερμότητα των 2,2 kJ απορροφάται από το φρέον που βρίσκεται υπό αέρια μορφή στο εσωτερικό δίκτυο των σωληνώσεων, και στη συνέχεια αποβάλλεται στον αέρα του δωματίου, κατά τη φάση υγροποίησής του στο εξωτερικό κύκλωμα του ψυγείου. Η θερμοχημική εξίσωση υγροποίησης του φρέοντος, όπου και αποβάλλει τη θερμότητα των 2,2 kJ που απορρόφησε, αναγράφεται στη συνέχεια, όπου εργαζόμενοι με τη στοιχειομετρία της υπολογίζουμε τα mol φρέοντος που απαιτούνται:

$CF_2Cl_{2(g)}$ $\rightarrow$ $CF_2Cl_{2(l)}$	$\Delta H = -35\ kJ$
1 mol	35 kJ
n	2,2 kJ

$n = \frac{1\ mol \cdot 2,2\ kJ}{35\ kJ} \approx 0,063\ mol.$ Εφόσον η σχετική μοριακή μάζα του φρέοντος CF_2Cl_2 είναι M_r = 121 g/mol, προκύπτει ότι η μάζα του φρέοντος που απαιτείται για τη λειτουργία του ψυγείου των 90 L είναι: $m = n \cdot M_r = 0,063\ mol \cdot 121\ g/mol \approx 7,6\ g$.

Σε περίπτωση που τα 0,063 mol φρέοντος διαφύγουν στην ατμόσφαιρα, θα διασπαστούν από το υπεριώδες φως δίνοντας 0,063 mol ριζών χλωρίου Cl·. Η κάθε ρίζα χλωρίου μπορεί να διασπάσει μέχρι και 1.000.000 μόρια όζοντος, και εφόσον αυτή η αναλογία ισχύει και σε ποσότητες mol, τα 0,063 mol Cl· μπορούν να διασπάσουν $0,063 \cdot 10^6$ mol O_3. Το κάθε μόριο όζοντος βρίσκεται σε αναλογία 1:100.000 με τα μόρια του ατμοσφαιρικού αέρα, οπότε η προηγούμενη ποσότητα όζοντος βρίσκεται διαλυμένη σε $0,063 \cdot 10^6 \cdot 10^5 = 6,3 \cdot 10^9$ mol μορίων αέρα της στρατόσφαιρας. Υποθέτοντας ότι η μέση θερμοκρασία του αέρα στη στρατόσφαιρα είναι 0 ^oC (273 K), και η ατμοσφαιρική πίεση το 10 % αυτής που επικρατεί στην επιφάνεια της θάλασσας (1 atm), η προηγούμενη ποσότητα mol αέρα, βάσει της καταστατικής εξίσωσης, θα καταλαμβάνει όγκο:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{6,3\ \cdot\ 10^9\ \mathrm{mol} \cdot 0,082\frac{atm \cdot l}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} \cdot 273\mathrm{K}}{10\% \cdot 1atm} \approx 14 \cdot 10^{11} l = 14 \cdot 10^8 m^3$$

Αυτός ο όγκος ατμοσφαιρικού αέρα ας φανταστούμε ότι βρίσκεται σε μια κατακόρυφη στήλη της στρατόσφαιρας, ύψους ίσου με το μέγιστο πάχος αυτής h = 40 Km, εμβαδού βάσης A και όγκου V = A · h. Το εμβαδό A της βάσης της στήλης θα ισούται με:

$$A = \frac{V}{h} = \frac{14 \cdot 10^8\ m^3}{40 \cdot 10^3\ m} = 35000\ m^2$$

Δηλαδή η διαφυγή όλης της ποσότητας όζοντος που περιέχει ένα μόνο μικρό ψυγείο των 90 L, μπορεί να καταστρέψει το όζον της στρατόσφαιρας που βρίσκεται πάνω από ένα οικόπεδο της επιφάνειας της Γης έκτασης 35 στρεμμάτων.

Για την αντιμετώπιση του φαινομένου, το 1987 υπεγράφη από 46 χώρες το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ που αποσκοπούσε στην κατάργηση χρήσης των φθοροχλωρανθράκων (καθώς και άλλων ουσιών που συντελούν στην ενίσχυση του φαινομένου, όπως μεθυλοβρωμίδιο CH_3Br κ.λπ.), και μέχρι το 2009 είχαν υπογράψει όλες οι χώρες – μέλη του ΟΗΕ (196 χώρες). Η συνθήκη έχει οδηγήσει στη μείωση του 98 % της παραγωγής και κατανάλωσης ουσιών που καταστρέφουν το όζον και η στιβάδα του όζοντος αναμένεται να επιστρέψει στην κατάσταση που ήταν πριν από το 1980 στα μέσα του 21^{ου} αιώνα.

Ένας όρος του πρωτοκόλλου αναφέρεται στην καταστροφή των υπαρχόντων αποθεμάτων CFCs. Για τη διάσπαση αυτών συνήθως χρησιμοποιείται οξαλικό νάτριο (NaOOC-COONa ή $Na_2C_2O_4$) όπου παράγονται άλατα αλογόνων, στερεός άνθρακας και διοξείδιο του άνθρακα. Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να διασπάσουμε 150 τόνους διφθοροδιχλωρομεθανίου (CF_2Cl_2) και ας υπολογίσουμε την ποσότητα οξαλικού νατρίου που πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Οι σχετικές μοριακές μάζες των αντιδρώντων μορίων είναι:

$\mathrm{Mr}_{\mathrm{CF_2Cl_2}} = 12 + 2 \cdot 19 + 2 \cdot 35{,}5 = 121$ g/mol και

$\mathrm{Mr}_{Na_2\mathrm{C_2O_4}} = 2 \cdot 23 + 2 \cdot 12 + 4 \cdot 16 = 134$ g/mol.

Η αντίδραση διάσπασης του CF_2Cl_2 παρουσιάζεται στην επόμενη χημική εξίσωση, όπου εργαζόμενοι με τη στοιχειομετρία και χρησιμοποιώντας ως μονάδα μάζας τον τόνο (t =10^6 g) έχουμε:

$CF_2Cl_{2(g)}$ +	$2\ Na_2C_2O_{4(s)} \rightarrow 2\ NaF_{(s)} + 2\ NaCl_{(s)} + C_{(s)} + CO_{2(g)} \uparrow$
1 mol = 121 g	2 mol = 268 g
121 t	268 t
150 t	x

$x = \frac{268 \cdot 150}{121} \approx 332$ τόνοι οξαλικό νάτριο.

Ο τέταρτος ρύπος του άνθρακα, το μεθάνιο, παράγεται και εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα της Γης από φυσικές πηγές (έλη, τερμίτες) και από ανθρωπογενούς προέλευσης δραστηριότητες (κτηνοτροφία, πετρελαιοπηγές, χωματερές). Υπάρχει όμως και μια άλλη πηγή μεθανίου, η οποία θεωρείται ότι μπορεί να αυξήσει υπέρμετρα την ποσότητά του στην ατμόσφαιρα. Αυτή η πηγή είναι ένυδρο μεθάνιο, δηλ. εγκλωβισμένο μεθάνιο εντός της μοριακής δομής παγωμένου νερού, και ονομάζεται υδρίτης μεθανίου ή παγιδευμένο μεθάνιο (clathrate methane, λατινικά: clatratus = κλουβιά) (εικ. 104).

Εικ. 104. Μεθάνιο εγκλωβισμένο μέσα σε πάγο (ένυδρο μεθάνιο ή clathrate methane).

Βρίσκεται στους πυθμένες των θαλασσών σε διάφορα σημεία της Γης (Αρκτική, Ανταρκτική, Σιβηρία, Μαύρη θάλασσα κ.α.), και εκτιμάται ότι υπάρχουν τεράστια αποθέματα αυτού, έως 100 φορές περισσότερο από τα παγκόσμια αποθέματα του μεθανίου αυτή τη στιγμή. Η βιομηχανία θαλάσσιας έρευνας και εκμετάλλευσης υδρογονανθράκων θεωρεί τον υδρίτη μεθανίου ως το καύσιμο του μέλλοντος και προσπαθεί να αναπτύξει μεθόδους ασφαλούς εξόρυξης αυτών των αποθεμάτων, ώστε να χρησιμεύσουν ως πηγή ενέργειας ή πρώτων υλών για την οργανική σύνθεση άλλων ουσιών.

Ωστόσο, οι επιστήμονες ανησυχούν σοβαρά για τη δυνατότητα αυθόρμητης αποσύνθεσης του ενυδατωμένου μεθανίου που μπορεί να προκληθεί από την τρέχουσα αύξηση της θερμοκρασίας του νερού των ωκεανών. Πιστεύεται ότι εάν αποβληθεί επαρκής ποσότητα μεθανίου στην ατμόσφαιρα, οι ωκεανοί θα ζεσταθούν γρηγορότερα, λόγω του ότι το μεθάνιο συμβάλει περαιτέρω στο φαινομένου του θερμοκηπίου, επιταχύνοντας έτσι την αποσύνθεση και του υπόλοιπου ένυδρου μεθανίου. Η φυγή τεράστιας ποσότητας μεθανίου στην ατμόσφαιρα φαντάζει σαν σενάριο αποκάλυψης, όπου μια μικρή εστία φωτιάς σε κάποιο σημείο του πλανήτη, θα μπορούσε να προκαλέσει παγκόσμια έκρηξη του μεθανίου του αέρα πάνω από την επιφάνεια της Γης, καταστρέφοντας σχεδόν κάθε μορφή έμβιας ύλης. Αυτό το καταστροφικό σενάριο που πολλοί πιστεύουν ότι έχει κάποιες πιθανότητες να συμβεί ονομάζεται clathrate gun.

Η στοιχειομετρική σύνθεση του υδρίτη μεθανίου είναι της μορφής $[CH_4 \cdot x\ H_2O]_{(s)}$ και σε ατμοσφαιρική πίεση αποσυντίθεται στους -81 ^oC σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:

$$(CH_4 \cdot x\, H_2O)_{(s)} \rightarrow (CH_4)_{(g)} + x\,(H_2O)_{(s)} \qquad \Delta H = +20\ kJ/mol$$

όπου ΔΗ είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη μετατροπή φάσης του υδρίτη από τη στερεή στην αέρια κατάσταση. Ωστόσο, κάτω από υψηλές πιέσεις όπως αυτές που επικρατούν στα βάθη των θαλασσών, ο υδρίτης παραμένει σταθερός σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα περισσότερα κοιτάσματα ένυδρου μεθανίου σε όλο τον κόσμο βρίσκονται σε βάθη νερού μεγαλύτερα από 500 μέτρα. Ο υδρίτης που βρίσκεται σε αυτό το βάθος σε ποια θερμοκρασία μπορεί άραγε να διασπαστεί αυθόρμητα;

Η υδροστατική πίεση που επικρατεί σε βάθος h = 500 m ισούται με $P = p \cdot g \cdot h$, όπου g = 10 m/s^2 είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας και p = 1000 Kg / m^3 η πυκνότητα του νερού (θεωρώντας ότι το νερό είναι καθαρό). Αντικαθιστώντας τις προηγούμενες τιμές στη σχέση της υδροστατικής πίεσης, προκύπτει:

$$P = p \cdot g \cdot h = 1000 \frac{Kg}{m^3} \cdot 10\ \frac{m}{s^2} \cdot 500\, m = 50 \cdot 10^5\ \frac{Kg \cdot m}{m^2 \cdot s^2} = 50 \cdot 10^5\ \frac{N}{m^2} \approx 50\, atm$$

Δηλαδή η πίεση σε βάθος 500 m ισούται περίπου με 50 atm (αγνοώντας την εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση της 1 atm).

Η θερμοδυναμική εξίσωση που ισχύει στις μετατροπές φάσεων $1^{ης}$ τάξης είναι η Clausius – Clapeyron, η οποία εκφράζεται ως:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

δηλ. ότι η παράγωγος της πίεσης ως προς τη θερμοκρασία ισούται με τη μεταβολή της εντροπίας προς τη μεταβολή του όγκου κατά τη μετατροπή φάσης του συστήματος. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης, όπου η θερμοκρασία είναι σταθερή, ισούται με:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

όπου ΔS είναι η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος. Το διαφορικό της συνάρτησης Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$dG = - S \cdot dT + V \cdot dP$$

Εφόσον κατά τη διάρκεια της μετατροπής φάσης η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερές, δηλ. dP = dT = 0, προκύπτει ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στις αλλαγές φάσης ενός συστήματος είναι μηδέν (ΔG = 0). Έτσι έχουμε:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow 0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Αντικαθιστώντας στην Clausius – Clapeyron, προκύπτει η εξής έκφραση:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Κατά τη διάσπαση του ένυδρου μεθανίου η μεταβολή του όγκου του συστήματος είναι:

$$\Delta V = V_{CH_{4(g)}} + V_{H_2O_{(s)}} - V_{(CH_4 \cdot xH_2O)_{(s)}} \approx V_{CH_{4(g)}}$$

όπου θεωρήσαμε τους όγκους του υδρίτη και του πάγου αμελητέους σε σχέση με τον όγκο του αερίου μεθανίου που παράγεται. Η εξίσωση Clausius –Clapeyron για τη διάσπαση του υδρίτη μετασχηματίζεται στην:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot V_{CH_4}}$$

Ο όγκος του μεθανίου, στην εξίσωση διάσπασης του υδρίτη, αναφέρεται σε 1 mol, οπότε από την καταστατική εξίσωση αυτός ισούται:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \rightarrow \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P} \rightarrow V_g = \frac{R \cdot T}{P}$$

όπου V_g είναι ο γραμμομοριακός όγκος του μεθανίου (όγκος που αναλογεί σε n = 1 mol). Αντικαθιστούμε τον γραμμομοριακό όγκο του μεθανίου στην εξίσωση Clausius – Clapeyron και εξάγεται:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \frac{R \cdot T}{P}} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot dT$$

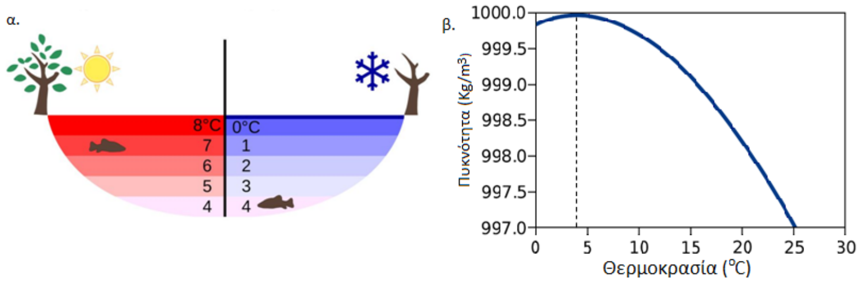
Η αυθόρμητη διάσπαση του ένυδρου μεθανίου σε ατμοσφαιρική πίεση P_o = 1 atm πραγματοποιείται σε θερμοκρασία T_o = 192 K (-81 ^{o}C), ενώ στη θάλασσα σε βάθος 500 m όπου η πίεση είναι P = 50 atm μπορεί να συμβεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία T, την οποία καλούμαστε να υπολογίσουμε. Ολοκληρώνοντας την προηγούμενη σχέση μεταξύ των δύο καταστάσεων διάσπασης (P_o,T_o) και (P , T) έχουμε:

$$\int_{P_o}^{P} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} \quad \rightarrow \quad ln\frac{P}{P_o} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των πιέσεων P και P_o, τη θερμοκρασία T_o, τη μεταβολή της ενθαλπίας διάσπασης ΔΗ του υδρίτη μεθανίου (η μεταβολή ενθαλπίας είναι πρακτικά ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία) και τη σταθερά των ιδανικών αερίων R = 8,314 J / (mol · K), εξάγεται η θερμοκρασία T:

$$ln\frac{50\ atm}{1\ atm} = -\frac{20000\ J/mol}{8{,}314\ J/(mol \cdot K)} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{192\ K}\right) \rightarrow T = 279\ K\ \text{ή}\ 6\ {}^{o}C$$

Συμπεραίνουμε ότι το ένυδρο μεθάνιο σε βάθος 500 m για να διασπαστεί, επιβάλλεται θερμοκρασία 6 ^{o}C. Στους πυθμένες όμως των θαλασσών, στις κρύες περιοχές της Γης ή στα πολύ μεγάλα βάθη, το νερό βρίσκεται σε θερμοκρασία 4 ^{o}C (εικ. 105-α), αφού το νερό αυτής της θερμοκρασίας παρουσιάζει τη μεγαλύτερη πυκνότητα (ρ = 1000 Kg/m^3) σε σχέση με την πυκνότητα του νερού διαφορετικής θερμοκρασίας (ανώμαλη διαστολή του νερού) (εικ. 105-β), όπου λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας κατέρχεται χαμηλότερα.



Εικ. 105. α) Στον πυθμένα των κρύων θαλασσών (ή σε πολύ μεγάλα βάθη ζεστότερων περιοχών) το νερό βρίσκεται σε θερμοκρασία 4 ^{o}C, β) ανώμαλη διαστολή του νερού, όπου στους 4 ^{o}C εμφανίζει τη μεγαλύτερη πυκνότητα.

Γι’ αυτό σε βάθος 500 m το ένυδρο μεθάνιο που υπάρχει εκεί είναι σταθερό και δε διασπάται, αφού για να συμβεί αυτό, όπως εξήχθη από την εξίσωση Clausius – Clapeyron, η θερμοκρασία πρέπει να ανέλθει στους 6 ^{o}C.

Ας υποθέσουμε ότι η θέρμανση των θαλάσσιων υδάτων, λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου, επιφέρει την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού που βρίσκεται σε βάθη μεγαλύτερα από 500 m στους 6 ^{o}C. Τότε οι υδρίτες θα διασπαστούν αυθόρμητα απελευθερώνοντας στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες μεθανίου. Εκτιμάται ότι η εκλύσουσα ποσότητα μεθανίου θα είναι $5 \cdot 10^{11}$ τόνοι, δημιουργώντας στην ατμόσφαιρα μια τεραστίων διαστάσεων ταχυφλεγή βόμβα, όπου ακόμη και ένας σπινθήρας θα μπορούσε να προκαλέσει παγκόσμια έκρηξη καταστρέφοντας τη ζωή πάνω στη Γη (clathrate gun).

Το ενεργειακό επακόλουθο της έκρηξης (καύση του μεθανίου) θα είναι η απελευθέρωση πολύ μεγάλης ποσότητας θερμότητας. Η ενεργειακή αξία του μεθανίου είναι 55 GJ / τόνο, οπότε από την ποσότητα των $5 \cdot 10^{11}$ τόνων μεθανίου θα εκλυθεί θερμότητα:

1 τόνος	CH_4 κατά την καύση του απελευθερώνει	55 GJ θερμότητα
$5 \cdot 10^{11}$ τόνοι		Q

$Q = 2,8 \cdot 10^{13}$ GJ $= 2,8 \cdot 10^{22}$ J

Αυτή η ποσότητα ενέργειας θα θερμάνει τον αέρα. Η θερμοχωρητικότητα της ατμόσφαιρας της Γης είναι $C_{ατμόσφαιρας} = 4 \cdot 10^{21}$ J / ^oC, οπότε η θερμοκρασία του αέρα μετά την έκρηξη του μεθανίου θα ανέλθει κατά:

$4 \cdot 10^{21}$ J	θερμότητας αυξάνουν τη θερμοκρασία του αέρα κατά	1 ^oC
$2,8 \cdot 10^{22}$ J		Δθ

$Δθ = 7\ ^oC$

Αυτή η απότομη αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας της Γης είναι ικανή να λιώσει τάχιστα τους πάγους των πόλων, με αποτέλεσμα το καταστρεπτικό σενάριο να συνεχίζεται, αφού όποια μορφή ζωής γλυτώσει από την έκρηξη του clathrate gun θα αφανιστεί από την υπέρμετρη ανύψωση των νερών των θαλασσών. Ενός κακού μύρια έπονται …

3.13 Ο άνθρακας πηγή ενώσεων της οργανικής χημείας και βασικό συστατικό της μεταλλουργίας - Χημεία γαιάνθρακα

Οι γαιάνθρακες μπορούν να δώσουν με κατάλληλη επεξεργασία συνθετικά καύσιμα, όπως υδραέριο, συνθετική βενζίνη και μεθανόλη.

Το υδραέριο [συνθετικό αέριο (syngas) ή αέριο ύδωρ σε παλαιότερη ορολογία], αποτελείται κυρίως από υδρογόνο (25 - 30%) και μονοξείδιο του άνθρακα (30 - 60%), και παρασκευάζεται με τη μέθοδο της αναμόρφωσης καυσίμων με χρήση ατμού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη ορυκτός άνθρακας, όπου η επαφή του με υδρατμούς σε υψηλή θερμοκρασία επιφέρει την αεριοποίησή του, δίνοντας τελικά υδραέριο σύμφωνα με την επόμενη χημική αντίδραση:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

Το υδραέριο χρησιμοποιείται σαν καύσιμο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή σε μηχανές εσωτερικής καύσης, καθώς και για την παραγωγή άλλων ενώσεων.

Οι βασικότερες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων (υδρογονανθράκων) από γαιάνθρακες είναι δύο. Η πρώτη εξ αυτών αναπτύχθηκε το 1913 από τον Γερμανό χημικό Bergius F. (βραβείο Νόμπελ το 1931 για την ανάπτυξη της χημείας υψηλής πίεσης) και ονομάζεται μέθοδος Bergius. Ο Γερμανός επιστήμονας παρήγαγε συνθετικά καύσιμα με υδρογόνωση ασφαλτούχου άνθρακα (λιγνίτη που περιέχει πίσσα) σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Η βιομηχανική παραγωγή των προϊόντων της μεθόδου άρχισε το 1919, δηλ. μετά τη λήξη του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου. Στις επόμενες χημικές εξισώσεις περιγράφεται το γενικό σχήμα των αντιδράσεων παραγωγής των συνθετικών υδρογονανθράκων μεθανίου και οκτανίου:

$$C + 2\,H_2 \rightarrow CH_4$$

$$8\,C + 9\,H_2 \rightarrow C_8H_{18}$$

Η δεύτερη μέθοδος ανήκει στους Γερμανούς χημικούς Fischer F. και Tropsch H., οι οποίοι το 1925 παρήγαγαν συνθετική βενζίνη καθώς και άλλους υγρούς υδρογονάνθρακες με χρήση υδραερίου (που είδαμε στην αρχή της ενότητας). Η μέθοδος περιλαμβάνει σειρά χημικών αντιδράσεων όπου μετατρέπεται μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου στο τελικό προϊόν, σε θερμοκρασίες 150 - 300 °C και πιέσεις από μία έως πολλές δεκάδες ατμόσφαιρες. Το γενικό σχήμα παραγωγής συνθετικής βενζίνης παρουσιάζεται στην επόμενη χημική εξίσωση:

$$8\ CO + 17\ H_2 \rightarrow C_8H_{18} + 8\ H_2O$$

Για την παραγωγή καυσίμου μεθανόλης το 1923 οι Γερμανοί χημικοί Mittasch A. και Pier M. ανέπτυξαν μια μέθοδο που χρησιμοποιούσε ως αρχική ύλη υδραέριο. Η βιομηχανία της εποχής βελτίωσε περαιτέρω τη μέθοδο, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη απόδοση με χρήση πιέσεων 50 έως 100 atm και θερμοκρασίας 250 ^oC, παρουσία καταλύτη Cu, ZnO ή Al_2O_3. Το βασικό προϊόν της μεθόδου είναι η μεθανόλη και το γενικό σχήμα της αντίδρασης παραγωγής περιγράφεται με την επόμενη στοιχειομετρική εξίσωση:

$$CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Γενικώς οι μέθοδοι παραγωγής συνθετικών καυσίμων από γαιάνθρακες, αν και βελτιώθηκαν, δε συνέφεραν οικονομικά λόγω του μεγάλου κόστους παραγωγής που εμφάνιζαν, αλλά χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά σε εποχές που υπήρχε έλλειψη καυσίμων. Συγκεκριμένα η μέθοδος Fischer - Tropsch χρησιμοποιήθηκε από τη Γερμανία κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου για δημιουργία συνθετικής βενζίνης, όπως και η μέθοδος Mittasch - Pier για την παραγωγή συνθετικής μεθανόλης, που χρησιμοποιήθηκε κατά την ίδια περίοδο σαν προωθητικό των βαλλιστικών πυραύλων της Ναζιστικής Γερμανίας (κωδική ονομασία 'M-Stoff').

Ο άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή βασικών οργανικών οξέων της χημικής βιομηχανίας, όπως του φορμικού (μεθανικού) οξέος (HCOOH) και του οξικού (αιθανικού) οξέος (CH_3COOH). Συγκεκριμένα από την καύση του άνθρακα παράγεται CO_2 , όπου στη συνέχεια με χρήση ειδικών καταλυτών αν αναμειχθεί με μεθάνιο παράγεται οξικό οξύ, ενώ αν αναμειχθεί με υδρογόνο παράγεται μεθανικό οξύ. Η διαδικασία παρουσιάζεται στις επόμενες χημικές εξισώσεις:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow CH_3COOH \quad \text{ή}$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$$

Μεγάλη είναι η χρησιμότητα του άνθρακα και στη μεταλλουργική βιομηχανία. Τα μέταλλα στη φύση βρίσκονται οξειδωμένα (εξαιρούνται τα ευγενή μέταλλα, άργυρος, χρυσός κ.λπ.). Η βασικότερη μέθοδος ανάκτησης των μετάλλων απ' τα πετρώματα χρησιμοποιεί τον άνθρακα λόγω των αναγωγικών ιδιοτήτων που αυτός εμφανίζει. Η ανάκτηση γίνεται μέσω αντιδράσεων απλής αντικατάστασης με την προϋπόθεση ότι ο άνθρακας βρίσκεται στη σειρά δραστικότητας των στοιχείων αριστερά από το στοιχείο που θέλουμε να αντικαταστήσουμε. Ο άνθρακας χρησιμοποιείται σε μορφή κωκ (το στερεό υπόλειμμα της ξηρής απόσταξης του λιγνίτη όπου έχει χάσει τα πτητικά του αέρια (φωταέριο: H_2, CH_4, CO, N_2, …), γιατί είναι πιο συμπαγές και ανθεκτικό από τους γαιάνθρακες στην κονιοποίηση, κατά τη διαδικασία ανάμειξης του με τα μεταλλικά υλικά εντός υψικαμίνου.

Η εξαγωγική μεταλλουργία του σιδήρου χρησιμοποιεί αποκλειστικά τον άνθρακα. Για την παραγωγή του σιδήρου (και έμμεσα του χάλυβα) χρησιμοποιείται το πέτρωμα αιματίτης (Fe_2O_3). Αυτός συνήθως εμπεριέχεται στο μετάλλευμα βωξίτης μαζί με αλλά υλικά, όπως υδροξείδια αργιλίου, οξείδιο τιτανίου και πυριτικά ορυκτά. Αφού διαχωριστούν τα συστατικά του βωξίτη, τα αργιλικά συστατικά (αλουμίνα) επεξεργαζόμενα δίνουν αλουμίνιο (το 85% του εξορυσσόμενου βωξίτη χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμινίου), ενώ τα σιδηρούχα ανάγονται από το κωκ, σε υψικάμινο θερμοκρασίας 600 - 800 ^oC, δίνοντας τελικά μεταλλικό σίδηρο μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων αντιδράσεων, που το συνοπτικό αποτέλεσμα φαίνεται στην επόμενη χημική εξίσωση:

$$Fe_2O_3 + 3\,C \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO\uparrow$$

Άνθρακας σε μορφή κωκ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή πυριτίου, του πιο διάσημου ημιαγωγού και δομικού στοιχείου της σύγχρονης τεχνολογίας, που αξιοποιείται π.χ. στην κατασκευή μικροτσίπ ηλεκτρονικών υπολογιστών, κινητών τηλεφώνων (cell phones) ή φωτοβολταϊκών. Υψηλής ποιότητας πυρίτιο εξάγεται από την αναγωγή του οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) από κωκ, εντός κλιβάνου παρουσία ηλεκτρικού τόξου (εκφόρτιση ρεύματος μεγάλης έντασης) και θερμοκρασίες άνω των 1900 ^oC. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται συνοψίζεται στην επόμενη στοιχειομετρική χημική εξίσωση:

$$SiO_2 + 2\,C \rightarrow Si + 2\,CO\uparrow$$

3.14 Βιομηχανικές αντιδράσεις χημικής ισορροπίας άνθρακα

Η βιομηχανία παραγωγής χημικών ενώσεων ερευνά και βελτιώνει τις συνθήκες που οδηγούν σε αύξηση της απόδοσης αλλά και της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιεί, ώστε αυτή η γνώση να είναι καθοριστικός παράγοντας για την κοστολόγηση των παραχθέντων προϊόντων. Οι συνήθεις παράγοντες που συντελούν στη βελτιστοποίηση της παραγωγής είναι η θερμοκρασία, η πίεση και οι καταλύτες. Σε αυτή την παράγραφο θα μελετήσουμε τις συνθήκες που χρησιμοποιεί η βιομηχανία άνθρακα για την παραγωγή μεθανίου με τη μέθοδο Bergius, καθώς και την παραγωγή υδραερίου που στη συνέχεια χρησιμοποιεί η μέθοδος Fischer – Tropsch για την παραγωγή συνθετικής βενζίνης.

Η μέθοδος Bergius για την παραγωγή συνθετικής βενζίνης ή μεθανίου βρίσκει εφαρμογή και σήμερα (Νότια Αφρική) και γίνεται ελκυστική συνήθως σε περιόδους που αυξάνεται η διεθνής τιμή του πετρελαίου. Η αντίδραση σχηματισμού του μεθανίου είναι εξώθερμη και οδηγεί σε κατάσταση χημικής ισορροπίας όπως φαίνεται από την επόμενη αμφίδρομη θερμοχημική εξίσωση:

$$\mathrm{C_{(s)}} + 2\,\mathrm{H_{2(g)}} \rightleftarrows \mathrm{CH_{4(g)}} \qquad \Delta H = -75 \text{ kJ}$$

Βιομηχανικά πραγματοποιείται σε μεγάλη πίεση, συγκεκριμένα σε 200 atm, και στη σχετικά χαμηλή για βιομηχανική χρήση θερμοκρασία των 400 ^{o}C (θερμοκρασίες άνω των 800 ^{o}C θεωρούνται υψηλές στη βιομηχανία).

Η χημική ισορροπία μιας αμφίδρομης αντίδρασης επηρεάζεται από έναν από τους εξής παράγοντες: τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ή προϊόντων, την πίεση και τη θερμοκρασία. Η κατεύθυνση που θα μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προβλέπεται απ’ την αρχή Le Chatelier (ή τη φιλοσοφική της διατύπωση «αρχή της φυγής προ της βίας»), η οποία αναφέρει ότι η θέση της ισορροπίας, όταν μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες ισορροπίας, μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε.

Η αντίδραση σύνθεσης του μεθανίου είναι εξώθερμη. Μειώνοντας τη θερμοκρασία από τις συνήθεις βιομηχανικές τιμές των 800 ^{o}C στους 400 ^{o}C, το οποίο συμφέρει οικονομικά τη βιομηχανική παραγωγή, ευνοούνται οι εξώθερμες αντιδράσεις διότι η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που εκλύεται θερμότητα, δηλ. προς τα δεξιά, ώστε να παράγεται περισσότερη ποσότητα μεθανίου. Το τίμημα όμως της μεγάλης μείωσης της θερμοκρασίας είναι ότι δεν τηρείται αποτελεσματικά το κινητικό κριτήριο, αφού θα υπάρχουν λιγότερα μόρια που θα έχουν την κατάλληλη ενέργεια ώστε να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτό μπορεί να ισοσκελιστεί με την επιρροή ενός άλλου παράγοντα αύξησης της ταχύτητας της αντίδρασης που είναι η χρήση καταλύτη. Έτσι με χρήση κατάλληλου καταλύτη (συνήθως Ni ή οξειδίου του) μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, και έτσι στους 400 ^oC μπορούμε να έχουμε αυξημένη απόδοση αλλά και μεγάλη ταχύτητα παραγωγής.

Εφόσον στην αντίδραση συμμετέχουν αέρια μπορεί να αυξηθεί η απόδοση με αύξηση της πίεσης, πράγμα που βιομηχανικά δίνει βέλτιστα αποτελέσματα σε πίεση 200 atm. Στην προκειμένη περίπτωση ο άνθρακας εφόσον είναι στερεός δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης και δε λαμβάνεται υπόψη, οπότε εξετάζουμε μόνο τα αέρια της αντίδρασης υδρογόνο (H_2) και μεθάνιο (CH_4), όπου παρατηρούμε μεταβολή των mol από 2 mol υδρογόνου στα αντιδρώντα σε 1 mol μεθανίου στα προϊόντα. Η αύξηση της πίεσης συνεπάγεται και αύξηση της συγκέντρωσης ($P = C \cdot R \cdot T$). Τότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, το σύστημα τείνει να ελαττώσει τη συγκέντρωση και έτσι η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα λιγότερα mol, δηλ. προς τα δεξιά, επιφέροντας αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Μπορούμε να υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης σε αυτές τις συνθήκες. Η χημική ισορροπία της αντίδρασης παραγωγής του μεθανίου μπορεί να εκφραστεί με τις μερικές πιέσεις των αέριων συστατικών της αντίδρασης, δίνοντας τη σταθερά χημικής ισορροπίας k_p, η οποία ισούται με:

$$k_p = \frac{P_{CH_4}}{{P_{H_2}}^2}$$

Η σταθερά χημικής ισορροπίας k_p της αντίδρασης στους 400 ^oC είναι $k_p = 2{,}5\ atm^{-1}$, οπότε προκύπτει:

$$\frac{P_{CH_4}}{{P_{H_2}}^2} = 2{,}5 \ \rightarrow \ P_{CH_4} = 2{,}5 \ \cdot {P_{H_2}}^2$$

Κατά την χημική ισορροπία, εφόσον η πίεση είναι σταθερή (P = 200 atm), για τις μερικές πιέσεις των αέριων συστατικών ισχύει:

$$P = 200 \rightarrow P_{H_2} + P_{CH_4} = 200$$

Με χρήση της προηγούμενης σχέσης έχουμε:

$$P_{H_2} + 2{,}5 \cdot {P_{H_2}}^2 = 200 \rightarrow 2{,}5 \cdot {P_{H_2}}^2 + P_{H_2} - 200 = 0$$

Η λύση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης δίνει σαν αποδεκτή τιμή P_{H_2}= 8,75 atm, όπου η μερική πίεση του μεθανίου προκύπτει:

$$P_{CH_4} = 2{,}5 \ \cdot {P_{H_2}}^2 = 2{,}5 \cdot 8{,}75^2 \ atm = 191{,}41 \ atm$$

Αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη η ολική πίεση θα οφειλόταν μόνο στο παραγόμενο μεθάνιο ($P_{CH_4} = 200 \ atm$), οπότε η απόδοση της αντίδρασης είναι:

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα ουσίας που σχηματίζεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα ουσίας που σχηματίζεται Θεωρητικά}} = \frac{191{,}41 \ atm}{200 \ atm} = 0{,}96 \text{ ή } 96\%$$

Όσον αφορά το υδραέριο, η αντίδραση παραγωγής του είναι ενδόθερμη, όπως παρουσιάζεται και στην επόμενη αμφίδρομη θερμοχημική εξίσωση:

$$\mathrm{C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + H_{2\,(g)}} \qquad \Delta H = +131{,}3 \text{ kJ}$$

και βιομηχανικά πραγματοποιείται στην υψηλή θερμοκρασία των 800 ^oC και στη χαμηλή για βιομηχανική χρήση πίεση των 9 atm.

Η αύξηση της θερμοκρασίας σε μια ενδόθερμη αντίδραση, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζει τη χημική ισορροπία προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα, δηλ. προς τα δεξιά, οπότε έχουμε αύξηση της παραγόμενης ποσότητας υδραερίου. Γι' αυτό για την παρασκευή του υδραερίου χρησιμοποιείται η υψηλή θερμοκρασία των 800 ^oC.

Σε αυτή την περίπτωση όμως για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης πρέπει να μειωθεί η πίεση. Η μείωση της πίεσης ελαττώνει έμμεσα και τη συγκέντρωση, οπότε το σύστημα τείνει να αυξήσει τη συγκέντρωση μετατοπίζοντας τη χημική ισορροπία προς τα περισσότερα mol. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης παρατηρούμε ότι τα αέρια συστατικά είναι 1 mol υδρατμών (H_2O) στα αντιδρώντα και συνολικά 2 mol στα προϊόντα, δηλ. 1 mol μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και 1 mol υδρογόνο (H_2). Έτσι η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά επιφέροντας αύξηση της παραγωγής υδραερίου.

Θα υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης σε αυτές τις συνθήκες. Η σταθερά χημικής ισορροπίας k_p της αντίδρασης παραγωγής του υδραερίου είναι:

$$k_p = \frac{P_{CO} \,.\, P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

και στους 400 ^{o}C έχει τιμή $k_p = 14,1$.

Για τα συστατικά ενός μείγματος, τα οποία φυσικά βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και όγκο, η αναλογία mol είναι και αναλογία μερικών πιέσεων. Έτσι μπορούμε να εργαστούμε με μερικές πιέσεις αντί για mol, κάνοντας χρήση της στοιχειομετρίας της αντίδρασης. Κατά την έναρξη της αντίδρασης το μόνο αντιδρών αέριο είναι οι υδρατμοί, οπότε η αρχική πίεσή τους είναι $P_{H_2O} = 9\,atm$. Αν η απόδοση της αντίδρασης είναι α, τότε αντιδρά ποσότητα υδρατμών πίεσης ίσης με 9·α. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει η ανάλυση:

	$C_{(s)}$ +	$H_2O_{(g)}$	⇄	$CO_{(g)}$	+	$H_{2\,(g)}$
Αρχικά		9 atm		-		-
Αντιδρούν-παράγονται		-9·α atm		+9·α atm		+9·α atm
Χημική ισορροπία		9(1-α)		9·α atm		9·α atm

Χρησιμοποιώντας τη σταθερά k_p και τις ποσότητες των αέριων συστατικών κατά τη χημική ισορροπία, μπορούμε να εξάγουμε την απόδοση της αντίδρασης όπως φαίνεται στους επόμενους αλγεβρικούς χειρισμούς:

$$k_p = \frac{P_{CO} \,.\, P_{H_2}}{P_{H_2O}} \rightarrow 14,1 = \frac{9\alpha \ \cdot 9\alpha}{9(1-\alpha)} \rightarrow 0,64 \cdot \alpha^2 + \alpha - 1 = 0 \rightarrow \alpha = 0,7 \text{ ή } 70\ \%$$

Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι η έκρηξη του εργοστασίου παραγωγής πυρηνικής ενέργειας στο Τσερνόμπιλ της Ουκρανίας (26/4/1986), με αποτέλεσμα την έκλυση ραδιενέργειας στην ατμόσφαιρα, οφειλόταν έμμεσα και στην παρουσία υδραερίου. Αναλυτικότερα, η αιτία της έκρηξης οφειλόταν στη βλάβη του συστήματος ψύξης, με αποτέλεσμα το νερό που υπήρχε στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, και λειτουργούσε ως επιβραδυντικό υλικό των νετρονίων που παράγονται από την πυρηνική αντίδραση σχάσης του ουρανίου, να αεριοποιηθεί. Στη συνέχεια, εφόσον ο χώρος έπαψε να ψύχεται, η θερμοκρασία αυξήθηκε σε μεγάλα επίπεδα έτσι ώστε οι θερμοί υδρατμοί αεριοποίησαν άνθρακα των ράβδων γραφίτη (εισέρχονται ενδιάμεσα στις ράβδους ουρανίου για να ελέγχουν τον ρυθμό της πυρηνικής αντίδρασης), αλλά και οξείδωσαν το ζιρκόνιο (Zr) του περιβλήματος του πυρηνικού καυσίμου (υλικό που αντέχει τη διάβρωση και τη θερμοκρασία και δεν απορροφά νετρόνια) που σε αυτές τις θερμοκρασίες υπέστη τήξη ($θ_{τήξης}$ = 1852 ^oC), με αποτέλεσμα να παραχθεί υδρογόνο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$C + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$$

$$Zr + 2\,H_2O_{(g)} \rightarrow ZrO_2 + 2\,H_2$$

Τελικά, λόγω της μεγάλης αύξησης της πίεσης των υδρατμών προκλήθηκε έκρηξη, και μετά από 2 με 3 δευτερόλεπτα ακολούθησε και δεύτερη, με πιθανότερο σενάριο την ταχεία αντίδραση του εκλυόμενου υδρογόνου με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, επιφέροντας τα γνωστά ολέθρια αποτελέσματα.

3.15 Ο άνθρακας υπαίτιος της αβιογενούς προέλευσης του πετρελαίου

Η επικρατούσα θεωρία για τον σχηματισμό του πετρελαίου πρωτοπαρουσιάστηκε το 1905 από τον Γερμανό βοτανολόγο Potonié H., όπου το πετρέλαιο θεωρείται προϊόν αποσύνθεσης φυτικών και ζωικών οργανισμών, κυρίως θαλάσσιων, που καταπλακώθηκαν από πετρώματα. Μετά δε από εκατομμύρια χρόνια υπό την επήρεια υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, παρουσία αναερόβιων βακτηρίων, προέκυψε το πετρέλαιο.

Υπάρχουν όμως και άλλες ερμηνείες για τη δημιουργία του πετρελαίου, που θεωρούν ότι είναι αβιογενούς προέλευσης, δηλ. ότι προήλθε από ανόργανη ύλη και όχι από αποσύνθεση οργανισμών. Κοινή παραδοχή αυτών ήταν ότι το πετρέλαιο σχηματίσθηκε από καρβίδια (ανθρακομεταλλικές ενώσεις) που σχηματίστηκαν στο εσωτερικό της Γης από άνθρακα που καταπλακώθηκε σε ιζηματογενή πετρώματα και οι συνθήκες επέτρεψαν τη μετατροπή τους σε υδρογονάνθρακες. Ένα μοντέλο ορμώμενο από τη βιομηχανική παραγωγή ακετυλενίου είναι το εξής: από ασβεστόλιθο ($CaCO_3$) με θέρμανση, παρουσία άνθρακα, παράγεται ανθρακασβέστιο. Το ανθρακασβέστιο υδρολύεται προς παραγωγή ακετυλενίου και αυτό σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μπορεί να δώσει διάφορους υδρογονάνθρακες, όπως φαίνεται στις επόμενες χημικές εξισώσεις:

$$2\,CaCO_3 + 5\,C \rightarrow 2\,CaC_2 + 3\,CO_2 \uparrow$$

$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

$$HC \equiv CH \rightarrow \text{πετρέλαιο}$$

Ενδεικτικά, θα μπορούσε να σχηματισθεί αλκάνιο με υδρογόνωση του ακετυλενίου, όπως στο σχήμα:

$$CH \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+H_2} CH_3 - CH_3$$

ή με διάφορους άλλους συνδυασμούς και άλλοι ανώτεροι υδρογονάνθρακες.

3.16 Ο άνθρακας στην εγκληματολογία

Στην εργαστηριακή εγκληματολογία και ιατροδικαστική χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές ανάλυσης των δειγμάτων που έχουν συλλεχθεί, με στόχο την εξαγωγή όσο το δυνατόν ασφαλέστερων συμπερασμάτων που βοηθούν στη διαλεύκανση σοβαρών υποθέσεων, όπως ανθρωποκτονιών, βιασμών, θανάτων, τρομοκρατικών ενεργειών κ.λπ. Μερικές τεχνικές κάνουν χρήση των φυσικών, χημικών ή βιολογικών ιδιοτήτων συγκεκριμένων ουσιών που ανιχνεύονται στα υπό μελέτη δείγματα, όπως του άνθρακα. Στη συνέχεια παραθέτουμε τέσσερα παραδείγματα αξιοποίησης αυτού του χημικού στοιχείου από τους προηγούμενους επιστημονικούς κλάδους.

Στο πρώτο παράδειγμα υποθέτουμε ότι εκρήγνυται μια βόμβα που περιέχει εκρηκτικό TNT [$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ ή τρινιτροτολουόλη]. Η αντίδραση της διάσπασης του TNT δίνεται από την επόμενη χημική εξίσωση:

$$2\ C_7H_5N_3O_6 \rightarrow 7\ C + 7\ CO\uparrow + 5\ H_2O\uparrow + 3\ N_2\uparrow$$

Μετά την έκρηξη, αφού έχουν διαφύγει τα αέρια της αντίδρασης, απομένουν υπολείμματα άνθρακα τα οποία συλλέγονται, και από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης εντοπίζεται η αρχική ποσότητα του εκρηκτικού. Έστω ότι οι πυροτεχνουργοί συλλέγουν 351 g άνθρακα από σημείο που εξερράγη κάποια βόμβα. Αυτά αντιστοιχούν σε $n = \frac{m}{A_{r_C}} = \frac{351\,g}{12\,\frac{g}{mol}} = 29{,}25\,mol$ άνθρακα. Κάνοντας χρήση της χημικής εξίσωσης της έκρηξης έχουμε:

$2\ C_7H_5N_3O_6$	$\rightarrow$	$7\ C$	+	$7\ CO$	+	$5\ H_2O$	+	$3\ N_2$
2 mol		7 mol						
x mol		29,25 mol						

Η ποσότητα του TNT προκύπτει x = 8,36 mol και εφόσον η σχετική μοριακή μάζα του είναι 227 g/mol, συμπεραίνουμε ότι η αρχική ποσότητα της εκρηκτικής ύλης ήταν περίπου 1,9 Kg (m = n · M_r = 8,36 mol · 227 g/mol = 1897 g).

Στο δεύτερο παράδειγμα θα χρησιμοποιήσουμε την εκρηκτική ύλη πυρίτιδα (μπαρούτι). Η πυρίτιδα είναι μείγμα 75% w/w KNO_3, 15 % w/w C και 10 % S w/w. Θα υπολογίσουμε την αναλογία mol των τριών συστατικών της πυρίτιδας. Οι σχετικές μοριακές και ατομικές μάζες των συστατικών είναι $M_{r_{KNO_3}} = 101 g/mol$, $A_{r_S} = 32 g/mol$ και $A_{r_C} = 12 g/mol$. Τα mol του κάθε συστατικού που περιέχονται σε 100 g πυρίτιδας είναι:

KNO_3 : $\frac{75\ g}{101\ g/mol}$ = 0,742 mol S : $\frac{10\ g}{32\ g/mol}$ = 0,3125 mol C: $\frac{15\ g}{12\ g/mol}$ = 1,25mol

Διαιρώντας τους αριθμούς των mol με τον μικρότερο αριθμό προκύπτει απλούστερη αναλογία:

KNO_3 : $\frac{0{,}742}{0{,}3125}$ = 2,37 S : $\frac{0{,}312}{0{,}3125}$ = 1 C: $\frac{1{,}25}{0{,}3125}$ = 4

Άρα η αναλογία των mol των συστατικών της πυρίτιδας είναι: KNO_3 : S : C = 2,37 : 1 : 4

Η χημική εξίσωση αντίδρασης της πυρίτιδας είναι:

$$2\ KNO_3 + S + 3\ C \rightarrow K_2S + N_2\uparrow + 3\ CO_2\uparrow$$

όπου η στοιχειομετρική αναλογία συμμετοχής του κάθε συστατικού σε mol είναι: KNO_3 : S : C = 2 : 1 : 3.

Έστω λοιπόν αναφλέγονται 100 g πυρίτιδας, δηλ. οι αρχικές ποσότητες του μείγματος είναι KNO_3 = 0,742 mol, S = 0,3125 mol και C = 1,25 mol, με αναλογία 2,37 : 1 : 4. Εφόσον η στοιχειομετρική αναλογία τους στην αντίδραση είναι 2 : 1 : 3, παρατηρούμε ότι το θείο είναι σε έλλειμμα και θα αντιδράσει πλήρως, ενώ το νιτρικό κάλιο και ο άνθρακας είναι σε περίσσεια. Έτσι η παραγωγή των προϊόντων καθορίζεται από το αντιδρών που βρίσκεται σε έλλειμμα, δηλ. το θείο.

	$2\ KNO_3$ +	S +	3 C →	K_2S + N_2 + $3\ CO_2$
Αρχικά	0,742 mol	0,3125 mol	1,25 mol	-
Αντιδρούν-παράγονται	0,625 mol	0,3125 mol	0,9375 mol	0,3125 mol
Τελικά	0,117 mol	-	0,3125 mol	0,3125 mol

Μετά την έκρηξη διαφεύγουν τα αέρια N_2 και CO_2 και παραμένει στερεό υπόλειμμα που αποτελείται από 0,117 mol νιτρικό κάλιο, 0,3125 mol άνθρακα και 0,3125 mol θειούχο κάλιο. Μετατρέποντας αυτές τις ποσότητες σε γραμμάρια βρίσκουμε ότι η συνολική ποσότητα του στερεού υπολείμματος είναι περίπου 50 g (11,82 g KNO_3 +

3,75 g C + 34,37 g K_2S), δηλ. τα 100 g πυρίτιδας μετά την έκρηξη αφήνουν σχεδόν τη μισή αρχική μάζα σε στερεό υπόλειμμα.
Η πυρίτιδα χρησιμοποιείται στις σφαίρες όπου βρίσκεται στο πίσω μέρος του κάλυκα. Όταν κάποιος πυροβολήσει η πυρίτιδα εκρήγνυται και τα αέρια προϊόντα άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα ωθούν το βλήμα προς το στόχο. Ταυτόχρονα αφού η πυρίτιδα αφήνει το 50% της μάζας της σε υπόλειμμα, ίχνη αυτής μένουν στο χέρι του σκοπευτή. Αυτό είναι εκμεταλλεύσιμο από ένα εγκληματολογικό εργαστήριο, όπου παίρνοντας δείγμα από το χέρι ενός υπόπτου μέσω κολλητικής ταινίας και εξετάζοντάς το στο μικροσκόπιο για να δουν αν υπάρχουν κρύσταλλοι KNO_3 και κόκκοι C, μπορούν να αποφανθούν για την αθωότητά του.

Το τρίτο παράδειγμα αναφέρεται στα δακτυλικά αποτυπώματα του ανθρώπινου χεριού, όπου το κάθε δάκτυλο έχει το δικό του ανάγλυφο που το καθιστά μοναδικό, και γι' αυτό χρησιμοποιείται σαν αποδεικτικό στοιχείο από την εγκληματολογία. Όταν αγγίζουμε μία επιφάνεια οι προεξοχές του δέρματος των δακτύλων αφήνουν λιπώδη υπολείμματα, αμινοξέα και άλλες ενώσεις, και έτσι αποτυπώνεται το ίχνος της επαφής μας. Στην εγκληματολογία χρησιμοποιούνται διάφορες σκόνες οι οποίες απλώνονται πάνω από τα αποτυπώματα, με ειδικές βούρτσες, με σκοπό την αποκάλυψη του δακτυλικού ίχνους.

Εικ. 106. α) Σκόνη άνθρακα απλώνεται πάνω σε δακτυλικό αποτύπωμα για να το αποκαλύψει, β) ανθρώπινο δακτυλικό αποτύπωμα αστυνομικής ταυτότητας.

Οι σκόνες είναι διαφόρων συνθέσεων, όπου η κάθε μία είναι κατάλληλη για συγκεκριμένο τύπο και χρώμα επιφάνειας και συνήθως ως βασικό συστατικό περιέχουν άνθρακα (C), αργίλιο (Al), ψευδάργυρο (Zn), χαλκό (Cu), διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) κ.λπ. Από τις πλέον εύχρηστες σκόνες, μια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες σχεδόν τις επιφάνειες, είναι η μαύρη σκόνη που περιέχει ως βάση τον άνθρακα με προσθήκη συνήθως συνθετικής ρητίνης. Η μαύρη σκόνη απλώνεται πάνω από το αποτύπωμα, και λόγω του ότι ο άνθρακας είναι λιπόφιλος, έλκεται από τις ελαιώδεις ουσίες του ίχνους. Έτσι εμφανίζεται το αποτύπωμα (εικ. 106-α), το οποίο στη συνέχεια συγκρίνεται με τα δακτυλικά αποτυπώματα υπόπτων (εικ. 106-β). Το αποτέλεσμα της ταυτοποίησης χρησιμοποιείται σαν αποδεικτικό στοιχείο υπέρ ή κατά της ενοχής ενός κατηγορούμενου.

Η τέταρτη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην εγκληματολογία βασίζεται στην οπτική ενεργότητα του άνθρακα. Οι ζωντανοί οργανισμοί αποτελούνται από αριστερόστροφα αμινοξέα (§ 3.7). Όταν ένας οργανισμός πεθαίνει αρχίζουν να παράγονται λόγω της αποσύνθεσης δεξιόστροφα αμινοξέα, και σταδιακά δημιουργείται ρακεμικό μείγμα. Όσο πιο πολύς καιρός έχει περάσει από τη στιγμή του θανάτου ενός οργανισμού, τόσο περισσότερο ρακεμοποιημένος θα είναι, ώστε μέσω της εύρεσης του ποσοστού ρακεμοποίησής του να εκτιμάται ο χρόνος θανάτου. Στους 0 ^{o}C σταματάει η ρακεμοποίηση, οπότε αν ένας οργανισμός πεθάνει και μετά καλυφθεί από πάγο μπορεί να βρεθεί ο χρόνος που πέρασε από τη στιγμή του θανάτου μέχρι να καλυφθεί από τα χιόνια. Το αμινοξύ που μελετάται συνήθως είναι το ασπαρτικό οξύ.

Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι ο ρυθμός ρακεμοποίησης ενός νεκρού οργανισμού αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας και έτσι η μέθοδος δεν είναι τόσο ασφαλής, αφού μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα μια και δεν γνωρίζουμε πάντα τις θερμοκρασίες που εκτέθηκε το δείγμα. Βέβαια αν το δείγμα βρεθεί στο βυθό θαλασσών ή λιμνών το σφάλμα είναι ελάχιστο, αφού εκεί επικρατεί σταθερή θερμοκρασία 4 ^{o}C (το νερό αυτής της θερμοκρασίας έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα).

3.17 Ο άνθρακας ^{14}C για χρονολόγηση προϊστορικών βιολογικών δειγμάτων

Ο άνθρακας-14 χρησιμοποιείται ευρέως στην αρχαιολογία και την παλαιοβιολογία για τον καθορισμό ηλικιών βιολογικών δειγμάτων των προϊστορικών χρόνων καθώς και για γεωλογικές μελέτες που αφορούν την εποχή των παγετώνων. Η μέθοδος που εφαρμόζεται ονομάζεται ραδιοχρονολόγηση με ραδιενεργό άνθρακα ^{14}C και αναπτύχθηκε από τον Αμερικανό χημικό Libby W. (Νόμπελ Φυσικής το 1960).

Αναφέραμε ότι τα φυσικά ισότοπα του άνθρακα είναι τα άτομα ^{12}C, ^{13}C και ^{14}C, εκ των οποίων το ισότοπο ^{14}C είναι ραδιενεργό (§ 2.6). Ο πυρήνας ^{14}C μεταστοιχειώνεται αυθόρμητα σε άζωτο $^{14}_{7}N$ με διάσπαση β^{-} (ηλεκτρόνιο), όπως φαίνεται στην επόμενη πυρηνική εξίσωση:

$$^{14}_{6}C \rightarrow\ ^{14}_{7}N +\ ^{0}_{-1}e + \overline{\nu}_e$$

Ο χρόνος ημιζωής του ^{14}C, δηλ. ο χρόνος που από μια αρχική ποσότητα πυρήνων θα έχουν διασπαστεί οι μισοί, είναι 5.730 ± 40 χρόνια και η αλληλεπίδραση που είναι υπεύθυνη για τη μεταστοιχείωση αυτή είναι η ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ των quarks ενός νετρονίου του άνθρακα, που διασπάται ως:

$$^{1}_{0}n \rightarrow\ ^{1}_{1}p +\ ^{0}_{-1}e + \overline{\nu}_e$$

όπου το νετρόνιο μετατρέπεται σε πρωτόνιο εκπέμποντας ηλεκτρόνιο και αντινετρίνο ηλεκτρονίου.

Όλοι οι οργανισμοί μέσω της τροφής ή της αναπνοής προσλαμβάνουν πολύ μικρές ποσότητες ραδιενεργού άνθρακα-14. Με το θάνατο ενός οργανισμού παύει η πρόσληψη του άνθρακα ^{14}C, ώστε με το πέρασμα του χρόνου να μη βρίσκεται σε σταθερή αναλογία στον νεκρό οργανισμό, διότι ελαττώνεται διασπώμενος με εκπομπή βήτα σωματιδίων. Μετρώντας τη συγκέντρωση του άνθρακα ^{14}C που περιέχει ένας νεκρός οργανισμός και γνωρίζοντας τον χρόνο διάσπασης του άνθρακα-14, υπολογίζεται η ηλικία του δείγματος.

Ο μαθηματικός φορμαλισμός που βασίζεται η μέθοδος είναι ο επόμενος. Έστω κάποια χρονική στιγμή υπάρχουν N αδιάσπαστοι πυρήνες άνθρακα-14 και μετά από χρόνο dt έχουν διασπαστεί dN, ποσότητα που με βάση κινητική πρώτης τάξης ισούται με:

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt$$

όπου λ είναι η σταθερά διάσπασης (sec^{-1}). Αναδιατάσσοντας τη σχέση αυτή και ολοκληρώνοντας μεταξύ μιας αρχικής ποσότητας πυρήνων N_o και μιας τελικής N, προκύπτει:

$$\int_{N_o}^{N} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_{0}^{t} dt \;\Rightarrow\; \ln N - \ln N_o = -\lambda \cdot t \;\Rightarrow\; N = N_o \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Τη χρονική στιγμή t που συμπληρώνεται ένας χρόνος υποδιπλασιασμού $T_{1/2}$ θα έχουν μείνει αδιάσπαστοι οι μισοί πυρήνες ($N=N_o/2$), οπότε η προηγούμενη σχέση, αντικαθιστώντας και λογαριθμίζοντας, δίνει για τη σταθερά διάσπασης λ:

$$\frac{N_0}{2} = N_o \cdot e^{-\lambda \cdot T_{1/2}} \;\Rightarrow\; \frac{1}{2} = e^{-\lambda \cdot T_{1/2}} \;\Rightarrow\; -\ln 2 = \ln\left(e^{-\lambda \cdot T_{1/2}}\right) \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Εισάγοντας τη νέα μορφή της σταθεράς διάσπασης λ στην εκθετική σχέση των αδιάστατων πυρήνων N συναρτήσει του χρόνου και ορίζοντας σαν $n=t/T_{1/2}$ τον αριθμό των χρόνων υποδιπλασιασμού που έχουν περάσει, έχουμε:

$$\frac{N}{N_o} = e^{-\frac{\ln 2}{T1/2} \cdot t} \;=\; e^{-(\ln 2)\cdot n} \;=\; e^{-(\ln 2^n)} \;=\; \frac{1}{e^{(\ln 2^n)}} \Rightarrow \frac{N}{N_o} = \frac{1}{2^n}$$

Η σχέση αυτή είναι πολύ εύχρηστη, αφού γνωρίζοντας τη συγκέντρωση των πυρήνων ^{14}C ενός οργανισμού εν ζωή και μετρώντας την περιεκτικότητα σε ^{14}C στο νεκρό δείγμα του, μπορούμε να υπολογίσουμε πόσοι χρόνοι υποδιπλασιασμού έχουν περάσει από τη στιγμή του θανάτου και να εντοπίσουμε την ηλικία του.

Πειραματικά μπορούμε να μετρήσουμε συγκέντρωση εναπομεινάντων αδιάσπαστων πυρήνων περίπου στο 1/1000 των αρχικών. Αυτό σημαίνει σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση ότι:

$$\frac{N}{N_o} = \frac{1}{1000} \approx \frac{1}{2^{10}} \;\; \textit{οπότε}: \;\; \frac{N}{N_o} = \frac{1}{2^n} \;\Rightarrow\; \frac{1}{2^{10}} \approx \frac{1}{2^n} \;\Rightarrow\; n \approx 10$$

δηλ. με τη μέθοδο ραδιοχρονολόγησης του άνθρακα-14 μπορούμε να εκτιμήσουμε ηλικίες μέχρι 10 χρόνους υποδιπλασιασμού του, δηλαδή $10 \cdot T_{1/2} = 10 \cdot 5730 \approx 50.000$ χρόνια.

Ως αριθμητικό παράδειγμα θα υπολογίσουμε την ηλικία ενός υποθετικού ανευρεθέντος απολιθώματος (λείψανο οργανισμού) που σήμερα έστω περιέχει 12 g άνθρακα ^{14}C, ενώ όταν ζούσε περιείχε 32 g. Με αντικατάσταση στη σχέση $N/N_o = 1/2^n$ και λογαρίθμιση, προκύπτει ότι έχουν περάσει:

$$\frac{12}{32} = \frac{1}{2^n} \rightarrow ln\left(\frac{32}{12}\right) = n \cdot ln2 \rightarrow n \approx 1{,}42 \text{ ημιζωές}$$

και άρα η ηλικία του απολιθώματος είναι περίπου: 1,42 · $T_{1/2}$ = 1,42 · 5730 ≈ 8.000 χρόνια.

Σήμερα υπάρχουν πάνω από σαράντα μέθοδοι ραδιοχρονολόγησης. Για την εκτίμηση της ηλικίας πετρωμάτων της Γης ή μετεωριτών που προσέπεσαν στην επιφάνειά της, ευρέως χρησιμοποιούνται οι δύο επόμενες.

Η πρώτη μελετά τα ουρανιούχα ορυκτά, όπου το αποτέλεσμα της ραδιενεργής διάσπασης του ουρανίου οδηγεί σε συσσώρευση μολύβδου, μια και ο πυρήνας U-238 διασπάται σε σταθερό πυρήνα Pb-206 ($T_{1/2}$ = 4,5 δισεκατομμύρια χρόνια), ενώ το U-235 διασπάται σε σταθερό Pb-207 ($T_{1/2}$ = 704 εκατομμύρια χρόνια). Όσο περισσότερος λοιπόν μόλυβδος υπάρχει σε ένα δείγμα τόσο αρχαιότερο είναι αυτό, και έτσι η μέτρηση αφορά δείγματα πολύ μεγάλων ηλικιών. Επίσης χρησιμοποιείται για ραδιοχρονολόγηση και η μετατροπή του θορίου-232 σε σταθερό Pb-208 ($T_{1/2}$ = 15 δισεκατομμύρια χρόνια).

Η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιεί τη μεταστοιχείωση του ασταθή πυρήνα καλίου K-40 προς τον σταθερό πυρήνα του αργού Ar-40 ($T_{1/2}$ =1,3 δισεκατομμύρια χρόνια). Χρησιμοποιείται ευρέως εξαιτίας της αφθονίας των καλιούχων ορυκτών στα πετρώματα και γι' αυτό είναι δυνατή η χρονολόγηση αρχέγονων πετρωμάτων.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα μέθοδος είναι η χρονολόγηση του νερού που βασίζεται στο φυσικό ραδιενεργό ισότοπο του υδρογόνου το τρίτιο (σύμβολο ^3H ή T και γνωστό ως υπερβαρές υδρογόνο) με χρόνο ημιζωής 12,32 χρόνια. Το τρίτιο παράγεται από την επίδραση της κοσμικής ακτινοβολίας και συγκεκριμένα των ταχέων κινούμενων νετρονίων (ενέργειας μεγαλύτερης από 4 MeV) που μεταστοιχειώνουν το ατμοσφαιρικό άζωτο, όπως στην επόμενη πυρηνική εξίσωση:

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}H$$

Το τρίτιο βρίσκεται σε σταθερές ποσότητες στην ατμόσφαιρα, αφού οι ρυθμοί παραγωγής και διάσπασής του (διασπάται με διάσπαση β^- δίνοντας ^3He) είναι ίσοι. Έτσι συναντάται σε σταθερή αναλογία και στα μόρια του νερού της βροχής. Επομένως τα γεωργικά προϊόντα που τροφοδοτούνται από το νερό της βροχής ή το χιόνι περιέχουν τρίτιο και μπορούν να χρονολογηθούν, μέθοδος που βρίσκει εφαρμογή, παραδείγματος χάρη, στην εύρεση της ηλικίας του κρασιού από τη στιγμή που ήρθε σε επαφή τελευταία φορά με την ατμοσφαιρική υγρασία, δηλ. πριν την εμφιάλωσή του. Επίσης χρησιμοποιείται για χρονολόγηση του νερού των υπόγειων χερσαίων υδάτων για να καθοριστεί ο χρόνος παραμονής τους στο εσωτερικό της Γης ή να ελεγχθεί η κατεύθυνση της ροής τους.

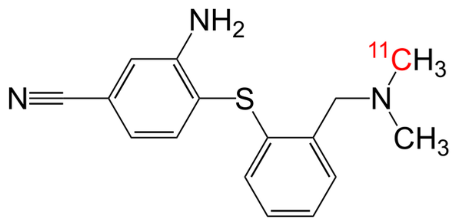
3.18 Ο άνθρακας ^{11}C για χρήση σε τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων PET

Η τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων PET είναι μια απεικονιστική τεχνική της πυρηνικής ιατρικής η οποία παρέχει ανατομικές πληροφορίες για έναν οργανισμό, συμβάλλοντας στην εκτίμηση της κατάστασης ενός ιστού ή στον σχεδιασμό μιας θεραπείας. Στον ασθενή χορηγείται ένα ραδιοφάρμακο ώστε να διοχετευθεί στην περιοχή ενδιαφέροντος. Από το ραδιοφάρμακο εκπέμπεται ποζιτρόνιο (αντισωμάτιο ηλεκτρονίου), το οποίο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο του ιστού και εξαϋλώνεται μαζί του εκπέμποντας φωτόνια (ακτίνες γ) προς ανίχνευση και δημιουργία τομογραφικής εικόνας της προς εξέταση περιοχής. Τα ραδιοφάρμακα είναι βιοχημικές ενώσεις που περιέχουν κάποιο ραδιενεργό ισότοπο μικρού χρόνου ημιζωής (λεπτά ή λίγες ώρες) που διασπάται με διάσπαση β^+ (ποζιτρόνιο). Αυτές οι ενώσεις απορροφώνται άμεσα από τον ιστό ενδιαφέροντος ή καταλήγουν εκεί αφού προσδεθούν σε ουσίες μεταφορείς.

Ένα από τα ραδιοϊσότοπα που χρησιμοποιούνται σε PET τομογραφία εγκεφάλου είναι ο άνθρακας-11 (${}^{11}_{6}C$), ραδιενεργό ισότοπο του άνθρακα με χρόνο ημιζωής 20,4 min, ο οποίος διασπάται σε βόριο-11 (${}^{11}_{5}B$) με διάσπαση β^+ εκπέμποντας ποζιτρόνιο και νετρίνο ηλεκτρονίου, σύμφωνα με την πυρηνική εξίσωση:

$$ {}^{11}_{6}C \rightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{+1}e^{+} + \nu_e $$

Ο πυρήνας ^{11}C εμφυτεύεται στο ραδιοφάρμακο DASB [3-αμινο-4-(2-διμεθυλαμινομεθυλοφαινυλοσουλφανυλο)-βενζονιτρίλιο] (εικ. 107). Εγχέοντας το ραδιοφάρμακο στον οργανισμό αυτό προσδένεται στην πρωτεΐνη SERT, πρωτεΐνη που είναι ο μεταφορέας της σεροτονίνης στον εγκέφαλο (η σεροτονίνη αποκαλείται και ορμόνη της ευτυχίας, αφού χαμηλά επίπεδα αυτής εμπλέκονται με την εμφάνιση κατάθλιψης). Η σήμανση με ραδιοφάρμακο του μεταφορέα της σεροτονίνης και η παρακολούθηση της δραστηριότητάς του επιτυγχάνεται με τη μέθοδο PET scan και χρησιμοποιείται για την έρευνα της κατάθλιψης.



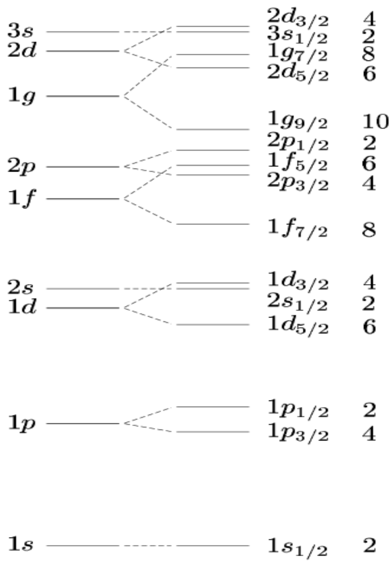
Εικ. 107. Ραδιοφάρμακο DASB που περιέχει το ραδιοϊσότοπο ^{11}C για χρήση PET scan.

Στην PET τομογραφία χρησιμοποιούνται και άλλα ραδιοϊσότοπα με μικρούς χρόνους ημιζωής, όπως άζωτο-13 ($T_{1/2}$ = 9,96 min), οξυγόνο-15 ($T_{1/2}$ = 2,07 min) ή φθόριο-18 ($T_{1/2}$ = 109,7 min). Ειδικότερα το ^{18}F χρησιμοποιείται για διάγνωση υπολειμματικών καρκινικών κυττάρων λεμφωμάτων μετά από χημειοθεραπεία, αφού προσδένεται στη γλυκόζη, ουσία που προσλαμβάνεται έντονα από τα νεοπλασματικά κύτταρα.

3.19 Ο άνθρακας ^{13}C για ταυτοποίηση ενώσεων με φασματοσκοπία NMR

Η ενεργειακή δομή των πυρήνων είναι εν μέρει ανάλογη του προτύπου της ατομικής δομής των φλοιών, με τα πρωτόνια και τα νετρόνια να κατανέμονται ανεξάρτητα τα μεν από τα δε σε ενεργειακούς φλοιούς, ακολουθώντας τους κανόνες του Katz. Τα νουκλεόνια εμφανίζουν πυρηνικό spin με κβαντικό αριθμό s = 1/2, και σύμφωνα με την εξίσωση Schrödinger χαρακτηρίζονται από τους τρεις κβαντικούς αριθμούς n, ℓ και m_ℓ, όπου ℓ, m_ℓ είναι οι κβαντικοί αριθμοί της τροχιακής στροφορμής του νουκλεονίου (όπως στην ατομική φασματοσκοπία ℓ = 0, 1, 2, 3, … και καλούνται και καταστάσεις s, p, d, f, … αντίστοιχα και $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$).

Τα τροχιακά p, d, f, … εμφανίζουν ενεργειακό εκφυλισμό (εικ. 108) ο οποίος αίρεται με την εισαγωγή στους υπολογισμούς της σύζευξης της τροχιακής στροφορμής ℓ και του spin s. Η σύζευξη έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ολικής στροφορμής του νουκλεονίου με κβαντικούς αριθμούς J και m_j, για τους οποίους ισχύει: $|\ell - s| < J < |\ell + s|$ και m_j = -J , -J +1, … , J -1, J (συνολικά 2J+1 καταστάσεις). Παραδείγματος χάρη, για την κατάσταση s (ή ℓ = 0) ισχύει: |ℓ - s| < J < |ℓ + s| → |0 - $\frac{1}{2}$| < J < |0 + $\frac{1}{2}$|, άρα J_{max} = J_{min} = 1/2. Υπάρχει λοιπόν μία ενεργειακή κατάσταση που συμβολίζεται ως $s_{1/2}$ και μπορεί να δεχθεί μέχρι 2 νουκλεόνια $\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2\right)$. Για την κατάσταση p (ή ℓ=1) έχουμε για την ολική στροφορμή |1- $\frac{1}{2}$| < J < |1+ $\frac{1}{2}$| → $\frac{1}{2}$< J < $\frac{3}{2}$, άρα J_{min}=$\frac{1}{2}$, J_{max}= $\frac{3}{2}$, δίνοντας δύο ενεργειακές καταστάσεις, την $p_{1/2}$ που δέχεται μέχρι 2 νουκλεόνια $\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2\right)$ και την $p_{3/2}$ που δέχεται μέχρι 4 νουκλεόνια $\left(2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4\right)$. Ομοίως και για τις ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις d, f κ.λπ.



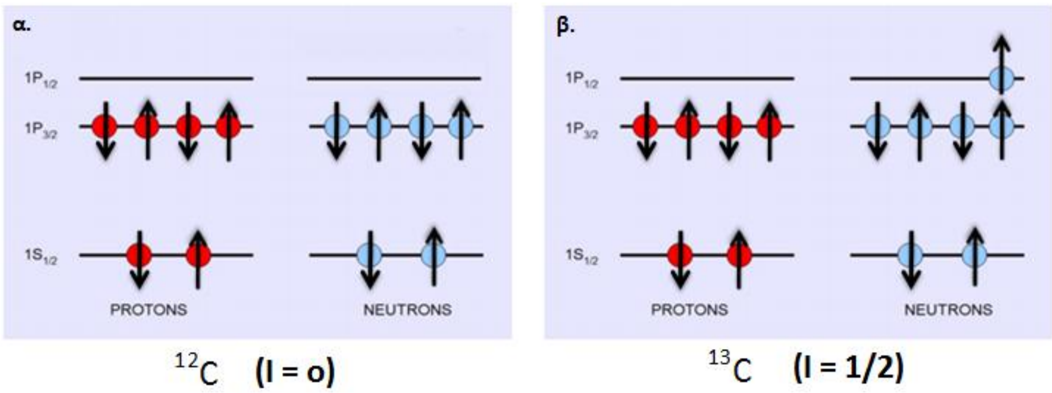
Εικ. 108. Ενεργειακό διάγραμμα πυρήνα ενός νουκλεονίου χωρίς σύζευξη τροχιακής στροφορμής-σπιν αριστερά και με σύζευξη δεξιά. Οι αριθμοί δίπλα σε κάθε ενεργειακή στάθμη δείχνουν τον μέγιστο αριθμό νουκλεονίων.

Τα νουκλεόνια καταλαμβάνουν τις ενεργειακές στάθμες των φλοιών του πυρήνα (αυτόνομα τα πρωτόνια απ' τα νετρόνια) με διαφορετικό τρόπο από ότι τα ηλεκτρόνια στις αντίστοιχες ατομικές στιβάδες. Η κατανομή φαίνεται στην εικόνα 108, όπου και τα πρωτόνια και τα νετρόνια ακολουθούν τη διάταξη: $1s_{1/2}$ (2 νουκλεόνια), $1p_{3/2}$ (4 νουκλεόνια), $1p_{1/2}$ (2 νουκλεόνια), $1d_{5/2}$ (6 νουκλεόνια) κ.λπ. Η επιτυχία του προτύπου των φλοιών είναι η πρόβλεψη της ολικής στροφορμής των πυρήνων στη θεμελιώδη κατάσταση, τιμές που ακολουθούν κάποιους απλούς κανόνες. Συγκεκριμένα:

- συμπληρώνονται πρώτα οι χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες,
- τα σωματίδια τοποθετούνται ζευγαρωμένα σύμφωνα με τους κανόνες του Katz,

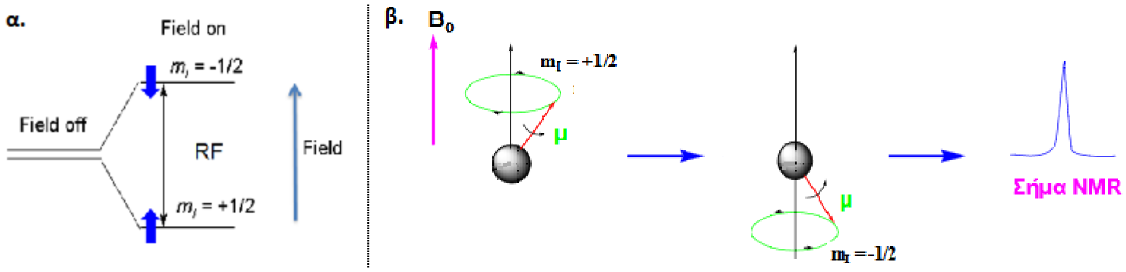
- πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και άρτιο αριθμό νετρονίων (${}^{4}_{2}He$, ${}^{12}_{6}C$, ${}^{16}_{8}O$) εμφανίζουν μηδενική στροφορμή,
- πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και περιττό αριθμό νετρονίων και αντιστρόφως, εμφανίζουν στροφορμή ίση με αυτή του περιττού νουκλεονίου στον ασυμπλήρωτο φλοιό (${}^{1}_{1}H = \frac{1}{2}$, ${}^{11}_{5}B = \frac{3}{2}$, ${}^{13}_{6}C = \frac{1}{2}$),
- σε πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και περιττό αριθμό νετρονίων το περιττό πρωτόνιο και περιττό νετρόνιο δε συνδυάζουν τη στροφορμή τους και ισχύουν οι σύνθετοι κανόνες Brennan-Bernstein.

Τα φυσικά ισότοπα του άνθρακα ${}^{12}_{6}C$ και ${}^{13}_{6}C$ εμφανίζονται με αναλογίες 98,93 % και 1,07 % αντίστοιχα. Ο πυρήνας του ${}^{12}_{6}C$ αποτελείται από άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων και εμφανίζει κβαντικό αριθμό ολικής στροφορμής (δηλ. πυρηνικό σπιν) μηδέν (I = 0) (εικ. 109-α), ενώ ο ${}^{13}_{6}C$ αποτελείται από άρτιο αριθμό πρωτονίων και περιττό αριθμό νετρονίων, όπου το περιττό νετρόνιο είναι τοποθετημένο στην υποστιβάδα $1p_{1/2}$ με ολική στροφορμή 1/2, γι' αυτό και ο πυρήνας ^{13}C εμφανίζει μη μηδενικό πυρηνικό σπιν (I = 1/2) (εικ. 109-β). Εν ολίγοις από τα δύο φυσικά ισότοπα του άνθρακα μόνο ο πυρήνας ^{13}C εμφανίζει πυρηνικό σπιν και συμπεριφέρεται σαν μικροσκοπικός περιστρεφόμενος μαγνήτης.



Εικ. 109. Ενεργειακό διάγραμμα πυρήνα άνθρακα: α) ^{12}C με όλα τα νουκλεόνια ζευγαρωμένα και μηδενική ολική στροφορμή, β) ^{13}C όπου η ολική στροφορμή του είναι 1/2 λόγω του ασύζευκτου νετρονίου της $1p_{1/2}$ κατάστασης.

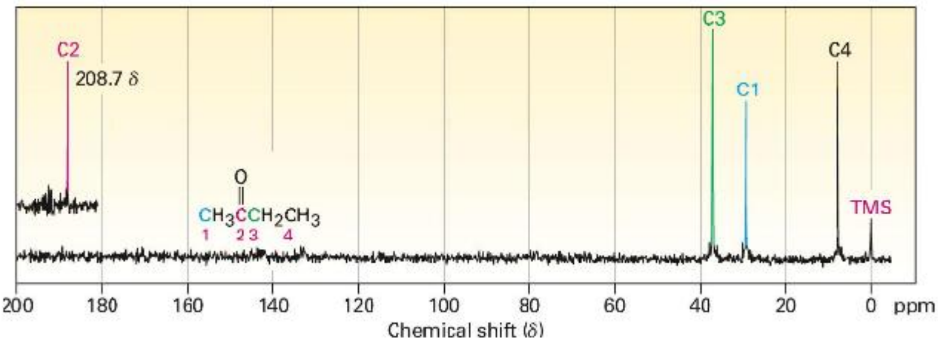
Ένας πυρήνας με πυρηνικό σπιν τείνει να ευθυγραμμιστεί παράλληλα ή αντιπαράλληλα με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (φαινόμενο Zeeman - εικ. 110-α), εκτελώντας μεταπτωτική κίνηση γύρω από την κατεύθυνση του πεδίου με συγκεκριμένη συχνότητα περιστροφής (συχνότητα Larmor). Στη συνέχεια αν προσπέσει ακτινοβολία ενέργειας ίσης με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων [συχνότητας στην κλίμακα των ραδιοσυχνοτήτων (MHz)], μπορεί να απορροφηθεί και να αναστρέψει τον προσανατολισμό του περιστρεφόμενου πυρήνα (εικ. 110-β). Το αποτέλεσμα είναι να εμφανίζεται ένα φάσμα απορρόφησης που εκμεταλλεύεται η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy).



Εικ. 110. α) Ενεργειακό διάγραμμα άρσης εκφυλισμού λόγω σύζευξης στροφορμής πυρήνα με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, β) αναστροφή μαγνητικής διπολικής ροπής πυρήνα λόγω απορρόφησης ραδιοακτινοβολίας και εμφάνιση σήματος NMR.

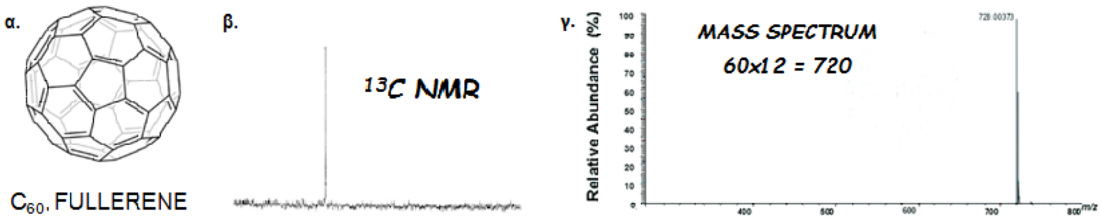
Πυρήνες με ίδια τιμή ολικής στροφορμής θα απορροφούσαν το ίδιο ποσό ενέργειας σε δεδομένο εξωτερικό πεδίο και έτσι δεν θα ήταν εκμεταλλεύσιμη η πληροφορία. Όμως λόγω της θωράκισης των πυρήνων από τα ηλεκτρόνια και της διαφορετικής κατανομής γύρω τους κατά τη συμμετοχή των πυρήνων σε διάφορους χημικούς δεσμούς, επάγεται μαγνητικό πεδίο γύρω απ' τον πυρήνα ανάλογο του χημικού περιβάλλοντος, το οποίο αλληλεπιδρά με το εξωτερικό πεδίο, και έτσι ο πυρήνας για να συντονιστεί (αναστραφεί ο προσανατολισμός του) απορροφά σε λίγο διαφορετική συχνότητα από την αρχικά προσπίπτουσα. Έτσι σε NMR φασματοσκοπία, ο αριθμός των σημάτων δείχνει πόσα διαφορετικά είδη πυρήνων υπάρχουν, η θέση των σημάτων δείχνει το είδος του δεσμού του πυρήνα, και η ένταση του σήματος τον αριθμό των πυρήνων του ιδίου τύπου.

Η φασματοσκοπία NMR αναγνωρίζει πυρήνες με μη μηδενικό πυρηνικό σπιν όπως ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F και ^{31}P. Για τον χαρακτηρισμό των οργανικών ενώσεων η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιεί κυρίως τους πυρήνες του άνθρακα και του υδρογόνου. Για το χαρακτηρισμό του υδρογόνου αρκεί η ανίχνευση του βασικού του ισοτόπου του πρώτιου ^{1}H (με πυρηνικό σπιν I =1/2) το οποίο αποτελεί το 99,98 % w/w του υδρογόνου της φύσης, χωρίς να χρειάζεται η καταγραφή του δευτερίου ^{2}H (με πυρηνικό σπιν I = 1) που αποτελεί το 0,02 % w/w του υδρογόνου. Στον άνθρακα όμως συμβαίνει το αντίθετο. Το βασικό του ισότοπο ^{12}C συναντάται στη φύση σε ποσοστό 98,93 % w/w, αλλά εφόσον δεν εμφανίζει πυρηνικό σπιν (I = 0), δεν ανιχνεύεται από τη φασματοσκοπία NMR. Οπότε χρησιμοποιείται ο άνθρακας ^{13}C, που αν και αντιστοιχεί στο 1,07 % w/w της ποσότητας του άνθρακα της φύσης, λόγω του πυρηνικού σπιν του (I = 1/2) μπορεί να προσανατολιστεί σε ένα μαγνητικό πεδίο και να δώσει σήμα ανίχνευσης. Ο άνθρακας ^{13}C μπορεί να συναντάται στη φύση σε πολύ μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τον ^{12}C, αλλά όταν υπάρχει μεγάλος αριθμός μορίων μιας ουσίας (τάξεως αριθμού Avogadro) δίνεται η δυνατότητα στον πυρήνα ^{13}C να βρίσκεται σε όλες τις πιθανές θέσεις των ανθράκων της δομής (ακόμη και πολυμερών μορίων) και έτσι να διαγιγνώσκεται η σύσταση του μορίου. Παραδείγματος χάρη, στο μόριο της βουτανόνης $C^1H_3C^2{=}OC^3H_2C^4H_3$ συναντώνται τέσσερα διαφορετικής θωράκισης άτομα άνθρακα. Η πλειονότητα αυτών των μορίων αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα ^{12}C, αλλά, σε ποσότητα αριθμού Avogadro, υπάρχουν κάποια μόρια που θα περιέχουν έστω και ένα άτομο άνθρακα ^{13}C σε μία από τις τέσσερις διαφορετικές θέσεις του μορίου, ώστε τελικά η φασματοσκοπία NMR μιας μακροσκοπικής ποσότητας βουτανόνης να δίνει 4 διαφορετικά σήματα (εικ. 111).



Εικ. 111. ^{13}C NMR βουτανόνης που εμφανίζει 4 σήματα λόγω των τεσσάρων διαφορετικών ανθράκων του μορίου της (δ είναι η σχετική μετατόπιση (parts per million) απορρόφησης από τη συχνότητα αναφοράς του φασματόμετρου TMS).

Ως παράδειγμα χρήσης του ^{13}C αναφέρουμε την ταυτοποίηση του μορίου του φουλερενίου (εικ. 112-α), αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα που ανακαλύφθηκε το 1985.



Εικ. 112. α) Μόριο φουλερενίου C_{60}, β) φασματοσκοπία NMR του C_{60} που εμφανίζει ένα μόνο σήμα δηλώνοντας την ισοτιμία των 60 ατόμων άνθρακα, γ) φασματοσκοπία μάζας του C_{60}.

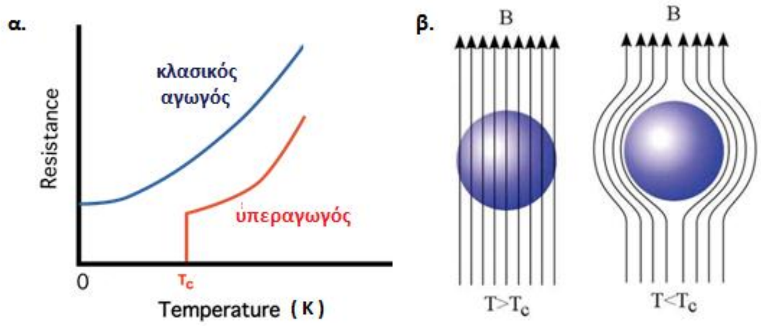
Για την ταυτοποίησή του η φασματοσκοπία NMR έδωσε μόνο μία κορυφή (εικ. 112-β) που δήλωνε ότι είναι μόριο που αποτελείται από ισοδύναμα άτομα άνθρακα, ενώ η χρήση φασματογράφου μάζας έδειξε μοριακό βάρος 720 που σήμαινε ότι είναι δομή 60 ατόμων (M_r / A_{r_C} = 720 / 12 = 60) (εικ. 112-γ).

3.20 Υπεραγωγιμότητα του άνθρακα

Η υπεραγωγιμότητα είναι ένα άλλο εντυπωσιακό φαινόμενο της κβαντικής φυσικής, σύμφωνα με το οποίο ορισμένα υλικά κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία T_c εμφανίζουν τις εξής δύο ιδιότητες:

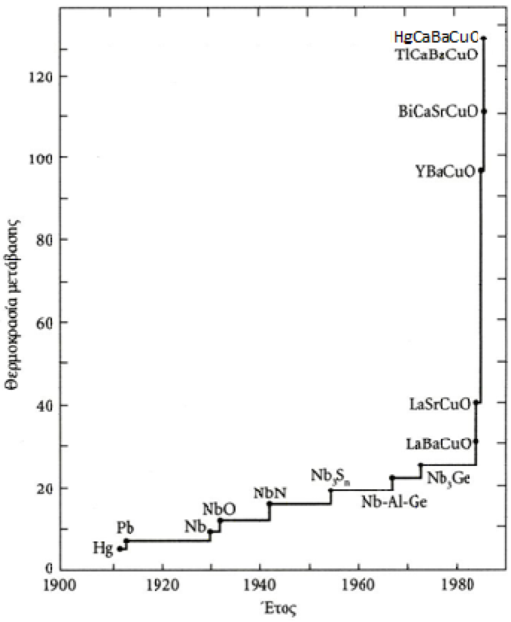
α. η ωμική τους αντίσταση σχεδόν μηδενίζεται, επιτρέποντας στο ηλεκτρικό ρεύμα να κινηθεί χωρίς την εμφάνιση των θερμικών απωλειών του φαινομένου Joule (εικ. 113-α), και

β. εμφανίζουν τέλειο διαμαγνητισμό, δηλ. αποτρέπουν ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, μικρότερης μαγνητικής έντασης από μια κρίσιμη τιμή B_c, να εισχωρήσει στο εσωτερικό τους (φαινόμενο Meissner) (εικ. 113-β).



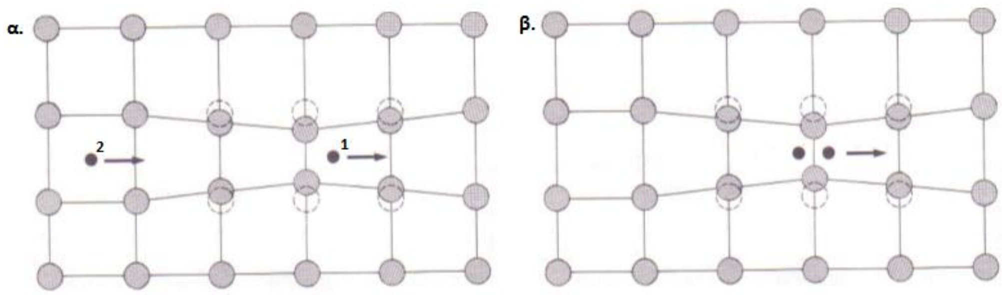
Εικ. 113. α) Η ηλεκτρική αντίσταση των υπεραγωγών (μερικά μέταλλα και κεραμικά) μηδενίζεται κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία T_c, β) φαινόμενο Meissner, όπου ένας υπεραγωγός σε θερμοκρασία $T < T_c$ αν βρεθεί σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (μικρότερο από μία τιμή B_c) απωθεί εκτός της ύλης του τη μαγνητική ροή, εμφανίζοντας τέλειο διαμαγνητισμό.

Η υπεραγωγιμότητα παρατηρήθηκε στην αρχή σε καθαρά μέταλλα, στα οποία η κρίσιμη θερμοκρασία T_c όπου εκδηλώνεται το φαινόμενο ήταν μερικοί βαθμοί Kelvin. Αυτό έγινε εφικτό μετά την ανακάλυψη της μεθόδου υγροποίησης του ηλίου από τον Ολλανδό φυσικό Kamerlingh Onnes H. (1908), ο οποίος στη συνέχεια πειραματιζόμενος με τη συμπεριφορά που επιδείκνυαν διάφορα υλικά σε θερμοκρασίες ακόμη και κάτω από 4 K, ανακάλυψε την υπεραγωγιμότητα (1911). Στην αρχή μελέτησε την απόκριση του υδραργύρου σε αυτές τις συνθήκες και διαπίστωσε ότι, κατά την ψύξη του σε θερμοκρασία κάτω από τους 4,15 K η ηλεκτρική του αντίσταση μηδενιζόταν απότομα επιδεικνύοντας άριστη αγωγιμότητα (γι' αυτό ονόμασε τη νέα ιδιότητα υπεραγωγιμότητα), φαινόμενο που παρατήρησε στη συνέχεια και σε άλλα μέταλλα όπως, στον ψευδάργυρο Zn (T_c = 0,88 K), το αργίλιο Al (T_c = 1,19 K), τον κασσίτερο Sn (T_c = 3,72 K) κ.ά. Μέχρι το 1980 η έρευνα επέφερε νέα υπεραγώγιμα υλικά (καθαρά μέταλλα και διμεταλλικά κράματα) με τη μέγιστη τιμή T_c όμως να μη ξεπερνά τους 20 βαθμούς Kelvin περίπου (π.χ. κράμα γερμανίου – νιοβίου (Ge – Nb) με T_c = 23,3 K), καθηλώνοντας την κρίσιμη θερμοκρασία που εμφανιζόταν η υπεραγωγιμότητα σε πολύ μικρές τιμές. Στη συνέχεια ανακαλύφθηκαν μερικά κεραμικά υλικά (μεταλλικά οξείδια με βάση το χαλκό), όπου η κρίσιμη θερμοκρασία εκτοξεύτηκε μέχρι τους 135 βαθμούς Kelvin περίπου (HgBaCaCuO - οξείδιο χαλκού, βαρίου, υδραργύρου και ασβεστίου - 1993). Η χρονική εξέλιξη της ανακάλυψης των υπεραγωγών φαίνεται στην εικόνα 114.



Εικ. 114. Χρονική εξέλιξη της ανακάλυψης των κυριότερων υπεραγωγών τον προηγούμενο αιώνα.

Η υπεραγωγιμότητα για τα μέταλλα και τα διμεταλλικά κράματα εξηγήθηκε ικανοποιητικά το 1957 από τους φυσικούς Bardeen J., Cooper L. και Scrhrieffer J. (BCS theory). Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμη και σε έναν ιδανικό αγωγό που δεν περιέχει προσμείξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα, οι ταλαντώσεις των ιόντων του πλέγματος (φωνονικές ταλαντώσεις) δε μηδενίζονται πλήρως, ώστε και σε αυτές τις συνθήκες τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του ηλεκτρικού ρεύματος να σκεδάζονται από τα ιόντα του αγωγού, με αποτέλεσμα αυτός να εμφανίζει μικρή ηλεκτρική αντίσταση. Σύμφωνα με τη θεωρία BCS, οι υπεραγωγοί σε πάρα πολύ μικρές θερμοκρασίες δεν εμφανίζουν αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα. Σε αυτή την περίπτωση το ρεύμα δεν αποτελείται από μεμονωμένα ελεύθερα ηλεκτρόνια, αλλά από ζεύγη ηλεκτρονίων που ονομάζονται ζεύγη Cooper. Συγκεκριμένα, ένα ηλεκτρόνιο του ηλεκτρικού ρεύματος ασκεί στα γειτονικά θετικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος ελκτικές δυνάμεις, με αποτέλεσμα να δημιουργείται γύρω του μια θετικά φορτισμένη παραμόρφωση (ηλεκτρόνιο 1 της εικόνας 115). Ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο (ηλεκτρόνιο 2) που ακολουθεί, αν και δέχεται απωστική δύναμη Coulomb απ' το προπορευόμενο ηλεκτρόνιο, η έλξη που του προκαλεί το παροδικό θετικό φορτίο της υφιστάμενης παραμόρφωσης που συναντά μπροστά του είναι πιο ισχυρή, με αποτέλεσμα η συνισταμένη δύναμη που του ασκείται να το φέρνει πιο κοντά στο πρώτο ηλεκτρόνιο, ώστε να συζεύγνυται έμμεσα μαζί του σχηματίζοντας ζεύγος ηλεκτρονίων (ζεύγος Cooper).



Εικ. 115. Ζεύγος Cooper σε υπεραγωγό: α) Το προπορευόμενο ελεύθερο ηλεκτρόνιο (1) παραμορφώνει το πλέγμα των γειτονικών θετικών ιόντων, με αποτέλεσμα το δεύτερο ηλεκτρόνιο (2) να έλκεται μέσα σε αυτό το παραμορφωμένο τούνελ θετικού φορτίου πιο έντονα από ότι απωθείται από τη δύναμη Coulomb του οδηγού ηλεκτρονίου, β) πλησιάζοντας το δεύτερο ηλεκτρόνιο στο πρώτο δημιουργεί μαζί του ζεύγος με συμπεριφορά μποζονίου.

Τα επιμέρους σπιν των δύο ηλεκτρονίων είναι αντιπαράλληλα (↑↓) και έτσι το ολικό σπιν του ζεύγους παρουσιάζεται μηδενικό. Έτσι το ζεύγος Cooper εμφανίζει ακέραιο σπιν και συμπεριφορά μποζονίου, οπότε μια και δεν υπόκειται τις συνέπειες της απαγορευτικής αρχής Pauli αλλά της στατιστικής Bose – Einstein, πολλά ζεύγη Cooper μπορούν να βρεθούν στην ίδια ενεργειακή κατάσταση και να κινηθούν στον ίδιο υπεραγώγιμο δίαυλο που δημιουργεί το προπορευόμενο ζεύγος, χωρίς να εμπλέκονται σε προβλήματα σκέδασης. Στην ουσία το κάθε ελεύθερο ηλεκτρόνιο δημιουργεί δύο ζεύγη Cooper, ένα ζεύγος με το προπορευόμενο ηλεκτρόνιο και ένα με τρίτο ηλεκτρόνιο που ακολουθεί, ώστε μέσα από το παραμορφωμένο υπεραγώγιμο τούνελ που δημιουργεί το πρώτο ηλεκτρόνιο να σχηματίζεται ένας συρμός ζευγών Cooper που κινούνται χωρίς σκεδάσεις.

Σε αυτό το σημείο θα επιχειρήσουμε μια απλουστευμένη προσέγγιση για να εκτιμήσουμε τις θερμοκρασίες που μπορούν να εμφανιστούν τα φαινόμενα υπεραγωγιμότητας. Η ενέργεια ΔΕ της σύζευξης των δύο ηλεκτρονίων του ζεύγους Cooper εκτιμάται ότι είναι τάξεως ΔΕ ~10^{-2} – 10^{-4} eV. Πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία T_c το ζεύγος Cooper, απορροφώντας θερμική ενέργεια ~$k_B \cdot T_c$, διασπάται σε δύο ανεξάρτητα ηλεκτρόνια (k_B = 1,38 · 10^{-23} J/K είναι η σταθερά Boltzmann). Για την ελάχιστη θερμική ενέργεια που πρέπει να απορροφηθεί ώστε να διασπαστεί το ζεύγος Cooper θα ισχύει ΔΕ = $k_B \cdot T_c$, και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα ΔΕ και k_B, καθώς και τη σχέση του eV με το Joule (1 eV = 1,6·10^{-19} J), επιλύουμε ως προς τη θερμοκρασία:

$$T_c = \frac{\Delta E}{k_B} = \frac{\Delta E\ (eV)}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}} = \frac{\Delta E(eV) \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \frac{J}{eV}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}} \approx \Delta E(eV) \cdot 1{,}15 \cdot 10^4 \frac{K}{eV}$$

Θέτοντας τις δύο ακραίες τιμές του εύρους της ενέργειας σύζευξης του ζεύγους Cooper στην προηγούμενη σχέση (ΔΕ ∈ [10^{-4} – 10^{-2} eV]), εξάγουμε το εύρος θερμοκρασιών όπου εμφανίζεται η υπεραγωγιμότητα. Έτσι προκύπτει ότι η κρίσιμη θερμοκρασία T_c είναι:

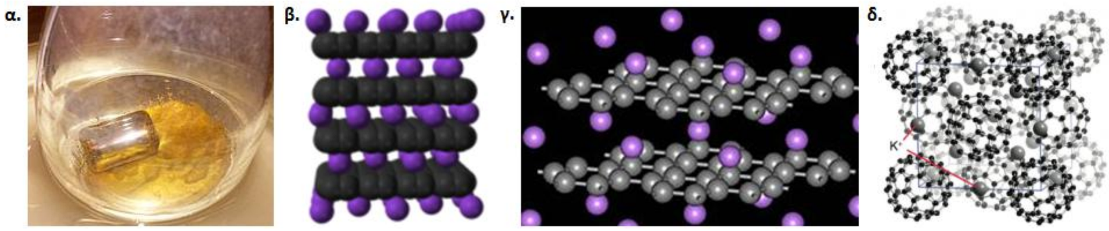
$$T_c \approx \Delta E(eV) \cdot 1{,}15 \cdot 10^4 \cdot eV^{-1} \cdot K = 1{,}15\ K\ \ \acute{\varepsilon}\omega\varsigma\ 115\ K$$

Οι προηγούμενοι ποιοτικής προσέγγισης υπολογισμοί ανέδειξαν ότι το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας εμφανίζεται γενικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες από 115 Κ). Φυσικά η υπεραγωγιμότητα δεν είναι ιδιότητα όλων των υλικών, αλλά σε αυτά που υφίσταται, η κρίσιμη θερμοκρασία βρίσκεται σχεδόν μέσα σε αυτό το εύρος. Παραδείγματος χάρη, στα υπεραγώγιμα μέταλλα η κρίσιμη θερμοκρασία είναι μικρότερη από 20 Κ, όπως και στα περισσότερα υπεραγώγιμα κεραμικά που η κρίσιμη θερμοκρασία είναι μικρότερη από 40 Κ, και μόνο τα τελευταία χρόνια η έρευνα έδωσε κεραμικά, με την ενσωμάτωση χαλκού στη δομή τους, που η θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας ανήλθε έως τους 135 Κ.

Οι υπεραγωγοί υπόσχονται εφαρμογή σε συστήματα που απαιτούν ισχυρά ηλεκτρικά ρεύματα που θα κινούνται χωρίς θερμικές απώλειες, ιδίως για τη μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις ή για την κατασκευή ισχυρών ηλεκτρομαγνητών που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν π.χ. σε μαγνητικούς τομογράφους, σε επιταχυντές σωματιδίων (κύκλοτρα και σύγχροτρα) ή για την μαγνητική ανύψωση των τρένων. Στα υπάρχοντα συστήματα το κόστος λειτουργίας τους είναι πολύ μεγάλο, όπου για παράδειγμα για έναν μαγνητικό τομογράφο η ψύξη των υπεραγώγιμων υλικών με υγρό ήλιο και η μόνωση του ηλεκτρομαγνήτη που χρησιμοποιεί, κοστίζει 100.000 ευρώ περίπου το χρόνο. Γι’ αυτό η έρευνα στον τομέα συνεχίζεται, αποσκοπώντας στην ανακάλυψη νέων υλικών που θα εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οι περισσότεροι υπεραγωγοί που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία εμφανίζουν T_c < 20 K. Για την επίτευξη αυτών των θερμοκρασιών χρησιμοποιείται υγρό ήλιο ή υγρό υδρογόνο, που υγροποιούνται στους 4,17 K και 20,29 K αντίστοιχα, απαιτώντας όμως εξοπλισμό υψηλού κόστους. Υλικά που εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, μπορούν να ψυχθούν με υγρό άζωτο το οποίο υγροποιείται σε θερμοκρασία 77,1 K. Το άζωτο πλεονεκτεί έναντι των προηγούμενων ψυκτικών υγρών διότι, είναι φθηνότερο, μια και βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες γύρω μας (78 % w/w του ατμοσφαιρικού αέρα), υγροποιείται εύκολα, αποθηκεύεται σε κοινά δοχεία Dewar, και η ψύξη των διαφόρων υλικών επιτυγχάνεται με απλή εμβάπτιση μέσα στο δοχείο που βρίσκεται υγροποιημένο.

Ο άνθρακας εμφανίζει το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας σε ενώσεις ένθεσης του γραφίτη ή κρυστάλλων φουλερενίου (φουλερίτης). Οι ενώσεις ένθεσης είναι σύνθετα υλικά όπου ενδιάμεσα των φύλλων άνθρακα παρεμβάλλονται ιόντα, συνήθως αλκάλια ή αλκαλικές γαίες. Η σύνδεση των ιόντων ενδιάμεσα από τα φύλλα άνθρακα γίνεται ηλεκτροστατικά, δημιουργώντας σύμπλοκο δότη – δέκτη ηλεκτρονίων, στο οποίο ένα κλάσμα ηλεκτρικού φορτίου μεταφέρεται μεταξύ των διαφορετικών μοριακών οντοτήτων. Το σύνθετο προϊόν που δημιουργείται εμφανίζει ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες, μερικές από τις οποίες είναι η υπεραγωγιμότητα, η αναγωγική ισχύς και η ευκολία κατάλυσης αντιδράσεων πολυμερισμού.

Από τις ενώσεις ένθεσης του γραφίτη η πιο γνωστή είναι αυτή που περιέχει κάλιο, με αναλογία KC_8 (εικ. 116-α,β) και παρασκευάζεται με τήξη καλίου παρουσία γραφίτη. Η ένωση KC_8 είναι υπεραγωγός με πολύ χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία T_c = 0,14 K. Μεταξύ των ενώσεων ένθεσης του γραφίτη τη μεγαλύτερη θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας επιδεικνύει το παράγωγο ασβεστίου CaC_6 (εικ. 116-γ) με τιμή T_c = 11,5 K, η οποία αυξάνεται περαιτέρω με αύξηση της πίεσης (T_c = 15,1 K σε 80.000 atm). Σε αυτές τις δομές, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τα μέταλλα στο υπόστρωμα του γραφίτη, τα οποία μπορούν σε χαμηλές θερμοκρασίες να αλληλεπιδράσουν με τις δονήσεις των ατόμων άνθρακα του πλέγματος και να σχηματίσουν ζεύγη Cooper.



Εικ. 116. Ενώσεις ένθεσης: α) KC_8 σε ατμόσφαιρα αργού, β) ατομικό μοντέλο δομής του KC_8 όπου ανάμεσα στα φύλλα άνθρακα έχει παρεμβληθεί κάλιο, γ) ατομικό μοντέλο δομής του CaC_6 όπου έχει εισαχθεί ασβέστιο, δ) φουλερίτης καλίου K_3C_{60}.

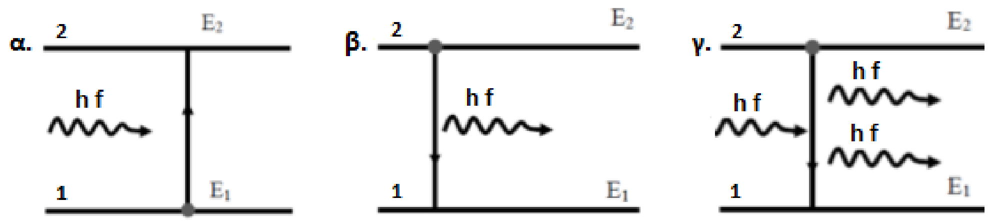
Ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπεραγωγιμότητας έχουν ανακαλυφθεί σε ενώσεις ένθεσης φουλεριτών, δηλ. κρυσταλλικών δομών κυβικής δομής φουλερενίων (συνήθως του C_{60}), όπου έχουν εισαχθεί αλκάλια στα κενά του κρυστάλλου. Οι φουλερίτες έχουν συμπεριφορά μονωτή, αλλά με την εισαγωγή αλκαλίων στη δομή τους λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου, όπου τα αλκάλια είναι οι δότες ηλεκτρόνιων και τα φουλερένια οι δέκτες αυτών. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στις σφαιρικές δομές άνθρακα αλληλεπιδρούν με τις δονήσεις των φουλερενίων, και σχηματίζοντας ζεύγη Cooper προωθούνται ανάμεσά τους, προσδίδοντας υπεραγώγιμες ιδιότητες στο υλικό. Συγκεκριμένα ο φουλερίτης καλίου K_3C_{60} (σε αναλογία 3 K : 1 C_{60}) (εικ. 116-δ) είναι υπεραγωγός με κρίσιμη θερμοκρασία T_c = 19 K, όπως και ο φουλερίτης ρουβιδίου Rb_3C_{60} με κρίσιμη θερμοκρασία T_c = 27 K. Ένα ηλεκτροθετικότερο αλκάλιο μπορεί να εμφανίσει υπεραγωγιμότητα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία T_c, μια και είναι ισχυρότερος δότης ηλεκτρονίων, αλλά μειονεκτεί στο ότι μεγαλώνει η ατομική του ακτίνα, με αποτέλεσμα όταν εισάγεται στο φουλερίτη να αυξάνονται οι ενδομοριακές αποστάσεις των φουλερενίων, και έμμεσα το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, ώστε το υλικό να εμφανίζεται σαν μονωτής. Αυξάνοντας όμως την πίεση, οι ενδομοριακές αποστάσεις μικραίνουν, και ο φουλερίτης γίνεται αγωγός. Πλέον, λόγω των μειωμένων ενδομοριακών αποστάσεων, οι ελκτικές δυνάμεις που ασκούν τα ηλεκτρόνια του ρεύματος στα φορτισμένα φουλερένια είναι ικανές να προκαλέσουν περαιτέρω πλεγματική παραμόρφωση, η οποία είναι ικανή να έλξει εντός της ηλεκτρόνια, και, σε συνδυασμό με τη χαμηλή θερμοκρασία, να δημιουργηθούν ζεύγη Cooper μετατρέποντας το υλικό σε υπεραγωγό. Αυτό έγινε φανερό το 2008 με την παρασκευή του φουλερίτη καισίου Cs_3C_{60}, όπου σε ατμοσφαιρική πίεση συμπεριφέρεται σαν μονωτής, ενώ σε αυξημένη πίεση εμφανίζει αγωγιμότητα, αλλά και υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασία T_c = 40 K και πίεση μεγαλύτερη από 12.000 atm.

3.21 Λέιζερ διοξειδίου του άνθρακα CO_2

Τα λέιζερ (laser) είναι διατάξεις που παράγουν δέσμη φωτός υψηλής έντασης με μήκος κύματος από την υπέρυθρη έως και την υπεριώδη ακτινοβολία, παρουσιάζοντας τις επόμενες βασικές ιδιότητες, οι οποίες δεν εμφανίζονται σε άλλες ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες. Το λέιζερ εκπέμπει σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία, αποτελούμενη από ένα πολύ στενό εύρος μηκών κύματος, οι δε επιμέρους ακτίνες της δέσμης εμφανίζουν πολύ μεγάλο ποσοστό συμφωνίας φάσης (συμφασικές). Η δέσμη του παρουσιάζει μεγάλο βαθμό κατευθυντικότητας, εκπεμπόμενη επιλεκτικά προς μία κατεύθυνση, με τη διάμετρός της, σε ένα κλασικό λέιζερ, να αυξάνεται μόνο κατά 1mm ανά μέτρο διάδοσης. Τέλος, εμφανίζει μεγάλη λαμπρότητα και ένταση ακτινοβολίας, ισχύος από μερικά mW στα κλασικά στυλό λέιζερ έως και GW στα βιομηχανικά (η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας σε W/m^2 ενός λέιζερ He – Ne χαμηλής ισχύος 1 mW είναι 3500 φορές μεγαλύτερη από αυτή ενός λαμπτήρα πυρακτώσεως των 100 W).

Τα λέιζερ βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας ,αλλά και σε απλά προϊόντα της καθημερινής ζωής. Στη Φυσική και στη Χημεία χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας υψηλής ισχύος με την ύλη, για τη μελέτη μη γραμμικών οπτικών φαινομένων, για φασματοσκοπικές μελέτες ή την επιλεκτική παραγωγή ισοτόπων μέσω διέγερσης, στη Βιολογία και στην Ιατρική χρησιμοποιείται ως διαγνωστικό και χειρουργικό εργαλείο, στη βιομηχανία για την επεξεργασία των υλικών (κοπή, συγκόλληση κ.λπ.), στις επικοινωνίες ως δίοδοι μεταφοράς πληροφοριών σε οπτικές ίνες, στο στρατό για τη μέτρηση αποστάσεων ή τον εντοπισμό επίγειων στόχων, στην καθημερινότητα σε συσκευές παραγωγής εφέ ευθύγραμμων μονοχρωματικών δεσμών φωτός και σε πολλές ακόμη άλλες περιπτώσεις.

Ο όρος λέιζερ σημαίνει ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας (Laser: Light amplification by stimulated emission of radiation), διότι κατά τη δημιουργία της γίνεται χρήση του φαινομένου της εξαναγκασμένης εκπομπής φωτός. Κατά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη μπορούν να συμβούν τρεις διαφορετικές διεργασίες. Η πρώτη είναι η απορρόφηση, όπου ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη βασική ενεργειακή κατάσταση ενέργειας E_1, απορροφά προσπίπτον φωτόνιο ενέργειας h·f και ανέρχεται σε διεγερμένο επίπεδο ενέργειας E_2, όπου η δε διαφορά των δύο ενεργειακών σταθμών ΔΕ ισούται με την ενέργεια του απορροφηθέντος φωτονίου ($\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot f$) (εικ. 117-α). Η δεύτερη είναι η αυθόρμητη εκπομπή, όπου το διεγερμένο ηλεκτρόνιο της ενεργειακής στάθμης E_2 έχει την τάση να επιστρέφει αυθόρμητα στην αρχική κατάσταση ενέργειας E_1, εκπέμποντας με τη μορφή φωτονίου ενέργειας h·f το ενεργειακό πλεόνασμα που είχε αποκτήσει κατά τη διαδικασία της διέγερσης (εικ. 117-β).

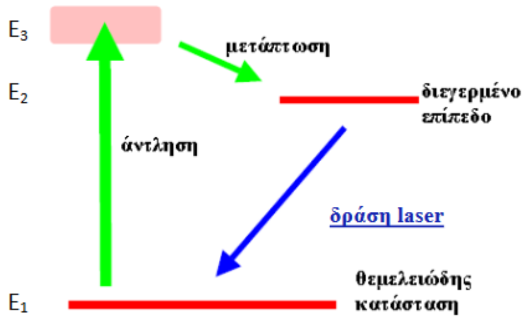


Εικ. 117. α) Απορρόφηση: Ηλεκτρόνιο ενέργειας E_1 απορροφά φωτόνιο ενέργειας h·f και διεγείρεται σε στάθμη ενέργειας E_2, β) αυθόρμητη εκπομπή: το διεγερμένο ηλεκτρόνιο αποδιεγείρεται αυθόρμητα από τη στάθμη 2 στην 1 εκπέμποντας φωτόνιο ενέργειας h·f, γ) εξαναγκασμένη εκπομπή: φωτόνιο ενέργειας h·f εξαναγκάζει το διεγερμένο ηλεκτρόνιο να αποδιεγερθεί από τη στάθμη 2 στην 1, με αποτέλεσμα να εξέρχονται από το άτομο δύο όμοια φωτόνια ενέργειας h·f.

Η τρίτη διεργασία είναι η εξαναγκασμένη εκπομπή, όπου, ενώ το ηλεκτρόνιο βρίσκεται ακόμη στη διεγερμένη ενεργειακή στάθμη E_2, φωτόνιο ενέργειας h·f προσπίπτει σε αυτό, εξαναγκάζοντάς το σε αποδιέγερση προς τη βασική ενεργειακή κατάσταση E_1. Το αποτέλεσμα είναι η εκπομπή φωτονίου ίδιας ενέργειας $h \cdot f$, ίδιας φάσης και κατεύθυνσης με το προσπίπτον φωτόνιο, ώστε τελικά να εξέρχονται από το άτομο δύο πανομοιότυπα φωτόνια (εικ. 117-γ).

Το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής αποτελεί τη βάση λειτουργίας των λέιζερ, αφού μέσω αυτού πολλά άτομα του ενεργού υλικού του λέιζερ (υλικού που παράγει την ακτινοβολία) εξαναγκάζονται ταυτόχρονα σε αποδιέγερση, παράγοντας ένα μεγάλο πλήθος φωτονίων. Η διέγερση των ατόμων γίνεται με εξωτερική πηγή, είτε μέσω κρούσεων με άλλα άτομα ή ιόντα (ηλεκτρονική άντληση), είτε με πρόσπτωση ακτινοβολίας (οπτική άντληση). Όμως για να μπορέσει να δημιουργηθεί ισχυρή δέσμη φωτονίων, πρέπει να βρεθούν πιο πολλά άτομα σε διεγερμένη κατάσταση από ότι στη βασική, φαινόμενο που ονομάζεται αναστροφή πληθυσμών, ώστε η εξαναγκασμένη εκπομπή των ατόμων του υπερισχύοντος διεγερμένου πληθυσμού να οδηγεί σε δημιουργία δέσμης λέιζερ. Για να πραγματοποιηθεί αναστροφή πληθυσμών στο σύστημα, πρέπει να εμπλέκονται τρεις ή τέσσερις ενεργειακές στάθμες. Τότε, αναλόγως το υλικό, μπορεί να υπάρξει ενδιάμεση ενεργειακή στάθμη όπου τα ηλεκτρόνια θα μπορούν να παραμείνουν για περισσότερο χρόνο ($\tau \sim 10^{-4}$ sec), απ' ότι στις συνήθεις μεταβάσεις ($\tau \sim 10^{-8}$ sec), και έτσι να πραγματοποιείται συσσώρευση διεγερμένων ατόμων, που εν τέλει θα οδηγεί σε συνθήκες εκπομπής λέιζερ.

Για παράδειγμα, έστω το ενεργό υλικό λέιζερ εμφανίζει, κατά τη διαδικασία διέγερσης – αποδιέγερσης, τρία ενεργειακά επίπεδα (εικ. 118). Τα άτομα κατά τη διαδικασία της διέγερσης μεταβαίνουν από την θεμελιώδη κατάσταση ενέργειας E_1 στη διεγερμένη κατάσταση ενέργειας E_3, στην οποία παραμένουν για ελάχιστο χρόνο (10^{-8} sec) και στη συνέχεια αποδιεγείρονται (συνήθως χωρίς εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) προς την ενδιάμεση ενεργειακή κατάσταση E_2. Εκεί ο χρόνος παραμονής των ηλεκτρονίων είναι σχετικά μεγάλος (10^{-4} sec), ώστε να αυξάνεται συνεχώς ο αριθμός των ατόμων με ενέργεια E_2, σε σχέση με τα άτομα που βρίσκονται στις ενεργειακές καταστάσεις E_1 και E_3. Έτσι επιτυγχάνεται αναστροφή πληθυσμών, η οποία οδηγεί στην εκπομπή δέσμης λέιζερ κατά τη μετάβαση των ηλεκτρονίων από την στάθμη E_2 στη θεμελιώδη κατάσταση.

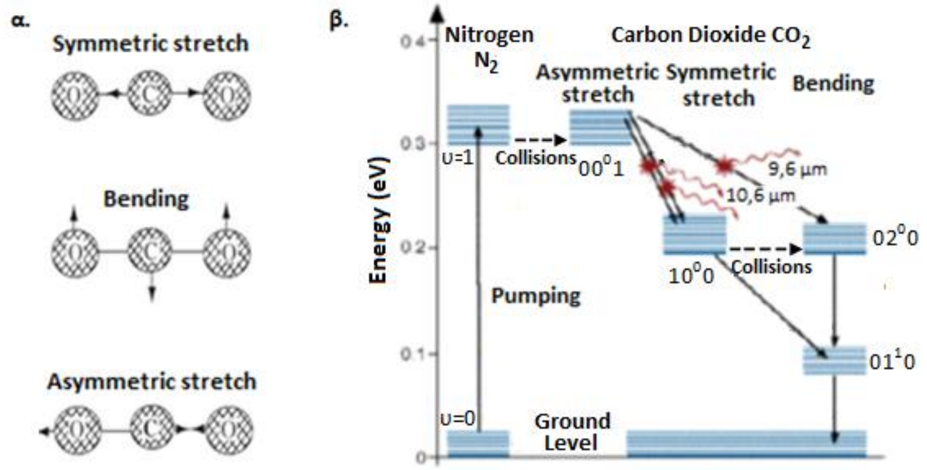


Εικ. 118. Λέιζερ τριών επιπέδων

Τα λέιζερ, ανάλογα με τη χρονική διάρκεια εκπομπής της δέσμης διακρίνονται σε συνεχή και παλμικά, ενώ ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούν, σε λέιζερ στερεάς κατάστασης, υγρής, αέριας και λέιζερ ημιαγωγών. Τα λέιζερ αερίων μπορεί να περιέχουν αέρια άτομα (ιόντα ή ατμούς μετάλλων) ή μόρια. Από τις ενώσεις του άνθρακα μόνο το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) χρησιμοποιούνται για κατασκευή λέιζερ, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των λέιζερ αέριων μορίων. Στα λέιζερ αερίων ατόμων οι μεταβάσεις οφείλονται σε διεγέρσεις / αποδιεγέρσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων. Τα μόρια όμως ενός αερίου, αν απορροφήσουν ενέργεια, έχουν τη δυνατότητα εκτός από ηλεκτρονικές μεταβάσεις να εκτελέσουν και δόνηση ή και περιστροφή με συγκεκριμένες τιμές ενέργειες. Οι διεγερμένες καταστάσεις δόνησης των μορίων προκαλούνται με απορρόφηση φωτονίων που η συχνότητά τους αντιστοιχεί συνήθως στο εγγύς υπέρυθρο (0,75 – 2,5 μm) ή στο μέσο υπέρυθρο (2,5 – 25 μm), ενώ οι περιστροφικές διεγερμένες καταστάσεις επιτυγχάνονται με απορρόφηση φωτονίων αρκετά μικρότερης ενέργειας, δηλ. από φωτόνια με συχνότητες απ' την περιοχή του άπω υπέρυθρου (25 – 1000 μm) ή των μικροκυμάτων (> 1000 μm). Εφόσον η ενέργεια δόνησης των μορίων είναι εμφανώς μεγαλύτερη από την ενέργεια περιστροφής, η κάθε μία ενεργειακή στάθμη δόνησης υποδιαιρείται σε περισσότερα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής (εικ. 119-β).

Στο λέιζερ CO_2 δε συμβαίνουν μεταβάσεις ηλεκτρονίων, παρά μόνο μεταπτώσεις μεταξύ των δονητικών επιπέδων της θεμελιώδους κατάστασης. Εφόσον τα δονητικά και περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα της ίδιας ηλεκτρονικής κατάστασης, εμφανίζουν μεταξύ τους μικρές διαφορές ενέργειας, το μήκος κύματος που εκπέμπει το λέιζερ CO_2 ανήκει στην υπέρυθρη ακτινοβολία, όπου συγκεκριμένα μπορεί να παράξει δύο ακτινοβολίες στο μέσο υπέρυθρο, με μήκη κύματος 9,6 μm και 10,6 μm.

Το λέιζερ CO_2 περιέχει ως ενεργό υλικό αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), αλλά για την αύξηση της αποδοτικότητας χρησιμοποιείται και μείγμα αζώτου (N_2) και ηλίου (He), σε αναλογία που εξαρτάται από τον μηχανισμό διέγερσης και το είδος της λειτουργίας. Στο διάγραμμα της εικόνας 119-β παρουσιάζεται η διάταξη των δονητικών ενεργειακών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης των μορίων CO_2 και N_2, καθώς και οι περιστροφικές ενεργειακές στάθμες που κάθε δονητικό επίπεδο περιέχει.



Εικ. 119. α) Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι δόνησης του μορίου CO_2, β) ενεργειακό διάγραμμα των δονητικών καταστάσεων του λέιζερ CO_2 της βασικής κατάστασης.

Το μόριο N_2, ως διατομικό, έχει μόνο έναν τρόπο ταλάντωσης, και στην εικόνα 119-β διακρίνονται τα δύο κατώτερα δονητικά του επίπεδα τα οποία συμβολίζονται με $\upsilon = 0$ και $\upsilon = 1$ (υ ο κβαντικός αριθμός των δονητικών ενεργειακών του επιπέδων). Το μόριο CO_2 είναι τριατομικό γραμμικό μόριο και εμφανίζει τέσσερις τρόπους ταλάντωσης ($3 \cdot N - 5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$), εκ των οποίων μη εκφυλισμένοι είναι οι εξής τρεις: η συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching), η δόνηση κάμψης (bending) και η ασύμμετρη δόνηση τάσης (asymmetric stretching) (εικ. 119-α), με κβαντικούς αριθμούς n_1, n_2 και n_3 αντίστοιχα (η συνολική ενέργεια που θα έχει το μόριο λόγω δονήσεων θα ισούται με $E = n_1 \cdot h \cdot f_1 + n_2 \cdot h \cdot f_2 + n_3 \cdot h \cdot f_3$, όπου f_1, f_2 και f_3 είναι οι συχνότητες ταλάντωσης των τριών διαφορετικών δονήσεων). Η ολική δονητική κατάσταση του μορίου συμβολίζεται ως $n_1\, n_2{}^{l}\, n_3$, όπου l συμβολίζει τη στροφορμή της κατάστασης n_2 (δόνηση κάμψης) γύρω από τον άξονα του μορίου (υφίσταται διότι υπάρχουν δύο εκφυλισμένοι τρόποι κάμψης του μορίου CO_2, αφού μπορεί να καμφθεί σε δυο κάθετα επίπεδα). Έτσι, παραδείγματος χάρη, οι κατώτερες ενεργειακές στάθμες της συμμετρικής και ασύμμετρης δόνησης παριστάνονται αντίστοιχα ως 10^00 και 00^01, ενώ οι δύο χαμηλότερες στάθμες της δόνησης κάμψης ως 01^10 και 02^00 αντίστοιχα (εικ. 119-β). Από αυτές τις στάθμες, η ασύμμετρη δόνηση 00^01 έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια και χρησιμοποιείται ως η στάθμη που γίνεται η αντιστροφή πληθυσμού.

Το άζωτο επιλέγεται σαν συστατικό του μείγματος διότι η ενέργεια ταλάντωσης του δονητικού επιπέδου υ = 1 του μορίου N_2 είναι παραπλήσια με αυτή της ασύμμετρης δονητικής στάθμης 00^01 του μορίου CO_2 (διαφέρουν κατά 18 cm^{-1}). Έτσι η διαδικασία άντλησης, δηλ. η αύξηση του πληθυσμού της κατάστασης 00^01 των μορίων του CO_2, επιτυγχάνεται με δύο τρόπους. Άμεσα, μέσω της διέγερσης που επιτυγχάνεται από την κρούση ηλεκτρονίων που παράγει εξωτερική πηγή του λέιζερ με ηλεκτρική εκκένωση, όπου η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι τέτοια ώστε να διεγείρει και μόρια του N_2 στο δονητικό επίπεδο υ = 1, αλλά και μόρια του CO_2 στην ασύμμετρη δονητική στάθμη 00^01. Έμμεσα, με συντονιστική μεταφορά ενέργειας μέσω κρούσης, από τα διεγερμένα άτομα αζώτου σε άτομα CO_2 που δεν έχουν διεγερθεί. Η διεγερμένη στάθμη του αζώτου υ = 1 είναι μετασταθής, δηλ. τα μόρια του αζώτου παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα ($\tau > 10^{-4}$ sec) σε αυτή την κατάσταση μέχρις ότου αποδιεγερθούν, δίνοντας έτσι ικανοποιητικό αριθμό κρούσεων με μόρια CO_2 και οδηγώντας τα σε διέγερση. Ο χρόνος που μπορούν να παραμείνουν τα μόρια CO_2 στη διεγερμένη κατάσταση 00^01 είναι μεγάλος (~10^{-3} s) για τα συνήθη χρονικά μεγέθη των μεταβάσεων (~10^{-8} s), οπότε μπορεί να πραγματοποιηθεί αναστροφή πληθυσμών. Στη συνέχεια η εξαναγκασμένη αποδιέγερση των ατόμων γίνεται με δύο τρόπους, δίνοντας ακτινοβολία λέιζερ. Ο ένας είναι η μετάβαση στο 2ο δονητικό επίπεδο κάμψης ($00^01 \rightarrow 02^00$), η οποία παράγει ακτινοβολία μήκους κύματος 9,6 μm, και ο άλλος η μετάβαση στο 1ο ασύμμετρο δονητικό επίπεδο ($00^01 \rightarrow 10^00$), εκπέμποντας ακτινοβολία μήκους κύματος 10,6 μm. Στη συνέχεια τα μόρια του CO_2 αποδιεγείρονται από τα κατώτερα διεγερμένα ενεργειακά επίπεδα 10^00, 02^00 στη βασική κατάσταση (περνώντας και από την κατάσταση 01^10) μέσω κρούσεων με τα υπόλοιπα μόρια του αέριου μείγματος, ιδιαίτερα με τα άτομα του ηλίου He, τα οποία δε διεγείρονται από την ηλεκτρική εκκένωση κατά τη διαδικασία άντλησης, οπότε έχοντας μικρές τιμές κινητικής ενέργειας συντελούν στη διαδικασία της αποδιέγερσης και άρα της απαγωγής της παραχθείσας ανεπιθύμητης θερμότητας.

Η ακτινοβολία του λέιζερ CO_2 με μήκος κύματος 10,6 μm μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λειτουργία συνεχή ή παλμική, δίνοντας ισχύ εξόδου από μερικά mW έως 50 kW (εικ. 120), ενώ η δεύτερη, μήκους κύματος 9,6 μm, σε συνεχή λειτουργία με ισχύ έως και 200 W. Το μέγεθος της ισχύος του λέιζερ CO_2 στη συνεχή λειτουργία είναι πολύ μεγάλο, θέτοντάς το ένα από τα πιο ισχυρά λέιζερ όλων των κατηγοριών και ως το πιο ισχυρό της κατηγορίας των λέιζερ αερίων. Επειδή έχει χαμηλό κόστος παραγωγής και εμφανίζει έναν από τους μεγαλύτερους βαθμούς απόδοσης (η εξερχόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελεί το 15 – 20 % αυτής που προσφέρει ο μηχανισμός διέγερσης), χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, μερικές από τις οποίες βρίσκουν χρήση στη βιομηχανία για επεξεργασία μετάλλων, για την επιλεκτική σύντηξη με λέιζερ και για τον εμπλουτισμό του ουρανίου, στην ιατρική ως ένα από τα καλύτερα χειρουργικά εργαλεία λέιζερ για τον μαλακό ιστό, και στο στρατό για τη μέτρηση αποστάσεων, όπου η υπέρυθρη ακτίνα του λέιζερ μπορεί να διέρχεται μέσα από την ομίχλη και τα σύννεφα χωρίς σημαντικές απώλειες. Παρόμοια λειτουργία και ιδιότητες παρουσιάζει και το λέιζερ CO, το οποίο παράγει υπέρυθρη ακτινοβολία μήκους κύματος 5 μm, με μόνη σημαντική διαφορά ότι το αέριο CO είναι δηλητηριώδες και επικίνδυνο, ενώ το CO_2 δεν εμφανίζει καμία τοξικότητα.

Εικ. 120. Λέιζερ CO_2 ισχύος μερικών kW που προκαλεί την ανάφλεξη ενός υλικού.

3.22 Παραγωγή συνθετικών διαμαντιών

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέραμε ότι ο γραφίτης και το διαμάντι είναι φυσικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, αλλά πολύτιμος λίθος είναι μόνο το δεύτερο. Το ερώτημα που καλούμαστε να απαντήσουμε σε αυτή την ενότητα είναι αν, σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής, μπορεί να μετατραπεί ο γραφίτης σε διαμάντι σε συνθήκες δωματίου, ενώ στην αντίθετη περίπτωση θα εξετάσουμε την ύπαρξη συνθηκών που μπορεί να επιτευχθεί.

Η χημική εξίσωση που περιγράφει τη μετατροπή είναι:

$$C_{γραφίτης} \rightarrow C_{διαμάντι}$$

και οι τιμές πρότυπης ενθαλπίας, πρότυπης εντροπίας και όγκου ενός mol αυτών φαίνεται στον πίνακα 4.

Ένωση	H^o (kJ/mol)	S^o (kJ/K·mol)	V (m^3/mol)
$C_{γραφίτης}$	0	0,00574	$5{,}33 \cdot 10^{-6}$
$C_{διαμάντι}$	1,895	0,00238	$3{,}42 \cdot 10^{-6}$

Πίνακας 4. Πρότυπη ενθαλπία, εντροπία και όγκος ενός mol γραφίτη και διαμαντιού.

Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και ατμοσφαιρικής πίεσης, το κριτήριο της αυθόρμητης κατεύθυνσης των χημικών αντιδράσεων και των αλλαγών φάσεων εξετάζεται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος ή συνάρτησης Gibbs [$G(P, T) = H - T \cdot S$], η μεταβολή της οποίας πρέπει να είναι αρνητική ($\Delta G < 0$). Η μεταβολή της συνάρτησης Gibbs ισούται με:

$$\Delta G = \Delta (H - T \cdot S) \rightarrow \Delta G = \Delta H - \Delta T \cdot S - T \cdot \Delta S$$

και εφόσον η θερμοκρασία T είναι σταθερή κατά τη διάρκεια μιας αλλαγής φάσης, έχουμε:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Θα εξετάσουμε σε ποιες θερμοκρασίες μπορεί να μετατραπεί αυθόρμητα ο γραφίτης σε διαμάντι. Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs πρέπει να είναι αρνητική, οπότε:

$$\Delta G < 0 \rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \rightarrow T \cdot \Delta S > \Delta H$$

Η μεταβολή της εντροπίας είναι αρνητική, δηλ. $\Delta S < 0$ ($\Delta S = S^o_{διαμ} - S^o_{γραφ} = 0{,}00238 - 0{,}00574 = -0{,}00336$ kJ/K·mol), ενώ της ενθαλπίας θετική, $\Delta H > 0$ ($\Delta H = H^o_{διαμ} - H^o_{γραφ} =$

1,895 - 0 = 1,895 kJ/mol). Εφόσον ΔS < 0, λύνοντας την προηγούμενη σχέση ως προς T αντιστρέφεται η φορά της ανίσωσης και προκύπτει:

$$T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Όμως ΔΗ > 0 και ΔS < 0, ώστε το δεύτερο μέλος της προηγούμενης σχέσης είναι αρνητικός αριθμός:

$$\frac{\Delta H}{\Delta S} < 0$$

Συνδυάζοντας τις δύο ανισότητες συνεπάγεται:

$$T < 0$$

Δηλαδή προκύπτει ότι οι θερμοκρασίες που μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα η μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι είναι μικρότερες από το απόλυτο μηδέν, πράγμα που είναι άτοπο, διότι η απόλυτη κλίμακα Kelvin περιλαμβάνει θερμοκρασίες T ≥ 0. Άρα δε μπορεί να γίνει μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι, υπό ατμοσφαιρική πίεση (1 atm), οποιαδήποτε και αν είναι η θερμοκρασία που θα χρησιμοποιήσουμε.

Αυτό όμως που δεν επιτυγχάνεται σε ατμοσφαιρική πίεση, γίνεται εφικτό με την εφαρμογή μεγάλων πιέσεων. Πως μετασχηματίζεται σε αυτή την περίπτωση η συνάρτηση Gibbs, ώστε να αποτελεί πάλι το κριτήριο της αυθόρμητης μεταβολής;

Το διαφορικό της συνάρτησης Gibbs G(P,T) = H – T · S με χρήση των διαφορικών των θερμοδυναμικών δυναμικών, της εσωτερικής ενέργειας (dU = T · dS – P · dV) και της ενθαλπίας (dH = T · dS + V · dP), ισούται με:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

και αφού είναι καταστατική συνάρτηση, το διαφορικό της είναι τέλειο, δηλ:

$$dG(P,T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

Αντιπαραβάλλοντας τις δύο σχέσεις, προκύπτει: $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ = V.

Τότε για μια στερεά ουσία A ισχύει:

$$\frac{dG}{dP} = V_A \rightarrow dG = V_A \cdot dP \rightarrow \int_{G_A'}^{G_A} dG = V_A \int_{P_o}^{P} dP \rightarrow G_A - G_A' = V_A \cdot (P - P_o)$$

Όμως για μεγάλες πιέσεις P >> P_o = 1atm, P - P_o ≈ P και η προηγούμενη σχέση γίνεται:

$$G_A = G_A' + V_A \cdot P$$

Ομοίως για μία άλλη στερεή ουσία Β που υφίσταται την ίδια μεταβολή, έχουμε:

$$G_B = G_B' + V_B \cdot P$$

Αν αφαιρέσουμε κατά μέλη τις δύο προηγούμενες σχέσεις προκύπτει η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της μετατροπής της ουσίας Α σε Β, δηλ.:

Α→Β

που έγινε σε θερμοκρασία Τ και σε αύξηση της πίεσης από P_o = 1atm σε $P >> P_o$.

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης είναι:

$$\Delta G = G_B - G_A = G_B' - G_A' + P \cdot (V_B - V_A) \rightarrow \Delta G = \Delta G' + P \cdot \Delta V$$

Η μεταβολή ΔG΄ των αρχικών ενεργειών Gibbs των ουσιών Α και Β είναι για συνθήκες (1atm, T), για την οποία ισχύει:

$$\Delta G' = \Delta \mathrm{H}' - \mathrm{T} \cdot \Delta S'$$

Οι μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας είναι πρακτικά ανεξάρτητες με τη θερμοκρασία και μπορούμε να τις αντικαταστήσουμε με τις πρότυπες μεταβολές αυτών (1atm , 25^{o}C), δηλ. ΔΗ΄ = ΔH^o και ΔS΄ = ΔS^o, οπότε ΔG' = $\Delta H^o - T \cdot \Delta S^o$. Τελικά για τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs της αντίδρασης Α → Β ισχύει:

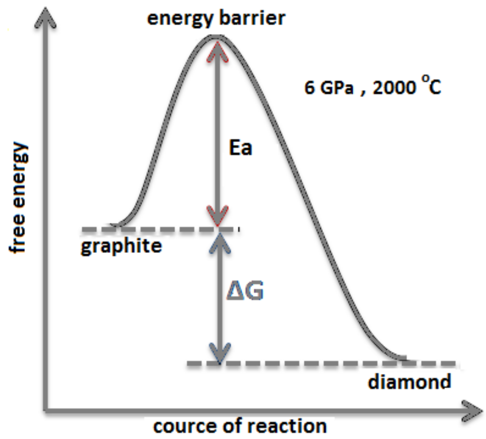
$$\Delta G = \Delta \mathrm{H}^o - T \cdot \Delta S^o + P \cdot \Delta V$$

όπου και αποτελεί το κριτήριο αυθόρμητης αντίδρασης όταν χρησιμοποιούνται μεγάλες πιέσεις.

Ας εξετάσουμε τώρα τη μετατροπή γραφίτη σε διαμάντι με χρήση μεγάλων πιέσεων. Ως παράδειγμα θα πάρουμε τιμές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία παραγωγής συνθετικών διαμαντιών, όπως πίεση 6 GPa (≈60.000 atm) και θερμοκρασία 2000 K (≈1730 ^{o}C). Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της διαδικασίας, σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση και αντικαθιστώντας τις τιμές του πίνακα 4, είναι:

$$\Delta G = 1895J - 2000K \cdot (-3{,}36\frac{J}{K}) + 6 \cdot 10^9 Pa \cdot (-1{,}91 \cdot 10^{-6} m^3) = -2900J \;\; ή \;\; -2{,}9kJ$$

Η μετατροπή λοιπόν μπορεί να συμβεί αυθόρμητα σε αυτές τις συνθήκες, αφού ΔG<0. Άρα σε μεγάλες πιέσεις μπορούμε να δημιουργήσουμε διαμάντι από γραφίτη. Είναι γεγονός ότι η υψηλή θερμοκρασία δεν ευνοεί θερμοδυναμικά τη μετατροπή (ΔS < 0 και ο όρος – Τ · ΔS > 0 της προηγούμενης σχέσης μειώνει περισσότερο την απόλυτη τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας). Ο λόγος λοιπόν που χρησιμοποιείται μεγάλη θερμοκρασία είναι κινητικός, γιατί πρέπει να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης E_a (εικ. 121).

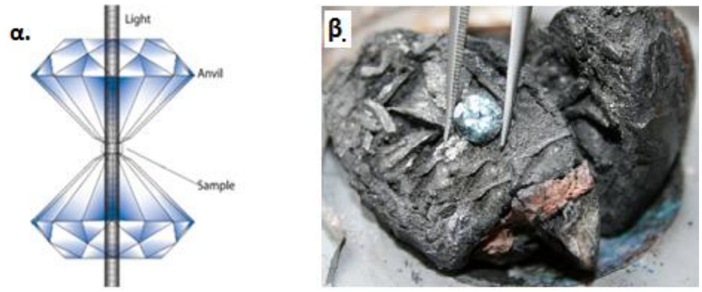


Εικ. 121. Θερμοδυναμικό διάγραμμα ενέργειας Gibbs κατά τη μετατροπή γραφίτη σε διαμάντι σε πίεση 6 GPa και 2000 ^oC.

Εξάλλου η χρήση υψηλών πιέσεων είναι η βασική βιομηχανική μέθοδος παρασκευής συνθετικών διαμαντιών (HPHT, High Pressure, High Temperature). Διάφορες εταιρείες που δραστηριοποιούνται σε αυτόν τον χώρο χρησιμοποιούν τη συγκεκριμένη μέθοδο, όπως η αμερικανική εταιρεία Gemesis που την εφήρμοσε πρώτη δανειζόμενη την τεχνική από Ρώσους ερευνητές. Οι μεγάλες πιέσεις επιτυγχάνονται σε ειδική συσκευή που ονομάζεται DAC (diamond anvil cell), συσκευή που κατασκεύασε ο Αμερικανός φυσικός Bridgman P. το 1905 (Νόμπελ Φυσικής το 1946 για το έργο του στη φυσική των υψηλών πιέσεων). Η συσκευή περιέχει δύο δακτυλιοειδείς διαμαντένιους (για μεγάλη αντοχή) άκμονες (αμόνια), όπου η μία επιφάνειά τους είναι μεγαλύτερη και εφαρμόζεται μηχανικά μικρή δύναμη, ενώ η άλλη επιφάνεια στην οποία μεταφέρεται η ασκούμενη πίεση είναι μικρότερη, ώστε να πολλαπλασιάζει τη δύναμη (πίεση: $P = F / A$) που δέχεται δείγμα μικρού τεμαχίου που τοποθετείται εκεί (εικ. 122-α). Η βελτιωμένη έκδοση της συσκευής επιφέρει τυπικά πιέσεις 100-200 GPa, η δε θέρμανση του δείγματος επιτυγχάνεται με ηλεκτρόδια ή λέιζερ.

Επίσης η ελβετική εταιρεία Algordanza (καθώς και αμερικανικές και σουηδικές εταιρείες), έχει λάβει έγκριση να χρησιμοποιεί τον άνθρακα της στάχτης από την καύση νεκρών (με την έννομη συγκατάθεσή τους όταν βρισκόταν εν ζωή), και χρησιμοποιώντας την προηγούμενη μέθοδο (πίεση 6 GPa και θερμοκρασία 2000 ^oC) παράγει συνθετικό διαμάντι (εικ. 122-β), διαμάντι που οι συγγενείς θα μπορούν να χρησιμοποιούν σαν κόσμημα εις μνήμη των θανόντων, με τιμές που ξεκινούν από

4.000 € περίπου.



Εικ. 122. α) Συσκευή DAC (diamond anvil cell) δημιουργίας μεγάλης πίεσης όπου το δείγμα πρεσάρεται μεταξύ δύο διαμαντένιων ακμόνων, β) συνθετικό διαμάντι που παρασκευάζει η ελβετική εταιρεία Algordanza από τη στάχτη της καύσης νεκρών.

Μπορούν να παρασκευασθούν συνθετικά διαμάντια σε συνθήκες δωματίου ή και σε μικρότερες θερμοκρασίες; Ας δούμε αν θεωρητικά αυτό μπορεί να επιτευχθεί. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της μετατροπής γραφίτη σε διαμάντι: $\Delta G = \Delta H^o - T\cdot\Delta S^o + P\cdot\Delta V$, θα υπολογίσουμε την πίεση που χρειάζεται να επιφέρουμε. Για αυθόρμητη μεταβολή ισχύει ΔG < 0. Άρα για θερμοκρασία 25 ^oC (ή 298K) η πίεση που επιβάλλεται είναι:

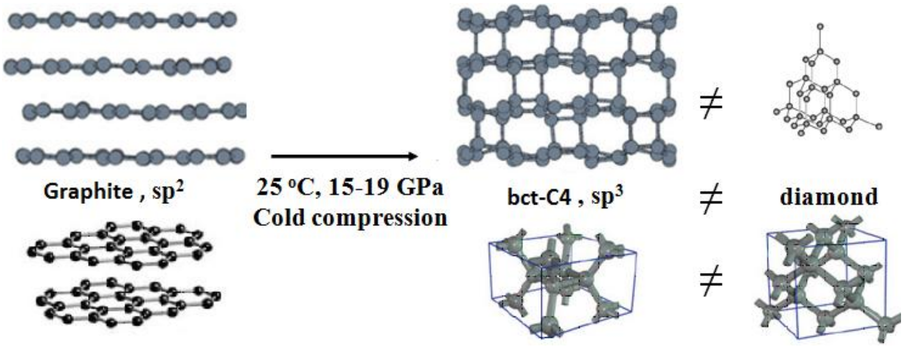
$$\Delta G = 1.895J - 298K\cdot(-3,36\frac{J}{K}) + P\cdot(-1,91\cdot10^{-6}m^3) < 0 \quad \Rightarrow P \; > \; 1,5\cdot10^9\,Pa$$

ενώ για θερμοκρασία στο απόλυτο μηδέν (0 K ή -273 ^oC) έχουμε:

$$\Delta G = 1.895J - 0K\cdot(-3,36\frac{J}{K}) + P\cdot(-1,91\cdot10^{-6}m^3) < 0 \Rightarrow P > \; 1\cdot10^9\,Pa$$

Δηλαδή σε συνθήκες δωματίου θεωρητικά πρέπει να ασκήσουμε πίεση περίπου 15.000 atm (1,5 GPa), ενώ αν κατέβουμε σε μικρότερες θερμοκρασίες, όπως στο απόλυτο μηδέν η πίεση πρέπει να μειωθεί στις 10.000 atm (1 GPa). Παρόλο λοιπόν που η μετατροπή γραφίτη σε διαμάντι ευνοείται θερμοδυναμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, εντούτοις, δε λαμβάνει χώρα λόγω κινητικού κριτηρίου.

Ωστόσο πειράματα έδειξαν ότι με μια διαδικασία που ονομάζεται ψυχρή συμπίεση (cold compression), που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου (25 ^oC) και πιέσεις από 150.000 έως 190.000 atm, μπορεί να παραχθεί μια νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα, που δεν είναι όμως διαμάντι. Διάφορες δομές έχουν προταθεί, με πιθανότερη τοπολογία αυτή που θέλει τα άτομα άνθρακα του γραφίτη της εξαγωνικής δομής και υβριδισμού sp^2, να διατάσσονται σε φυλλόμορφη ενδοκεντρωμένη τετραγωνική δομή με κέντρο 4 ανθράκων (bct-C4) και sp^3 υβριδισμό, διαφορετική όμως από αυτή του διαμαντιού (εικ. 123).



Εικ. 123. Ψυχρή συμπίεση γραφίτη (σε 25 °C και 15-19 GPa). Προκύπτει αλλοτροπική δομή που δεν είναι διαμάντι. Πιθανότερη δομή η ενδοκεντρωμένη τετραγωνική (bct-C4) όπου στο κέντρο της κυψελίδας αντί για 1 υπάρχουν 4 άτομα C.

Εν κατακλείδι, η σύγχρονη τεχνολογία κάνει εφικτή την παραγωγή διαμαντιών από γραφίτη, δίνοντας κοπτικά εργαλεία υψηλής αντοχής και συνθετικούς πολύτιμους λίθους εξαιρετικής ομορφιάς, επιβεβαιώνοντας τα λόγια του εθνικού μας ποιητή Κωστή Παλαμά: «*Κορώνα των επιστημών, θαυματουργή Χημεία, και μέσ' από τα σκύβαλα στολίδια βγάζεις και πετράδια …».*

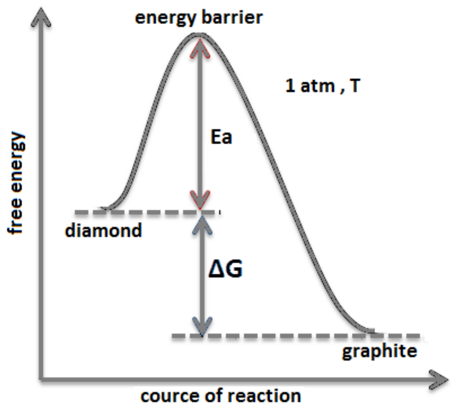
Τέλος, ας εξετάσουμε τη μετατροπή του διαμαντιού σε γραφίτη. Ο μετασχηματισμός περιγράφεται με την επόμενη χημική εξίσωση:

$$C_{\text{διαμάντι}} \rightarrow C_{\text{γραφίτης}}$$

Οι μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας είναι πρακτικά ανεξάρτητες με τη θερμοκρασία, δηλ. $\Delta H = \Delta H^o$ και $\Delta S = \Delta S^o$. Οπότε η μεταβολή της ενθαλπίας, βάσει των τιμών του πίνακα 4, είναι $\Delta H = 0 - 1{,}895 = -1{,}895$ kJ/mol και της εντροπίας $\Delta S = 0{,}00574 - 0{,}00238 = 0{,}00336$ kJ/K·mol. Για διαμάντια που βρίσκονται σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C (298 K), η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -1{,}895 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K}) \cdot (0{,}00336 \text{ kJ/K·mol}) = -2{,}9 \text{ kJ/mol}$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι αρνητική που σημαίνει ότι το διαμάντι σε συνθήκες δωματίου θερμοδυναμικά είναι εφικτό να μετατραπεί αυθόρμητα σε γραφίτη. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας όμως δίνει απάντηση στο αν θερμοδυναμικά μπορεί να εξελιχτεί αυθόρμητα μια διαδικασία, αλλά δεν λαμβάνει υπόψη το κινητικό κριτήριο που είναι η ενέργεια ενεργοποίησης E_a της αντίδρασης (εικ. 124). Άρα ναι μεν θερμοδυναμικά γίνεται αυθόρμητα αυτή η μετατροπή, αλλά χρειάζεται αυξημένη ενεργειακή κινητοποίηση των ατόμων άνθρακα για να προκληθεί σπάσιμο των δεσμών sp^3 της σταθερής δομής του διαμαντιού. Συγκεκριμένα σε συνθήκες δωματίου η μετατροπή θα απαιτούσε λόγω κινητικού κριτηρίου χρονική διάρκεια μερικών δεκάδων έως και εκατοντάδων δισεκατομμυρίων χρόνων για να συμβεί, γι' αυτό και τα διαμάντια σε αυτές τις συνθήκες παραμένουν σαν κοσμήματα αιώνια ('diamonds are forever').



Εικ. 124. Θερμοδυναμικό διάγραμμα ενέργειας Gibbs κατά τη μετατροπή διαμαντιού σε γραφίτη σε πίεση 1 atm.

Αν όμως τα διαμάντια τοποθετηθούν σε αδρανή ατμόσφαιρα θερμοκρασίας 2000 ^oC (2273 K), η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs θα είναι:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -1{,}895 \text{ kJ/mol} - (2273 \text{ K}) \cdot (0{,}00336 \text{ kJ/K·mol}) = -9{,}5 \text{ kJ/mol}$$

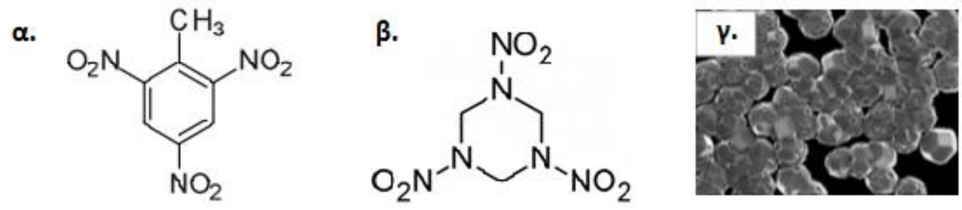
Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε αυτή την περίπτωση τριπλασιάστηκε περίπου, που σημαίνει ότι το διαμάντι θερμοδυναμικά είναι πολύ πιο εύκολο να μετατραπεί αυθόρμητα σε γραφίτη, και σε συνδυασμό μάλιστα με το κινητικό κριτήριο που σε αυτή την αυξημένη θερμοκρασία τηρείται, μια και τα άτομα άνθρακα έχουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια για να μετασχηματίσουν τη διάταξή τους, η μετατροπή πραγματοποιείται εντός ολίγων λεπτών, θέτοντας σε ισχύ το γνωμικό 'άνθρακες ο θησαυρός'.

3.23 Συνθετικά νανοδιαμάντια από έκρηξη

Το 1963 Ρώσοι ερευνητές ανακάλυψαν ότι μέσω μιας έκρηξης που επιφέρει στιγμιαία μεγάλη θερμοκρασία και πίεση, μπορούν να δημιουργηθούν νανοδιαμάντια. Συγκεκριμένα δημιούργησαν διαμάντια μεγέθους από 3 έως 10 nm με χρήση κάποιας εκρηκτικής ύλης που παράγει τον απαιτούμενο άνθρακα και συνάμα τις απαραίτητες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (30 GPa, 1000K). Χρησιμοποιώντας τη σχέση $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V$ της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τις παρούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς και αντικαθιστώντας τα δεδομένα ΔΗ, ΔS και ΔV από τα στοιχεία του πίνακα 4 (§ 3.22), προκύπτει για τη μετατροπή του άνθρακα της εκρηκτικής ύλης σε διαμάντι:

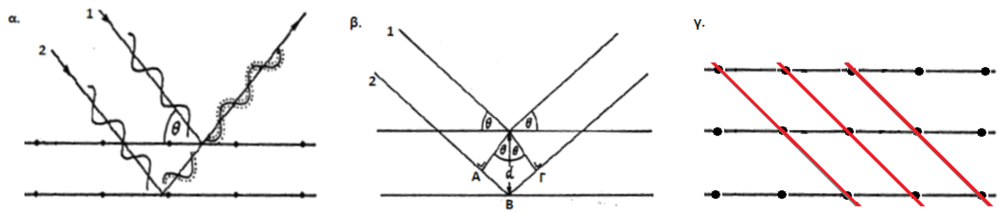
$$\Delta G = 1895J - (1000K) \cdot \left(-3{,}36\frac{J}{K}\right) + 3 \cdot 10^{10}\frac{N}{m^2} \cdot (1{,}91 \cdot 10^{-6}m^3) \approx -52kJ$$

δηλ. $\Delta G < 0$, που σημαίνει ότι η διαδικασία είναι θερμοδυναμικώς επιτρεπτή. Η μέθοδος εφαρμόζεται και σήμερα όπου συνήθως χρησιμοποιείται μείγμα πολύ ισχυρών εκρηκτικών από TNT [$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$: 2,4,6-τρινιτροτολουόλιο] και RDX [$(O_2NNCH_2)_3$: κυκλονίτης ή κυκλο-τριμεθυλενοτρινιτραμίνη] (εικ. 125-α,β), το οποίο εκρήγνυται σε κλειστό μεταλλικό ανοξείδωτο θάλαμο απουσία οξυγόνου, σε ατμόσφαιρα N_2, CO_2 και υγρού ή στερεού H_2O. Μετά την ταχεία ψύξη των προϊόντων συλλέγεται αιθάλη από τον πυθμένα και τα τοιχώματα του θαλάμου, η οποία περιέχει διαμάντια και γραφίτη, όπου ο δεύτερος απομακρύνεται με χρήση ισχυρών οξέων, απομένοντας τα νανοδιαμάντια (εικ. 125-γ). Τα νανοδιαμάντια συγκεντρώνουν μοναδικές οπτικές, θερμικές ή μηχανικές ιδιότητες και είναι μη τοξικά, ιδιότητες που απορρέουν απ' τον συνδυασμό των φυσικών ιδιοτήτων τους με αυτές που εμφανίζουν λόγω των διαστάσεών τους (δομή νανοκλίμακας), και γι' αυτό προβλέπεται να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς της νανοτεχνολογίας, όπως π.χ. στη βιομηχανία αυτοκινήτων (ελαστικά ή λιπαντικά αυτοκινήτων) ή στην ιατρική (μεταφορά φαρμάκων και στοχευμένη σύνδεση με βιολογικά μόρια).



Εικ. 125. α) Εκρηκτικό TNT, β) εκρηκτικό RDX, γ) η έκρηξή τους σε κλειστό δοχείο δημιουργεί νανοδιαμάντια μεγέθους 3-10 nm.

Η μέτρηση του μεγέθους κρυσταλλικών σωματιδίων μικρότερων από 1 μm, όπως των διαμαντιών που παράγονται κατά την προαναφερθείσα έκρηξη, επιτυγχάνεται με χρήση της βασικότερης μεθόδου χαρακτηρισμού της κρυσταλλογραφίας, που είναι η τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (X Ray Diffraction – XRD). Τα άτομα σε έναν κρύσταλλο καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις, διατεταγμένα σε παράλληλα επίπεδα που απέχουν απόσταση d. Όταν παράλληλη δέσμη ακτίνων Χ προσπέσει υπό γωνία θ ως προς τα κρυσταλλικά επίπεδα, θα ανακλαστεί υπό ίδια γωνία και θα κατευθυνθεί προς έναν ανιχνευτή. Κάποιες ακτίνες θα ανακλαστούν στο πρώτο επίπεδο, ενώ άλλες θα εισχωρήσουν βαθύτερα και στη συνέχεια θα υποστούν εκτροπή (εικ. 126-α). Το αποτέλεσμα είναι οι ακτίνες να διανύουν διαφορετικές αποστάσεις μέχρι να φθάσουν στον ανιχνευτή. Αυτό σημαίνει ότι εκεί φθάνουν με διαφορά φάσης και δημιουργούν φαινόμενα περίθλασης, όπως ενισχυτική, αποσβεστική ή ενδιάμεσης έντασης συμβολή. Σύμφωνα με το σχήμα της εικόνας 126-β, μεταξύ δύο ακτίνων που ανακλώνται σε δύο διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα η διαφορά δρόμου είναι Δx = AB + BΓ = 2 · d · sinθ. Για να έχουμε ενισχυτική συμβολή, και άρα αυξημένο σήμα, πρέπει η διαφορά των δρόμων δύο ακτίνων να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματός τους, δηλ. Δx = k · λ όπου κ = 0, 1, 2, 3….

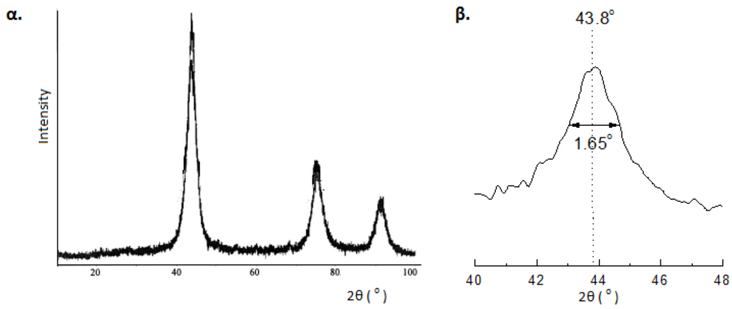


Εικ. 126. α) Δύο ακτίνες Χ ανακλώνται στα παράλληλα επίπεδα ενός υποθετικού κρυστάλλου (οι τελείες παριστάνουν τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος), β) Η ακτίνα 2 διανύει μεγαλύτερη απόσταση από την ακτίνα 1 κατά 2·d·sinϑ, γ) δύο διαφορετικών κατευθύνσεων κρυσταλλικά επίπεδα (μαύρες και κόκκινες γραμμές).

Συνδυάζοντας τις δύο σχέσεις προκύπτει ως προϋπόθεση ενισχυτικής συμβολής ο νόμος του Bragg:

$$k \cdot \lambda = \Delta x \;\rightarrow\; k \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \qquad k = 0, 1, 2, 3 \ldots$$

Ένας τρόπος επίτευξης μέγιστου περίθλασης είναι να διατηρείται σταθερό το μήκος κύματος λ των ακτίνων Χ και να περιστρέφεται μόνο το δείγμα, ώστε να μεταβάλλεται η γωνία πρόσπτωσης θ. Έτσι όταν παίρνουμε κάποιο μέγιστο ισχύει η προηγούμενη σχέση του Bragg απ’ την οποία μπορεί να εξαχθεί η ενδοατομική απόσταση d. Κατά την ακτινοβόληση ο κρύσταλλος περιστρέφεται προς όλες τις διαστάσεις, ώστε σταδιακά όλα τα επίπεδα του κρυστάλλου να δώσουν ανακλάσεις συμβολής και έτσι να καθίστανται μετρήσιμες οι εσωτερικές αποστάσεις των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος (εικ. 126-γ). Το αποτέλεσμα της ανάλυσης των ακτίνων X δίνουν διαγράμματα όπως αυτό της εικόνας 127-α, όπου οι κορυφές αντιστοιχούν στα σήματα συμβολής που υπέστησαν οι ακτίνες X στα διαφορετικά επίπεδα της κρυσταλλικής δομής των νανοδιαμαντιών που δημιουργήθηκαν από την έκρηξη των TNT και RDX.



Εικ. 127. α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν από έκρηξη των εκρηκτικών TNT και RDX, β) η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση (εμφανίζεται σε γωνία 2θ = 43,8°) επιλέγεται για τη μέτρηση του μεγέθους του σωματιδίου.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων ενός δείγματος προσδιορίζεται από τις κορυφές του διαγράμματος της περίθλασης ακτίνων X, με χρήση της εξίσωσης Scherrer:

$$d = \frac{0{,}9 \cdot \lambda}{B_{1/2} \cdot cos\theta}$$

όπου d είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών σε nm, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X, ο σταθερός συντελεστής 0,9 έχει σχέση με το σχήμα των κρυσταλλιτών (για σφαιρικά σωματίδια έχει τιμή 0,9), B είναι το πλάτος της κορυφής στο μισό του ύψους της σε ακτίνια (rad), και θ είναι η γωνία (σε μοίρες) που επιτυγχάνεται η περίθλαση.

Από το διάγραμμα ακτίνων X των νανοδιαμαντιών επιλέγουμε την κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση (εικ. 127-β), ώστε να εξάγουμε τις παραμέτρους που θα χρησιμοποιήσουμε στην εξίσωση Scherrer. Το μήκος κύματος των ακτίνων X ισούται με λ = 0,154 nm [για συσκευή XRD που χρησιμοποιεί ως υλικό ανόδου χαλκό (Cu)], ενώ η γωνία που εντοπίζεται το μέγιστο της ανάκλασης είναι $2\theta = 43{,}8^o \rightarrow \theta = 21{,}9^o$. Το ημιεύρος της κορυφής ισούται με $B_{1/2} = 1{,}65^o$ και σε ακτίνια αντιστοιχεί στην τιμή:

$$B_{1/2} = \frac{1,65^o \cdot \pi\, rad}{180^o} \approx \frac{1,65^o \cdot 3,14\, rad}{180^o} \approx 0,029\, rad$$

Αντικαθιστώντας τα παραπάνω δεδομένα στην εξίσωση Scherrer προκύπτει:

$$d = \frac{0,9 \cdot 0,154 \text{ nm}}{0,029\, rad \cdot \cos{(21,9^o)}} \approx 5\, nm$$

που σημαίνει ότι τα σωματίδια διαμαντιού που παράγονται μέσω έκρηξης έχουν διάμετρο περίπου 5 nm.

3.24 Δημιουργία συνθετικών διαμαντιών χωρίς μεγάλη πίεση

Τεχνητό διαμάντι μπορεί να παραχθεί και σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, χωρίς την απαίτηση υψηλών πιέσεων, με χρήση της μεθόδου της χημικής εναπόθεσης ατμών CVD (chemical vapour deposition) την οποία περιγράψαμε στην παράγραφο 1.3.1. Ανακαλύφθηκε από τον ιδρυτή της αμερικάνικης εταιρείας παρασκευής συνθετικών διαμαντιών Apollo Diamonds, όπου σαν πηγή άνθρακα χρησιμοποιείται κάποιος αέριος υδρογονάνθρακας (συνήθως μεθάνιο), παρουσία υδρογόνου και μέσω υψηλής θερμοκρασίας ο άνθρακας απογυμνώνεται και κρυσταλλώνεται σε διαμάντια μεγέθους 1–2 καρατίων (0,2 – 0,4 g ή 6 – 8 mm). Η μέθοδος CVD βρίσκει εφαρμογή κυρίως στην ανάπτυξη υμενίων που χρησιμοποιούνται στη μικροηλεκτρονική ή για την προστασία βιομηχανικών εργαλείων από φθορά.

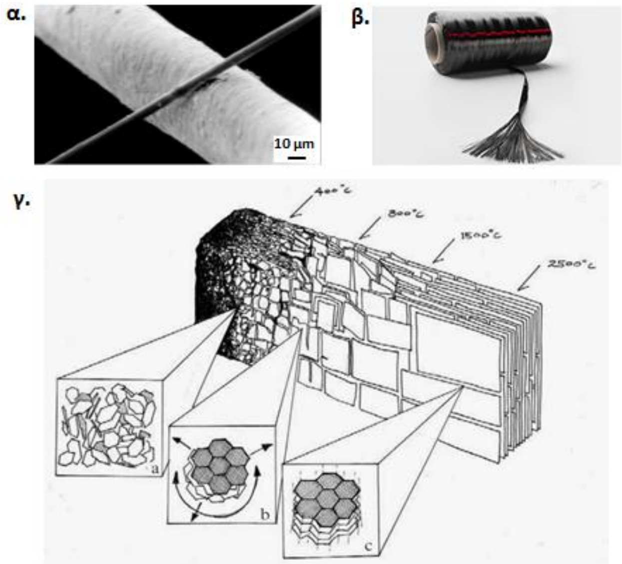
Ας υποθέσουμε ότι η πρόδρομη ουσία που δίνει άτομα άνθρακα για τη δημιουργία διαμαντιών είναι το μεθάνιο (CH_4), και το περιβάλλον της συσκευής βρίσκεται σε θερμοκρασία 1000 ^oC, υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το γενικό σχήμα της μετατροπής του μεθανίου σε διαμάντι παρουσιάζεται στην επόμενη εξίσωση:

$$CH_4 \ \rightarrow C_{\delta\iota\alpha\mu.} + 2\ H_2$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε αυτές τις συνθήκες είναι ΔG = -4,5 kJ < 0, που σημαίνει ότι η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή.

3.25 Ανθρακονήματα

Το ανθρακόνημα είναι υλικό που εμφανίζει ακαμψία και αντοχή ανά μονάδα βάρους σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές του αλουμινίου ή του ατσαλιού. Αποτελείται από ίνες άνθρακα, οι οποίες παρασκευάζονται με συνδυασμό των πολυμερών ενώσεων πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και τεχνητό μετάξι (rayon), σε συνδυασμό με πίσσα. Αυτές οι πολυμερείς αλυσίδες άνθρακα πλέκονται μεταξύ τους και δημιουργούν τις ίνες άνθρακα, όπου για να αποκτήσουν αντοχή αναμειγνύονται με ρητίνες (υγρές ουσίες που όταν πήζουν μετατρέπονται σε σκληρό βερνίκι ή υαλώδες σμάλτο), δίνοντας ως τελικό προϊόν τα ανθρακονήματα (εικ. 128-α,β).

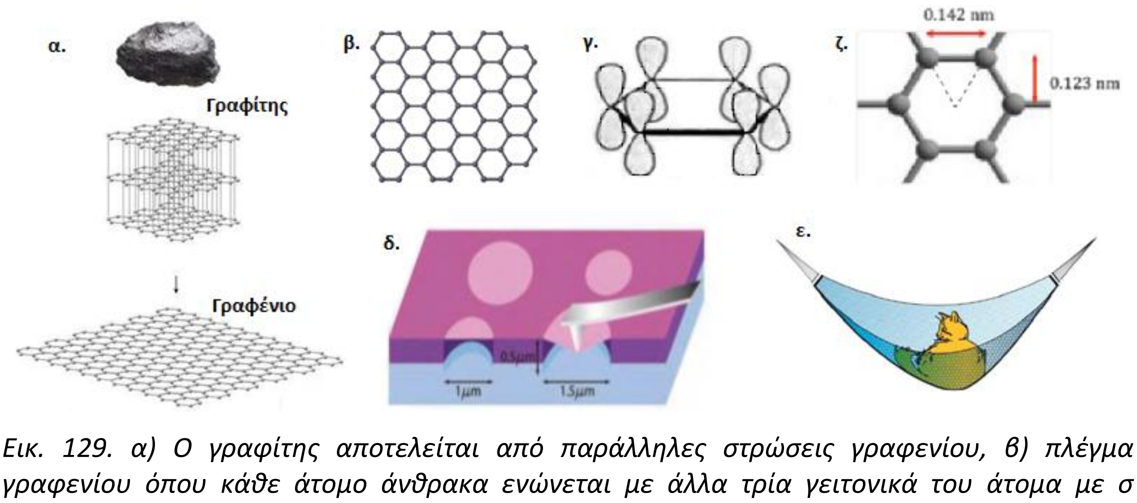


Εικ. 128. α) Ίνα άνθρακα σε σχέση με ανθρώπινη τρίχα, β) ανθρακόνημα σε ρολό, γ) η διαφορετική επεξεργασία δίνει δομή ίνας από άμορφη γραφιτική (αριστερά) έως καθαρά γραφιτική (δεξιά), μεταβάλλοντας και τις ιδιότητες του υλικού.

Η ατομική δομή των ινών άνθρακα προσεγγίζει εκείνη του γραφίτη, αποτελούμενη από φύλλα ατόμων άνθρακα διατεταγμένων σε κανονικά εξάγωνα, με τη διαφορά όμως να έγκειται στον τρόπο με τον οποίο αυτά τα φύλλα αλληλεπικαλύπτονται. Ο γραφίτης είναι ένα κρυσταλλικό υλικό στο οποίο τα φύλλα στοιβάζονται παράλληλα μεταξύ τους, ενώ στις ίνες άνθρακα υπάρχουν μικρές ταινίες τύπου γραφίτη (υπάρχουν και άτομα αζώτου στη μοριακή συστοιχία που προέρχονται από το ακρυλονιτρίλιο, αφού ο καθαρισμός όλων των ετεροατόμων από το ανθρακικό υλικό είναι αδύνατον να πραγματοποιηθεί) οι οποίες κάμπτονται, διπλώνουν και αλληλοσυνδέονται μεταξύ τους, δημιουργώντας έτσι ένα άμορφο υλικό με εξαιρετική αντοχή. Ανάλογα με το πρόδρομο πολυμερές που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους και τη θερμική επεξεργασία αυτού, η δομή διαφοροποιείται από ταινίες γραφίτη άμορφα διπλωμένες, σε στροβιλοστρωματικές έως καθαρά γραφιτικές, μεταλλάσσοντας έτσι και τις ιδιότητες των ανθρακονημάτων (εικ. 128-γ).

Έτσι τα ανθρακονήματα εμφανίζουν υψηλή αντοχή σε θραύση (πίεση μέχρι 500 kgf/mm^2), υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής (1.000 W/m·K) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (10^4 – 10^5 S/m), μικρή πυκνότητα (1,75 – 2 g ·cm^{-3}) και αντοχή στα χημικά, χαρακτηριστικά τα οποία αξιοποιούνται κυρίως για αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων διαφόρων υλικών που βρίσκουν χρήση στην αεροδιαστημική, αυτοκινητοβιομηχανία και άλλες βιομηχανίες (ρακέτες τένις, ποδήλατα κ.λπ.). Προς το παρόν το μειονέκτημά τους είναι το αυξημένο κόστος κατασκευής, αλλά οι διαρκείς πρόοδοι στον τομέα των συνθετικών υλικών λογικά θα επιφέρει πτώση των τιμών και ευρεία παραγωγή του υλικού.

Εφόσον τα ανθρακονήματα αποτελούνται από φύλλα γραφίτη, και αυτός δομείται από παράλληλα στρώματα γραφενίου (εικ. 129-α), οι μηχανικές ιδιότητες των ανθρακικών ινών μπορούν να εξηγηθούν εν μέρει με τις αντίστοιχες ιδιότητες του γραφενίου. Το γραφένιο είναι δισδιάστατη δομή ατομικού πάχους, που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατασσόμενα σε εξαγωνικούς βενζολικούς δακτυλίους. Κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει τρεις ισχυρούς σ ομοιοπολικούς δεσμούς με τα γειτονικά του άτομα πάνω στο επίπεδο του γραφενίου (εικ. 129-β), και έναν π ασθενή δεσμό εκτός επιπέδου (εικ. 129-γ), και γι’ αυτό εμφανίζει μεγάλη μηχανική αντοχή.



Εικ. 129. α) Ο γραφίτης αποτελείται από παράλληλες στρώσεις γραφενίου, β) πλέγμα γραφενίου όπου κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με άλλα τρία γειτονικά του άτομα με σ δεσμούς, γ) κυψελίδα γραφενίου όπου φαίνονται τα ανυβριδοποίητα p ατομικά τροχιακά τα οποία παράλληλα επικαλυπτόμενα δίνουν π δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα, δ) σχηματική απεικόνιση μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων γραφενίου με χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, ε) γραφένιο εμβαδού 1 m^2 μπορεί να σηκώσει 4 Kg (το βάρος μιας γάτας), ζ) γεωμετρικά χαρακτηριστικά εξαγωνικής κυψελίδας γραφενίου.

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy - AFM), μέσω της μέτρησης δύναμης - μετατόπισης που υφίσταται γραφένιο τοποθετημένο πάνω σε κοιλότητες (εικ. 129-δ), έδειξε για το γραφένιο πολύ μεγάλη αντοχή στη θραύση με τιμή περίπου 40 N / m^2. Αυτό σημαίνει ότι ένα φύλλο γραφενίου εμβαδού 1 m^2 μπορεί να σηκώσει μάζα 4 Kg, δηλ. το βάρος μιας γάτας (εικ. 129-ε).

Η εξαγωνική κυψελίδα του γραφενίου περιέχει εξ' ολοκλήρου 2 άτομα άνθρακα, αφού σε αυτή διεισδύει μόνο το 1/3 από το κάθε ένα από τα 6 άτομα που βρίσκονται στις έξι κορυφές του δακτυλίου ($6 \cdot \frac{1}{3} = 2\ \acute{\alpha}\tau o\mu\alpha\ C$) (εικ. 129-ζ). Εφόσον η εξαγωνική κυψελίδα αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα, με χρήση του αριθμού Avogadro N_A = 6,023 · 10^{23} άτομα/mol και της σχετικής ατομικής μάζας του ατόμου του άνθρακα $A_{r_C} = 12\ g/mol$, προκύπτει για τη μάζα της η τιμή:

$$m = 2 \cdot m_C = 2 \cdot \frac{A_r}{N_A} = 2\,\frac{\acute{\alpha}\tau o\mu\alpha}{\kappa\upsilon\psi\varepsilon\lambda\acute{\iota}\delta\alpha} \cdot \frac{12\,\frac{g}{mol}}{6{,}023 \cdot 10^{23}\,\frac{\acute{\alpha}\tau o\mu\alpha}{mol}} \approx 4 \cdot 10^{-23}\,\frac{g}{\kappa\upsilon\psi\varepsilon\lambda\acute{\iota}\delta\alpha}$$

δηλ. 4 · 10^{-20} mg / κυψελίδα. Η κυψελίδα του γραφενίου αποτελείται από 6 ισόπλευρα τρίγωνα βάσης 0,142 nm και ύψους 0,123 nm (εικ. 129-ζ), οπότε το εμβαδό της Α ισούται με:

$$A = 6 \cdot \frac{0{,}142\,nm \cdot 0{,}123\,nm}{2} \approx 0{,}052\,nm^2 \quad \text{ή} \quad 5{,}2 \cdot 10^{-20}\,m^2$$

Η πυκνότητα της εξαγωνικής κυψελίδας, και άρα και του γραφενίου, είναι:

$$d = \frac{m}{A} = \frac{4 \cdot 10^{-20}\,mg}{5{,}2 \cdot 10^{-20}\,m^2} \approx 0{,}77\,\frac{mg}{m^2}$$

Δηλαδή γραφένιο εμβαδού 1 m^2 ζυγίζει 0,77 mg και μπορεί να συγκρατήσει τη μάζα μιας γάτας 4 Kg. Ο λόγος των δύο μαζών ισούται με:

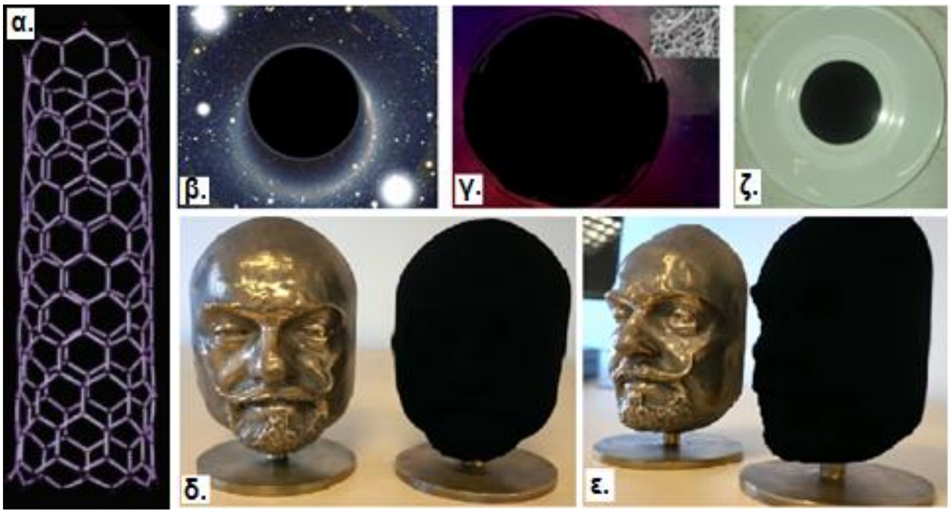
$$\frac{m_{\gamma\acute{\alpha}\tau\alpha\varsigma}}{m_{\gamma\rho\alpha\varphi\varepsilon\nu\acute{\iota}o\upsilon}} = \frac{4 \cdot 10^3 g}{0{,}77 \cdot 10^{-3} g} \approx 5 \cdot 10^6$$

Άρα το γραφένιο μπορεί να σηκώσει βάρος 5.000.000 φορές μεγαλύτερο από το δικό του, εμφανίζοντας πολύ μεγάλη μηχανική αντοχή. Και εφόσον οι ανθρακικές ίνες περιέχουν στρώσεις γραφενίου, σε συνδυασμό με τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους, εμφανίζουν αυξημένη ακαμψία και αντοχή στη θραύση μεγαλύτερη από του αλουμινίου και του ατσαλιού, προσδίδοντας στο υλικό άριστες μηχανικές ιδιότητες.

3.26 Άνθρακας, η πιο μαύρη ουσία

Το τέλειο μαύρο χρώμα στο σύμπαν εμφανίζεται σε μια μαύρη τρύπα, δηλ. σε σημεία του χωροχρόνου όπου οι βαρυτικές δυνάμεις είναι τόσο ισχυρές, ώστε δε μπορεί να διαφύγει ούτε η ύλη ούτε η ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να μην ανακλά, αλλά να απορροφά το 100 % του φωτός (εικ. 130-β).

Το υλικό που προσεγγίζει τη μηδενική ανακλαστικότητα της μαύρης τρύπας προέρχεται απ' τον άνθρακα, και συγκεκριμένα είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τεχνητή αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Lijima S. και αποτελούνται από μονά φύλλα γραφενίου τυλιγμένα σε κυλινδρική μορφή, διαμέτρου μικρότερης από 1nm και μήκους μερικών μm (εικ. 130-α). Η χρήση υλικών που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα δίνει εξαιρετικές τιμές απορρόφησης του φωτός. Χρώματα που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα σε δικτυωτό πλέγμα, σε δομές πάχους μερικών δεκάτων του χιλιοστού, εμφάνισαν απορρόφηση 99,95 % του φωτός (εικ. 130-γ). Το 2014 η Βρετανική εταιρεία νανοτεχνολογίας Surrey NanoSystems δημιούργησε το πιο μαύρο υλικό, το Vantablack, όπου απορροφά το 99,965 % του φωτός, προσεγγίζοντας την αντίστοιχη οπτική ιδιότητα μιας μαύρης τρύπας. Το Vantablack παρασκευάζεται με μια τροποποιημένη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) σε 400 ^{o}C, και αποτελείται από συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα κάθετα προσανατολισμένων σε πυκνή διάταξη. Είναι δε τόσο μαύρο που τα φασματόμετρα δεν το ανιχνεύουν.



Εικ. 130. α) Νανοσωλήνας άνθρακα, β) μαύρη τρύπα που απορροφά το 100 % του φωτός, γ) υλικό νανοσωλήνων άνθρακα σε δικτυωτό πλέγμα που απορροφά το 99,95 %, δ,ε) δύο γλυπτά προσώπου όπου το ένα έχει καλυφθεί με Vantablack με αποτέλεσμα να απορροφά το 99,965 %, ζ) εναπόθεση φούμο σε πιατάκι το οποίο απορροφά το 95 %.

Στις εικόνες 130-δ,ε παρουσιάζονται τα πρόσωπα δύο πανομοιότυπων μεταλλικών γλυπτών, όπου το ένα έχει καλυφθεί με το υλικό vantablack. Στο καλυμμένο με vantablack προσωπείο δεν ανακλάται το φως, με αποτέλεσμα να μη διακρίνονται τα χαρακτηριστικά του προσώπου, αλλά να εμφανίζεται σαν μια μαύρη επίπεδη επιφάνεια χωρίς καμπύλες και εσοχές. Όταν η κάμερα τοποθετηθεί στο πλάι διαγράφεται μόνο το διάγραμμα του προφίλ του προσώπου, χωρίς να εμφανίζεται κάποια άλλη λεπτομέρεια από το εσωτερικό του γλυπτού.
Το Vantablack σαν υλικό έχει πολλές πιθανές εφαρμογές όπως, για χρήση σε τηλεσκόπια για την παρεμπόδιση της παράπλευρης ακτινοβολίας, για την αύξηση της απορρόφησης ακτινοβολίας σε επίγεια ή διαστημικά όργανα, για την αύξηση απορρόφησης της θερμικής ακτινοβολίας σε φωτοκυψέλες κ.λπ.

Το φούμο (καπνιά) εμφανίζει απορροφητικότητα 95 % και έτσι η ατελής καύση του άνθρακα μας παρέχει ένα φθηνό υλικό με πολύ μικρό βαθμό ανακλαστικότητας. Δεν είναι τυχαίο που οι στρατιώτες, κατά τη διάρκεια μιας αποστολής που πρέπει να κινηθούν αθέατοι, καλύπτουν τα γυμνά μέρη του σώματός τους και τα όπλα τους με φούμο, εύκολα παραγόμενο ανά πάσα στιγμή π.χ. από ένα καμένο ξύλο, ώστε να μειώσουν τις ανακλάσεις του φωτός που θα πρόδιδαν τη θέση τους. Στην εικόνα 130-ζ διακρίνεται η χρωματική αντίθεση του μαύρου χρώματος της καπνιάς, που εναποτέθηκε στο κέντρο ενός πορσελάνινου πιάτου, με το άσπρο χρώμα της πορσελάνης.

3.27 Βιοαποικοδόμηση αμιγών δομών άνθρακα

Ως βιοαποικοδόμηση θεωρείται η διάσπαση και μετατροπή της νεκρής οργανικής ύλης σε ανόργανα συστατικά, διαδικασία που συντελείται από μικροοργανισμούς (βακτήρια και μύκητες) που έχουν ως στόχο την πρόσληψη της τροφής τους. Η βιοδιάσπαση στη φύση κρίνεται αναγκαία, αφού πολλές ανόργανες ουσίες (του άνθρακα, του θείου, του φωσφόρου κ.λπ.) που προέρχονται από την αποικοδόμηση των νεκρών οργανισμών, επαναπροσλαμβάνονται από τους παραγωγούς του συστήματος (φυτά), και έτσι εξασφαλίζεται η κυκλική ροή της ύλης μέσα στο οικοσύστημα.

Από τα μέσα του προηγούμενου αιώνα κατέστη αναγκαία η μείωση και ο έλεγχος της ρύπανσης που επέφερε στο περιβάλλον η σύγχρονη διάρθρωση της οικονομίας, που ο βασικός της στόχος είναι ο αυξημένος ρυθμός παραγωγής προϊόντων και υπηρεσιών και η συνεχής κατανάλωση. Πολλά από τα προϊόντα, κυρίως του πετρελαίου (ορυκτέλαια, καύσιμα, πλαστικά, απορρυπαντικά κ.λπ.), αλλά και άλλα νεότευκτα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας (φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα κ.λπ.), όταν απορρίπτονται στη φύση είναι πιθανόν να επιφέρουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις για μακρά χρονικά διαστήματα, αφού συνήθως εμφανίζουν μικρούς ρυθμούς διάσπασης. Ενδεικτικά θα αναφέρουμε ότι για να διαλυθεί στη θάλασσα μια πλαστική σακούλα πρέπει να περάσουν 10 έως 20 χρόνια, ένα πλαστικό ποτήρι 50 χρόνια, και ένα πλαστικό μπουκάλι 450 χρόνια. Ως εκ τούτου, διάφορες μέθοδοι αναπτύχθηκαν και προτάθηκαν για την αποδόμηση των οργανικών ρύπων, και μάλιστα, κάποιες από αυτές βασίστηκαν στη βιοαποικοδόμηση, όπως η χρήση μυκήτων σε εργοστάσια βιολογικού καθαρισμού ή θαλάσσιες πετρελαιοκηλίδες.

Ειδικότερα η διαλυτοποίηση του άνθρακα είναι εφικτή με χημικό τρόπο, π.χ. με χρήση πυκνών οξέων, όπως HNO_3 και H_2SO_4, επιτυγχάνοντας άμεσα τη μετατροπή του άνθρακα σε CO_2, όπως παρουσιάζεται στις επόμενες χημικές εξισώσεις:

$$C + 4\,HNO_3 \rightarrow CO_2 + 4\,NO_2 + 2\,H_2O$$

$$C + 2\,H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

Ωστόσο λόγω χρησιμοποίησης ισχυρών διαβρωτικών και τοξικών οξέων, η χημική μέθοδος δε θεωρείται φιλική για το περιβάλλον.

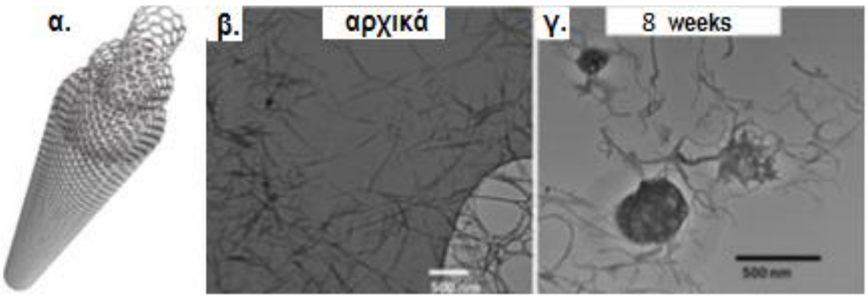
Επιπλέον ο άνθρακας θα μπορούσε να διαλυτοποιηθεί μέσω της καύσης του σύμφωνα με την αντίδραση:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

αλλά η μέθοδος είναι ενεργοβόρος διότι προϋποθέτει τη χρήση κλιβάνων που θα λειτουργούν σε θερμοκρασίες άνω των 800 ^{o}C.

Γι' αυτούς τους λόγους η σύγχρονη έρευνα έχει στραφεί προς την ανακάλυψη τεχνικών διάσπασης συμβατών με το περιβάλλον, όπως η βιοαποκοδόμηση. Σύγχρονη σχετική έρευνα (Zhang L. et al. - 2013) ανέδειξε την ικανότητα ορισμένων βακτηρίων στη διάσπαση πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (ομοαξονικών κυλινδρικών φύλλων γραφίτη - MWNTs) (εικ. 131-α). Οι νανοσωλήνες άνθρακα, που μελετήθηκαν, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (chemical vapour deposition – CVD), όπου για τη σύνθεσή τους εκτός από άτομα άνθρακα ^{12}C χρησιμοποιήθηκαν και ραδιενεργά άτομα ^{14}C σε ποσοστό 0,002 % w/w. Τα άτομα ^{14}C διαδραμάτισαν ρόλο ιχνηθέτη, όπου μέσω της μέτρησης της ραδιενέργειας που εξέπεμπαν, μετρήθηκε ο ρυθμός αποικοδόμησης των αρχικών δειγμάτων νανοσωλήνων από τα βακτήρια, καθώς και τα προϊόντα που παρήχθησαν. Στη συνέχεια οι νανοσωλήνες άνθρακα επεξεργάστηκαν με οξύ (μείγμα H_2SO_4 και HNO_3 σε αναλογία 3 : 1), ώστε να απομακρυνθούν μεταλλικές προσμίξεις και ταυτόχρονα να δημιουργηθούν ή να αυξηθούν οι ατέλειες στο πλέγμα τους (μετατροπή του υβριδισμού sp^2 των ανθράκων του φύλλου γραφίτη σε sp^3), επιφέροντας οξείδωση στα σημεία αυτά μέσω της ομοιοπολικής πρόσδεσης οξυγόνου ή καρβοξυλομάδων (-COOH), ώστε να βελτιωθεί η διαλυτότητα των νανοσωλήνων σε υδατικά μέσα, και ταυτόχρονα αυτά τα σημεία να καταστούν εστίες έναρξης της αποδόμησης του υλικού. Στη συνέχεια οι νανοσωλήνες άνθρακα διασκορπίστηκαν σε ειδική καλλιέργεια που περιείχε θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για μικροβιακή ανάπτυξη (γλυκόζη, πρωτεΐνη τρυπτόνη, φυτικές ίνες άγαρ). Το δείγμα βρισκόταν σε σταθερή θερμοκρασία (39 ^oC) και μελετήθηκε για 7 ημέρες. Στο διάστημα αυτό διαπιστώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης συγκεκριμένων βακτηρίων (burkholderia kururiensis, delftia acidovorans, και maltophilia steno-trophomonas) και ταυτόχρονα ανιχνεύτηκαν ενδιάμεσα προϊόντα αποικοδόμησης (όπως 1-ναφθόλη $C_{10}H_8O$, 1-ναφθοϊκό οξύ $C_{11}H_8O_2$, 3-υδροξυ-πεντανοϊκό οξύ $C_5H_{10}O_3$) και τελικά αέριο CO_2. Το αποτέλεσμα ήταν η επίτευξη αποικοδόμησης του 2,0 % έως 6,8% των νανοσωλήνων άνθρακα από τα βακτήρια. Η επανάληψη του πειράματος με χρήση νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς εξωτερική τροφοδότηση με θρεπτικά συστατικά, ακόμη και μετά από 2 μήνες επώασης, δεν παρουσίασε ίχνος CO_2, που σήμαινε ότι η διαδικασία δε μπορούσε να επιτευχθεί με μοναδική πηγή άνθρακα μόνο τους νανοσωλήνες. Η μέθοδος χρήζει περαιτέρω βελτίωσης, ώστε να μπορεί να τελεστεί σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς να χρειάζεται επεξεργασία με οξύ ή ανάγκη πρόσθετης πηγής άνθρακα για τα μικρόβια, και έτσι η βιοαποικοδόμηση να μη προχωράει μέσω συν-μεταβολισμού, αλλά να στηρίζεται αποκλειστικά σε μικρόβια που τρέφονται μόνο με καθαρό άνθρακα.

Αντίστοιχα αποτελέσματα επέφερε και παλαιότερη έρευνα (Allen B. et al. - 2008), όπου χρησιμοποιήθηκε το φυσικό ένζυμο υπεροξειδάση αγριοραπανίδας (horse radish peroxidase - HRP) για τη βιοαποικοδόμηση νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες καθαρίστηκαν με οξειδωτική διαδικασία μέσω μείγματος $H_2SO_4 - H_2O_2$ και στη συνέχεια αφέθηκαν σε υδάτινο περιβάλλον θερμοκρασίας 4 ^oC, όπου τροφοδοτούνταν τακτικά με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Μετά από επώαση 8 εβδομάδων η μορφολογία των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσίασε σημαντική αλλαγή έχοντας μειωθεί περίπου στο 50 % (εικ. 131-β,γ). Σε αυτή την περίπτωση, σε σχέση με την έρευνα της προηγούμενης παραγράφου, χρησιμοποιήθηκε μικροοργανισμός που τράφηκε αποκλειστικά από τον άνθρακα που περιείχαν οι νανοσωλήνες, χωρίς να γίνει προσθήκη δευτερευουσών θρεπτικών ουσιών, με τη διαφορά ότι χρειαζόταν συχνή υποβοήθηση με ισχυρό οξειδωτικό (H_2O_2).



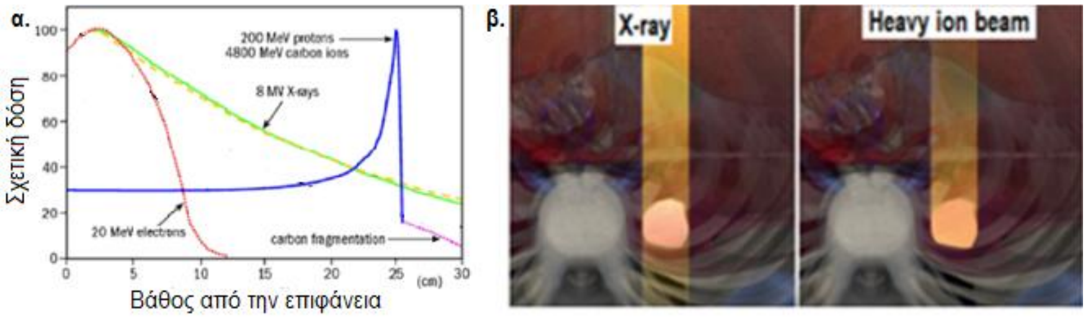
Εικ. 131. α) Πολυτοιχωματικός νανοσωλήνας άνθρακα (multi-walled carbon nanotube - MWNT) που αποτελείται από ομοαξονικά κυλινδρικά φύλλα γραφίτη, β-γ) παρακολούθηση βιοαποικοδόμησης νανοσωλήνων άνθρακα (σε περιβάλλον H_2O_2) με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM, όπου παρατηρείται σημαντική αλλαγή της μορφολογίας τους καθώς και μείωση της συγκέντρωσής τους μετά από 8 εβδομάδες επώασης των μικροβίων.

Εντυπωσιακή είναι και η μέθοδος που ανέπτυξε η Αμερικανική εταιρεία ARCTECH (δραστηριοποιείται στην εξεύρεση αποδοτικών λύσεων στους τομείς της γεωργίας, της ενέργειας και του περιβάλλοντος), όπου χρησιμοποιώντας μικρόβια (προερχόμενα από τερμίτες) που ετράφησαν με γαιάνθρακες, παρασκεύασε φυσικό αέριο (MicGAS). Το μείγμα γαιανθράκων – μικροβίων εμπλουτίστηκε με θρεπτικές ουσίες και μετά από αναερόβιες διαδικασίες που επιτέλεσαν τα μικρόβια, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επήλθε αεριοποίηση του άνθρακα παράγοντας φυσικό αέριο (μεθάνιο 60 – 80% και διοξείδιο του άνθρακα). Στη συνέχεια, με χρήση κλασικών μεθόδων το φυσικό αέριο μετατράπηκε σε υδραέριο (CO και H_2) και αυτό με τη σειρά του, με τη μέθοδο Fisher-Tropsch, σε βιοαιθανόλη. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι, ενώ οι συνηθισμένες μέθοδοι αεριοποίησης του άνθρακα δίνουν αρκετά απόβλητα, η τεχνική της ARCTECH δίνει σαν υπόλειμμα μόνο χουμικά οξέα (μείγμα οξέων που στη φύση είναι κύρια οργανικά συστατικά του εδάφους), τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν ως ενισχυτικά λιπασμάτων.

3.28 Ακτινοθεραπείες με ιόντα άνθρακα

Μία απ’ τις μεθόδους που εφαρμόζεται για τη θεραπεία του καρκίνου είναι η ακτινοθεραπεία, όπου καρκινικά κύτταρα εκτίθενται σε υψηλής ενέργειας ακτινοβολία ακτίνων Χ, ακτίνων γ ή ακτινοβολία σωματιδίων, για να υποστεί βλάβη το γενετικό τους υλικό μέσω του ιονισμού που προκαλεί η ακτινοβολία και έτσι να καταστραφούν. Η ακτινοβολία σωματιδίων περιλαμβάνει ελαφρά σωματίδια όπως σωματίδια α (πυρήνες ηλίου), σωματίδια β (ηλεκτρόνια ή ποζιτρόνια), πρωτόνια, νετρόνια κ.λπ., καθώς και βαρείς πυρήνες, όπως βορίου ή άνθρακα.
Η σωματιδιακή ακτινοβολία πλεονεκτεί έναντι των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών Χ και γ, γιατί, κατά πρώτον, οι όγκοι μπορούν να στοχοποιηθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια χωρίς να καταστραφούν παρακείμενα υγιή κύτταρα, και κατά δεύτερον, στα σωματίδια δίνεται η κατάλληλη αρχική ενέργεια που καθορίζει το βάθος διείσδυσης, ώστε στο τέλος της διαδρομής τους που είναι και ο ιστός-στόχος να εναποθέσουν την περισσότερη ενέργεια. Στην εικόνα 132-α φαίνεται το διάγραμμα του ποσοστού της εναποτιθέμενης ενέργειας των ακτινοβολιών σε σχέση με το βάθος διείσδυσης (καμπύλη Bragg). Παρατηρούμε ότι οι σκληρές ακτίνες Χ (8 MeV) είναι πιο διεισδυτικές από τα φορτισμένα σωματίδια, αφού μπορούν να διαπεράσουν το ανθρώπινο σώμα, αλλά εξασθενούν γρήγορα κατά την διαδρομή τους στον οργανισμό, ενώ τα ηλεκτρόνια μεγάλης ενέργειας (20 MeV) χάνουν γρήγορα την ορμή τους μέσα σε διαδρομή 10 cm, γι’ αυτό και χρησιμοποιούνται για καρκίνους που βρίσκονται σε μικρό εστιακό βάθος. Τα βαρύτερα φορτισμένα σωματίδια, επίσης πολύ μεγάλης ενέργειας (200 MeV/u), πρωτόνια και άνθρακες, εισέρχονται περίπου μέχρι βάθους 20 cm, έχοντας απολέσει μόνο το 30% της ενέργειάς τους, και ξαφνικά, στα 25 cm σταματούν μεταβιβάζοντας την υπόλοιπη ενέργεια στα μόρια της περιοχής.

Στην εικόνα 132-β παριστάνεται ακτινοβόληση καρκινικού όγκου στο εσωτερικό ανθρώπινου σώματος, όπου οι ακτίνες Χ συνεχίζουν την πορεία τους πίσω από το στόχο επηρεάζοντας και άλλα υγιή κύτταρα, ενώ τα φορτισμένα σωματίδια φθάνουν στον καρκινικό όγκο, και προσκρούοντας με σημαντικό ποσοστό της αρχικής τους ενέργειας, σταματούν εκεί.



Εικ. 132. α) Καμπύλη Bragg όπου φαίνεται ότι τα φορτισμένα σωματίδια (πρωτόνιο, άνθρακας) εναποθέτουν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους στο τέλος της διαδρομής, β) στόχευση εσωτερικού καρκινικού όγκου όπου η ακτινοβολία Χ συνεχίζει και πίσω από τον όγκο, ενώ η δέσμη ιόντων φθάνει ακριβώς στον στόχο εναποθέτοντας εκεί την ενέργειά τους.

Το κόστος επιτάχυνσής των ιόντων είναι υψηλό, μια και η αρχική ενέργεια που πρέπει να αποκτήσουν είναι συνήθως πολύ μεγάλη (μεγαλύτερη από 200 MeV/u). Αυτές οι ενέργειες για να επιτευχθούν χρειάζονται ειδικές διατάξεις, τα σύγχροτρα. Το σύγχροτρο είναι επιταχυντική διάταξη που μπορεί να προσδώσει στα σωματίδια ενέργειες τάξεως MeV έως και GeV. Τα σωματίδια κινούνται μέσα σε αερόκενο δακτυλιοειδή θάλαμο και επιταχύνονται κάθε φορά που περνάνε από ηλεκτρικό πεδίο που βρίσκεται σε κάποιο σημείο της διαδρομής. Η καμπυλότητα της κίνησης, ώστε τα σωματίδια να μη προσκρούουν στα τοιχώματα του θαλάμου, εξασφαλίζεται από μαγνητικά πεδία που βρίσκονται σε όλο το μήκος της διαδρομής, τα οποία δημιουργούν την απαραίτητη κεντρομόλο δύναμη (δύναμη Lorentz). Τα ιόντα εισάγονται στο θάλαμο, και αφού περιστραφούν τόσες φορές όσες χρειάζεται για να φθάσουν στην επιθυμητή κινητική ενέργεια, εξέρχονται από τη συσκευή με κατεύθυνση προς τον καρκινικό στόχο.

Επειδή το κόστος παραγωγής των ελαφριών σωματιδίων είναι υψηλό, οι νεότερες θεραπείες τείνουν να χρησιμοποιούν βαρέα ιόντα, κυρίως αυτά του άνθρακα, τα οποία παράγονται σχετικά εύκολα με μικρό κόστος, έχουν μεγαλύτερη σχετική βιολογική δραστικότητα από τους ελαφρείς πυρήνες (π.χ. πρωτόνια), μειωμένη σκέδαση δέσμης έναντι αυτών, και θεωρούνται πιο αποτελεσματικά για την καταπολέμηση προχωρημένων καρκίνων ή όγκων μεγάλου βάθους, ιδίως του πνεύμονος και του ήπατος (μελέτες επ’ αυτού γίνονται και στις ιατρικές μηχανές πρωτονίων και βαρέων ιόντων στο CERN της Γενεύης).

Για τη δημιουργία φορτισμένων σωματιδίων άνθρακα χρησιμοποιείται συνήθως γραφίτης, ο οποίος τοποθετείται σε θάλαμο κενού. Δέσμη λέιζερ υψηλής ενέργειας προσπίπτει στον γραφίτη, δημιουργώντας πλάσμα ατόμων άνθρακα που διαφεύγουν ιονισμένα από το πλέγμα του κρυστάλλου. Μία άλλη μέθοδος χρησιμοποιεί μεθάνιο το οποίο βομβαρδίζεται από ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια, επιταχυνόμενα από ηλεκτρικό πεδίο, ώστε να παραχθούν ιόντα άνθρακα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων άνθρακα που δημιουργούνται είναι ιόντα C^{6+} που προήλθαν από την πλήρη απογύμνωση του πυρήνα άνθρακα από τα ηλεκτρόνιά του, και ιόντα C^{4+} που έχασαν τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, ενώ σε μικρότερο βαθμό υπάρχουν και τα υπόλοιπα θετικά ιόντα του άνθρακα C^{x+} (x = 5, 3, 2, 1). Στη συνέχεια, ανάλογα με το εστιακό βάθος του καρκίνου και τη μορφολογία των έμπροσθεν ιστών του, καθορίζεται η ενέργεια που πρέπει να αποκτήσουν τα ιόντα, και επιταχυνόμενα σε σύγχροτρα δημιουργείται ισχυρή δέσμη φορτισμένων σωματιδίων άνθρακα με ενέργειες που μπορούν να φθάσουν, ανάλογα με το σύγχροτρο, σε μέγιστες τιμές 400 MeV/u (CNAO - Centro Nazionale di Adroterapia Oncologica - Pavia, Italy) έως 800 MeV/u (HIMAC - Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba, Japan).

Οι συνηθέστερες τιμές ενέργειας που χρησιμοποιούνται είναι 200 – 300 MeV/u. Ας υποθέσουμε ότι τα σωματίδια της δέσμης έχουν ενέργεια ανά μονάδα ατομικής μάζας 200 MeV/u και εφόσον το άτομο του άνθρακα έχει ατομική μάζα m_C = 12u, σε κάθε ιόν άνθρακα αναλογεί ενέργεια E = 200 MeV/u · 12u/ιόν = 2400 MeV/ιόν. Η ατομική μονάδα μάζας ισούται με u = 1,66 · 10^{-27} Kg και το 1eV ισούται με 1,6 · 10^{-19} J. Αντικαθιστώντας τα δεδομένα στη σχέση της κινητικής ενέργειας που αποκτά το ιόν άνθρακα, υπολογίζουμε την ταχύτητά του:

$$\mathrm{E} = \frac{1}{2} m_C\, \upsilon^2 \rightarrow \upsilon = \sqrt{\frac{2E}{m_C}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 2400 \cdot 10^6 eV \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\, J/eV}{12u \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}\, \mathrm{Kg}/u}} \approx 2 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$$

τιμή που φθάνει περίπου το 70% της ταχύτητας του φωτός (c = 3 · 10^8 m/s). Τα ιόντα της δέσμης τα οποία κινούνται με ταχύτητα υ ≈ 0,7 · c εμφανίζουν μήκος κύματός De

Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m_C \cdot \upsilon} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s}{12 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27} Kg \cdot 0,7 \cdot 3 \cdot 10^{8} m/s} \approx 0,17 \cdot 10^{-15} m = 1,7 \cdot 10^{-16} m$$

όπου h = 6,63 · 10^{-34} J · s είναι η σταθερά του Planck. Το μήκος κύματος τάξεως 10^{-16} m βρίσκεται εκτός της ζώνης των ακτίνων γ (10^{-10}-10^{-14} m) και φυσικά εκτός των ορίων του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Έτσι τα ιόντα άνθρακα αυτών των ταχυτήτων πρακτικά εμφανίζουν μηδενικό μήκος κύματος και η δράση τους εναντίον των καρκινικών κυττάρων οφείλεται αποκλειστικά στον σωματιδιακό τους χαρακτήρα.

Εδώ θα θέλαμε να προτείνουμε ένα υποθετικό σενάριο καταπολέμησης καρκινικού όγκου. Ως σωματίδιο θα χρησιμοποιήσουμε το φουλερένιο C_{60} που έχει σχετική μοριακή μάζα M_r = 60 · 12 = 720 g/mol. Η μάζα του μορίου είναι: m = $\frac{M_r}{N_A} = \frac{720\, g/mol}{6{,}023 \cdot 10^{23}\, \mu όρια/mol} = 1{,}2 \cdot 10^{-24}\, Kg/\mu όριο$, όπου N_A = 6,023 · 10^{23} μόρια/mol είναι ο αριθμός Avogadro. Ας υποθέσουμε ότι το φουλερένιο κινείται με ταχύτητα 100m/sec. Τότε λόγω του κυματοσωματιδιακού δυισμού της ύλης, όπου τα υλικά σωματίδια συμπεριφέρονται και ως κύματα, το φουλερένιο χαρακτηρίζεται από μήκος κύματος:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot \upsilon} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} J \cdot s}{1,2 \cdot 10^{-24} Kg \cdot 100 m/s} \approx 5,52 pm \text{ ή } 5,52 \cdot 10^{-12} m$$

Αυτό το μήκος αντιστοιχεί στα μήκη κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γ που κυμαίνεται από $10^{-10}-10^{-14}$ m. Άρα φουλερένια κινούμενα με ταχύτητα 100m/s μπορούν να συμπεριφερθούν σαν ακτινοβολία γ.

Η ταχύτητα των 100m/s για να αποκτηθεί δε χρειάζεται ειδικούς επιταχυντές, αλλά πολύ εύκολα μπορεί να επιτευχθεί μέσω μιας τυπικής διαδικασίας εξάχνωσης φουλερενίου στους 250 ^{o}C (523 K) υπό κενό. Σύμφωνα με την κινητική θεωρία των αερίων, η μέση κινητική ενέργεια των μορίων ενός αερίου είναι $\overline{K} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{\upsilon^2}$. Ταυτόχρονα, υπό την προϋπόθεση ότι τα μόρια εκτελούν μόνο μεταφορική κίνηση με τρεις βαθμούς ελευθερίας (χωρίς δονήσεις ή περιστροφές), η σχέση της με τη θερμοκρασία είναι $\overline{K} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T$, όπου k_B = 1,38 · 10^{-23} J/(μόριο · K) είναι η σταθερά Boltzmann. Εξισώνοντας τις δύο σχέσεις προκύπτει η ενεργός ταχύτητα των μορίων:

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{\upsilon^2} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \rightarrow \upsilon_{\varepsilon\nu} = \sqrt{\overline{\upsilon^2}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m}}$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα προκύπτει:

$$\upsilon_{\varepsilon\nu} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \rightarrow \upsilon_{\varepsilon\nu} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{\mu\acute{o}\rho\iota o \cdot K} \cdot 523K}{1,2 \cdot 10^{-24} Kg / \mu\acute{o}\rho\iota o}} = 134 m/s$$

Δηλαδή η μέση ταχύτητα των μορίων φουλερενίου στους 250 ^{o}C είναι περίπου 100 m/s, εμφανίζοντας εξαιτίας της κυματοσωματιδιακής ιδιότητας της ύλης συμπεριφορά ακτινοβολίας με μήκος κύματος στην περιοχή των ακτίνων γ. Λόγω όμως των αυξημένων διαστάσεων του μορίου (0,7–1,5 nm) και της μικρής κινητικής ενέργειας (σε σχέση με τις ενέργειες που χρησιμοποιούνται στις ακτινοβολίες σωματιδίων για θεραπεία καρκινικών όγκων), θα εμφανίζει μειωμένη διεισδυτικότητα, αλλά δημιουργώντας δέσμη φουλερενίων μεγάλης πυκνότητας (πλήθους μορίων αριθμού Avogadro) και άρα σημαντικής ισχύος, το φουλερένιο ίσως να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καταστρέψει επιφανειακούς καρκίνους.

3.29 Μαγνητικός άνθρακας

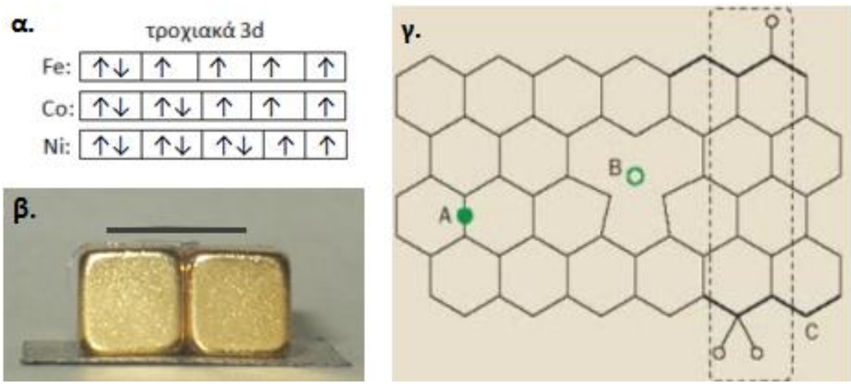
Τα άτομα συμπεριφέρονται σαν μικροσκοπικοί μαγνήτες διότι η τροχιακή στροφορμή των ηλεκτρονίων και το σπιν τους, δημιουργούν συνολική μαγνητική ροπή στο άτομο (οι επιδράσεις των νουκλεονίων στη μαγνητική ροπή είναι το 1/1000 αυτής των ηλεκτρονίων και θεωρούνται αμελητέες).

Αν τα ηλεκτρόνια του ατόμου είναι συζευγμένα, οι μαγνητικές ροπές τους αλληλοεξουδετερώνονται και το άτομο δεν εμφανίζει μόνιμη μαγνητική ροπή (μ=0), παρουσιάζοντας το φαινόμενο του διαμαγνητισμού. Σε διαμαγνητικό άτομο που θα βρεθεί εντός μαγνητικού πεδίου επάγεται μικρή μαγνητική ροπή που αντιτίθεται στο πεδίο αυτό, και έτσι το υλικό με διαμαγνητικά άτομα απωθείται ασθενώς από ένα μαγνητικό πεδίο. Η μαγνητική επιδεκτικότητα όγκου του υλικού χ = Μ / Η, δηλ. η αναλογία της μαγνήτισης Μ που εμφανίζεται στο υλικό σε σχέση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο Η, είναι αρνητική, χ < 0 (αφού Μ↑↓Η). Ο διαμαγνητισμός είναι χαμηλής έντασης φαινόμενο, το δε πιο ισχυρό διαμαγνητικό μέταλλο είναι το βισμούθιο Bi με $\chi = -16,6 \cdot 10^{-5}$.

Αντίθετα σε ένα άτομο με ασύζευκτα ηλεκτρόνια οι ατομικές μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζονται ομόρροπα προσδίδοντας στο άτομο μόνιμη μαγνητική ροπή ($\mu \neq 0$), εμφανίζοντας το φαινόμενο του παραμαγνητισμού. Υπό την επήρεια εξωτερικού μαγνητικού πεδίου η ολική μαγνητική ροπή του ατόμου προσανατολίζεται παράλληλα με αυτό, με αποτέλεσμα το υλικό που περιέχει τέτοια άτομα να έλκεται μετρίως από το εξωτερικό πεδίο. Η μαγνητική επιδεκτικότητα των παραμανητικών υλικών είναι θετική $\chi > 0$ (αφού $M \uparrow\uparrow H$).

Υπάρχουν άτομα με μόνιμη μαγνητική ροπή ($\mu \neq 0$) που στη στερεά τους κατάσταση αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, ευθυγραμμίζονται και δημιουργούν μακροσκοπικές μαγνητικές περιοχές (περιοχές Weiss), όπου η συνολική μαγνητική ροπή αυτών των περιοχών έχει τυχαίο προσανατολισμό. Κατά τη διάρκεια εφαρμογής εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι μαγνητικές ροπές των μαγνητικών περιοχών τείνουν να ευθυγραμμιστούν μαζί του, δίνοντας έτσι έντονες μαγνητικές ιδιότητες στο υλικό, το οποίο ονομάζεται σιδηρομαγνητικό. Η μαγνήτιση που αποκτά παραμένει και μετά την απομάκρυνση του εξωτερικού πεδίου, εφόσον η θερμοκρασία δεν ξεπεράσει ένα όριο (θερμοκρασία Curie), μετατρέποντας το υλικό σε μόνιμο μαγνήτη. Ισχυρά σιδηρομαγνητικά υλικά σε θερμοκρασία δωματίου είναι τα μέταλλα σίδηρος (Fe), κοβάλτιο (Co), νικέλιο (Ni), γαδολίνιο (Gd) και δυσπρόσιο (Dy), δηλ. στοιχεία μετάπτωσης των τομέων 3d ή 4f, τα οποία σαν άτομα όμως είναι παραμαγνητικά. Οι ηλεκτρονιακές δομές των τριών προηγούμενων μετάλλων (τομέας 3d) είναι: Fe: [Ar] $3d^6\ 4s^2$, Co: [Ar] $3d^7\ 4s^2$ και Ni: [Ar] $3d^8\ 4s^2$, οπότε σύμφωνα με την αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund, τα πέντε d ατομικά τροχιακά τους καταλαμβάνονται από n=4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια στον σίδηρο, n=3 στο κοβάλτιο και n=2 στο νικέλιο (εικ. 133-α). Η μαγνητική ροπή ενός ατόμου με πολλά ασύζευκτα ηλεκτρόνια, αν ληφθεί υπόψη μόνο το σπιν των ηλεκτρονίων, ισούται με: $\mu_s = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S+1)} \cdot \mu_B$ (όπου μ_B είναι η μαγνητόνη του Bohr - μονάδα μέτρησης των ατομικών μαγνητικών ροπών και S το ολικό σπιν των ηλεκτρονίων). Αν n είναι ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων τότε το ολικό σπιν ισούται με $S = n \cdot (1/2)$ και η προηγούμενη σχέση ανασχηματίζεται στην $\mu_s = \sqrt{n \cdot (n+2)} \cdot \mu_B$ (spin - only formula). Αυτή δίνει τιμές μαγνητικής ροπής 1.73, 2.83, 3.88, 4.90 και 5.92 για ασύζευκτα ηλεκτρόνια από n = 1 έως 5 αντίστοιχα, και ως εκ τούτου, ο σίδηρος είναι ισχυρότερος σιδηρομαγνήτης από το κοβάλτιο και αυτό από το νικέλιο. Αν ληφθεί υπόψη η σύζευξη της ολικής τροχιακής στροφορμής L και του ολικού σπιν S, χρησιμοποιείται η σχέση των Russel – Saunders $\mu_{S+L} = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S+1) + L \cdot (L+1)} \cdot \mu_B$, όπου οι τιμές που προκύπτουν για τη μαγνητική ροπή του ατόμου είναι κατά τι μεγαλύτερες από τις προηγούμενες προσεγγίζοντας περαιτέρω τις πειραματικές τιμές.

Στον άνθρακα τα ηλεκτρόνιά του προτιμούν να σχηματίζουν ζεύγη και τα ζεύγη αυτά να συμμετέχουν σε ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως στο διαμάντι, που κάθε άνθρακας ενώνεται με άλλους τέσσερεις με ένα συζευγμένο ζεύγος ηλεκτρονίων, θέτοντάς το διαμαγνητικό. Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών το μόριο C_2 δεν εμφανίζει ασύζευκτα ηλεκτρόνια και άρα είναι διαμαγνητικό (§ 2.2, εικ. 21-β), ενώ το ίδιο ισχύει και για το βενζόλιο (§ 2.3, εικ. 24-δ). Έτσι και ο γραφίτης των πολλών βενζολικών δακτυλίων εμφανίζεται διαμαγνητικός με μεγάλη μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi = -40{,}9 \cdot 10^{-5}$), μεγαλύτερη και από του ισχυρότερου διαμαγνητικού μετάλλου Bi. Το αποτέλεσμα είναι ένα λεπτό φύλλο πυρολυτικού γραφίτη να αιωρείται πάνω από ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (εικ. 133-β).



Εικ. 133. α) Ατομικά τροχιακά 3d των Fe, Co και Ni, β) ο πυρολυτικός γραφίτης εμφανίζεται διαμαγνητικός και αιωρείται πάνω από μαγνήτες, γ) ατέλειες στο πλέγμα γραφίτη όπου εμφανίζονται μαγνητικές ροπές και τελικά παραμαγνητικές ιδιότητες.

Όμως παλαιότερα διάφορες έρευνες ανέφεραν το εντυπωσιακό εύρημα ότι ο γραφίτης εμφανίζει παραμαγνητικές ιδιότητες. Η μαγνήτιση του σιδήρου είναι 220 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, ενώ τα δείγματα των ερευνών εμφάνιζαν τιμές 0,3–2,5 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, τιμές οι οποίες δεν ήταν σταθερές και άρα είναι απίθανο ο παραμαγνητισμός να είναι μια εγγενής ιδιότητα του άνθρακα. Μετά από πειράματα υδρογόνωσης του άνθρακα, όπου υδρογόνα τροποποίησαν τη δομή γραφίτη και αυτός εμφάνισε παραμαγνητικές ιδιότητες, εμφανίστηκαν σύγχρονες ερμηνείες που θεωρούν ότι το φαινόμενο οφείλεται σε κάποια δομή ατελειών στο πλέγμα. Συγκεκριμένα υπάρχουν τριών ειδών ατέλειες υπεύθυνες για το φαινόμενο. Η πρώτη είναι το πλεόνασμα ενός άνθρακα που εμφανίζεται σαν γέφυρα μεταξύ δύο άλλων ανθράκων του δακτυλίου (adatoms) (σημείο A στην εικ. 133-γ). Το άτομο adatom ενώνεται με τα άλλα δύο άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό, αφήνοντας το τρίτο υβριδισμένο τροχιακό sp^2 με μονήρες ηλεκτρόνιο και έτσι εμφανίζεται παράλληλα στην επιφάνεια του γραφίτη μαγνητική ροπή περίπου 0,5 μ_B.

Η δεύτερη ατέλεια είναι η απουσία ενός ατόμου άνθρακα από τον γραφιτικό δακτύλιο (σημείο B στην εικ. 133-γ), όπου τα δύο από τα τρία άτομα άνθρακα εκατέρωθεν της οπής ρυθμίζουν τους δεσμούς τους για να καλύψουν το κενό, ενώ το τρίτο άτομο κινείται ελαφρά έξω από το επίπεδο του γραφίτη, δημιουργώντας στο σημείο μαγνητική ροπή περίπου 1 μ_B.

Η τρίτη ατέλεια οφείλεται στα άκρα της δομής που τελειώνουν σε ζιγκ-ζαγκ και άρα ενωμένα π.χ. με υδρογόνα (υδρογόνωση γραφίτη) (τμήμα C στην εικ. 133-γ). Τότε σε ένα τέτοιο τμήμα του γραφίτη ο αριθμός των ατομικών μαγνητικών ροπών N_A και N_B στα δύο κρυσταλλικά υποπλέγματα A και B αντίστοιχα του γραφίτη δεν είναι ίσος μεταξύ τους (διαφορετικός αριθμός υδρογόνων στα δύο άκρα), με αποτέλεσμα να εμφανίζεται παραμένουσα μαγνήτιση (το συνολικό σπιν είναι $\frac{N_A - N_B}{2}$).

Άρα οι ατέλειες στη δομή του γραφίτη έχουν ως επακόλουθο τη δημιουργία ελεύθερων ριζών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ατομικών μαγνητικών ροπών. Σύμφωνα με το μοντέλο του συντονισμού ή της μεσομέρειας, οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να μετακινηθούν στα ακόρεστα υλικά που εμφανίζουν συζυγιακή θέση διπλών δεσμών, δηλ. διπλούς δεσμούς που εναλλάσσονται με απλούς όπως στον γραφίτη, και το αποτέλεσμα αυτών των ηλεκτρονιακών μετατοπίσεων είναι η αλληλεπίδραση των ατομικών μαγνητικών ροπών με αντίκτυπο στις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

Όμως σε ένα τέτοιο υλικό μαγνητικού άνθρακα, μόνο στην επιφάνεια ο μαγνητισμός είναι συγκρίσιμος με αυτόν των σιδηρομαγνητών Fe, Ni, και Co, και μάλιστα πολύ ισχυρότερος από εκείνον του υπόλοιπου όγκου. Άρα μόνο τα λεπτά υμένια εμφανίζουν σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, ενώ στα παχύτερα δείγματα το φαινόμενο εμφανίζεται στα επίπεδα του παραμαγνητισμού, δηλ. ασθενές. Βέβαια κατά τη διαδικασία παραγωγής μαγνητικού άνθρακα απαιτείται η χρήση μη μεταλλικών αντικειμένων, ώστε να αποφευχθούν μολύνσεις από σιδηρομαγνητικές προσμίξεις (κυρίως Fe). Η προσρόφηση οξυγόνου από τον αέρα ίσως επίσης να επηρεάζει τις μαγνητικές ιδιότητες του άνθρακα, αφού το μοριακό οξυγόνο σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών είναι παραμαγνητικό, μια και έχει ημισυμπληρωμένα τα δύο αντιδεσμικά π* μοριακά τροχιακά όπως φαίνεται στην επόμενη διάταξη:

$$O_2: (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^1 (\pi^*_{2py})^1$$

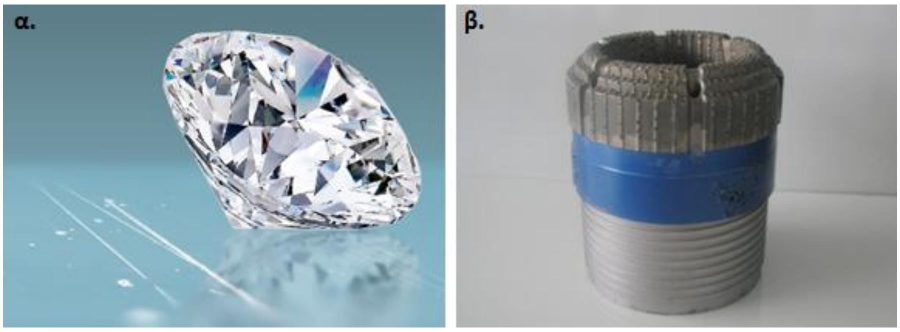
Έτσι το οξυγόνο O_2 προσροφούμενο σε δομική ατέλεια άνθρακα C· δίνει ελεύθερη ρίζα C-O-O·, ενισχύοντας έτσι στο σημείο αυτό την ήδη υπάρχουσα μαγνητική διπολική ροπή.

Εν ολίγοις η υδρογόνωση γραφίτη και νανοδομών άνθρακα ή και η δημιουργία ατελειών στο πλέγμα του, μπορεί να δώσει μαγνητικό άνθρακα ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, που ίσως ανοίξει την πόρτα σε μια νέα κατηγορία μαγνητικών συσκευών αποθήκευσης, αισθητήρων ή επεξεργασίας δεδομένων.

3.30 Ο άνθρακας είναι το χημικό στοιχείο με το μεγαλύτερο σημείο τήξης και τη μεγαλύτερη σκληρότητα

Ο άνθρακας σε πίεση 1atm δεν τήκεται, αφού το τριπλό του σημείο βρίσκεται περίπου σε πίεση 105 atm και θερμοκρασία 4.330 ^oC. Η θερμοκρασία εξάχνωσής του είναι 3.550 ^oC, μεγαλύτερη και από τη θερμοκρασία τήξης των πιο δύστηκτων μετάλλων, του βολφραμίου W (3.414 ^oC) και του ρηνίου Re (3.185 ^oC). Δεν είναι τυχαίο άλλωστε που ο πρώιμος κατασκευαστής της λάμπας πυράκτωσης Άγγλος φυσικός Swan J. (1860), και αργότερα ο Αμερικανός εφευρέτης Edison T. που τον τελειοποίησε (1879), στους αρχικούς πειραματισμούς τους χρησιμοποιούσαν νήματα από άνθρακα προερχόμενα από διάφορα υλικά, όπως βαμβάκι ή μπαμπού. Η ιδιότητά του αυτή χρησιμοποιείται σήμερα σε διάφορες εφαρμογές που πρέπει να επιδεικνύουν αντοχή στη θερμοκρασία, όπως επί παραδείγματι στους δίσκους φρένων των αγωνιστικών αυτοκινήτων που αποτελούνται από ίνες άνθρακα (ενοποιημένες με ρητίνες για να αποκτήσουν συμπαγές σχήμα αυξημένης μηχανικής αντοχής).

Το 1812 ο Γερμανός βιολόγος Mosh F. δημιούργησε την ομώνυμη κλίμακα για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό της σκληρότητας των φυσικών υλικών, χρησιμοποιώντας σαν κριτήριο ταξινόμησης ότι σκληρότερο μεταξύ δύο ορυκτών είναι αυτό που χαράσσει το άλλο. Βάσει αυτής της κλίμακας (που χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών), ο άνθρακας μέσω της αλλοτροπικής μορφής του διαμαντιού εμφανίζεται σαν το σκληρότερο γνωστό υλικό (μέγεθος 10 της κλίμακας). Είναι γνωστό ότι η κοπή των γυαλιών στην υαλουργία γίνεται με εργαλεία που περιέχουν συνθετικό διαμάντι, αφού αυτό χαράσσει εύκολα το γυαλί (εικ. 134-α). Επίσης πολλά εργαλεία κοπής σκληρών υλικών, όπως τροχοί και κεφαλές γεωτρύπανων, φέρουν ως κοπτικά άκρα εμφυτευμένους κόκκους ή εμποτισμένη σκόνη διαμαντιών (εικ. 134-β).

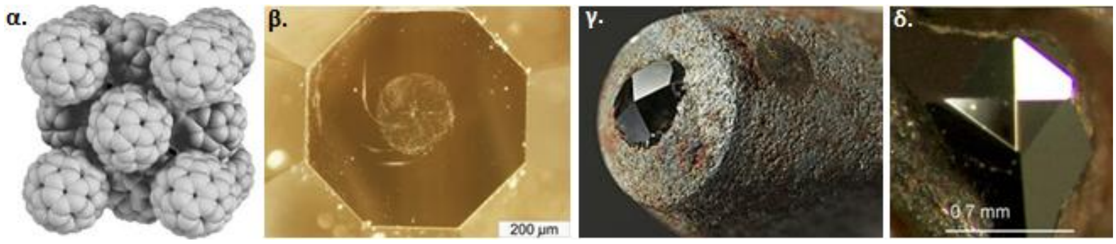


Εικ. 134. α) Το διαμάντι είναι το σκληρότερο υλικό και χαράσσει εύκολα το γυαλί, β) συνθετικό διαμάντι χρησιμοποιείται σε κεφαλές γεωτρύπανων (στη φωτογραφία εμφανίζεται το κοπτικό άκρο αδαμαντοκορώνα).

Λόγω της ανάπτυξης ολοένα και περισσοτέρων υλικών με μικρές διαφορές τιμών σκληρότητας, η κλίμακα Mosh δε μπορούσε να ανταποκριθεί, ελλείψει απόλυτης ακρίβειας, μια και δεν είναι γραμμική αλλά διακριτή με βήμα 0,5. Έτσι αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές ποσοτικής μέτρησης της σκληρότητας (Brinell, Rockwell, Knoop και Vickers), όπου οι τιμές που προκύπτουν ισοδυναμούν με την πίεση που αντέχει το προς εξέταση υλικό. Το διαμάντι παραμένει φυσικά το σκληρότερο υλικό και σε αυτές τις μετρήσεις. Το δεύτερο σκληρότερο υλικό είναι μια κυβικής δομής αλλοτροπική μορφή του νιτριδίου του βορίου (c-BN), που λόγω του παραπλήσιου ατομικού μεγέθους του βορίου και του αζώτου επιτυγχάνεται διάταξη ατόμων ανάλογη του διαμαντιού. Το τρίτο στη σειρά υλικό είναι το μεταλλικό βορίδιο του κοβαλτίου βολφραμίου (CoWB), όπου η ομοιοπολική σύνδεση του βορίου με τα δύο μέταλλα επιφέρει υψηλή σκληρότητα.

Την τελευταία 20ετία ερευνητές παρασκεύασαν υλικά άνθρακα πιο σκληρά και από το διαμάντι. Μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων (1985), η έρευνα στον τομέα στράφηκε και προς τη δημιουργία κρυσταλλικών δομών από σφαιρικά μόρια άνθρακα C_{60}. Το αποτέλεσμα ήταν να δημιουργήσουν ένα τρισδιάστατο πολυμερές υλικό φουλερενίων που ονομάστηκε φουλερίτης (fullerite), όπου τα φουλερένια κάτω από υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας τακτοποιούνται σε πλέγμα συνδεόμενα με ομοιοπολικούς δεσμούς, προς όλες τις διευθύνσεις, με τα γειτονικά τους μόρια (εικ. 135-α).

Μερικές από τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν επέφεραν εξαιρετικά σκληρούς φουλερίτες (ultrahard fullerites) που η σκληρότητά τους υπερβαίνει και αυτή του διαμαντιού. Η σκληρότητα του διαμαντιού είναι περίπου 150 GPa, ενώ του ultrahard φουλερίτη κυμάνθηκε σε τιμές από 150 έως 300 GPa. Μάλιστα κατά τη διαδικασία παρασκευής φουλεριτών μέσω της συμπίεσης φουλερενίων στη συσκευή DAC (diamond anvil cell), οι δακτυλιοειδείς διαμαντένιοι άκμονες του μηχανήματος παραμορφώνονται στο τέλος της διαδικασίας συμπίεσης, αφού το τελικό προϊόν, ο φουλερίτης, εμφανίζεται ανθεκτικότερος από τις διαμαντένιες προεξοχές της πρέσας (εικ. 135-β).



Εικ. 135. α) Φουλερίτης που αποτελεί κρυσταλλική δομή φουλερενίων σε κυβική εδροκεντρωμένη διάταξη (fcc), β) διαμαντένιος άκμονας συσκευής DAC που έχει παραμορφωθεί μετά από δημιουργία ultrahard φουλερίτη (κύκλος στο κέντρο), γ) συσκευή Vickers όπου το κλασικό διαμάντι του άξονα συμπίεσης έχει αντικατασταθεί από ultrahard φουλερίτη, δ) άκμονας συμπίεσης της συσκευής Vickers από ultrahard φουλερίτη υπό μεγέθυνση.

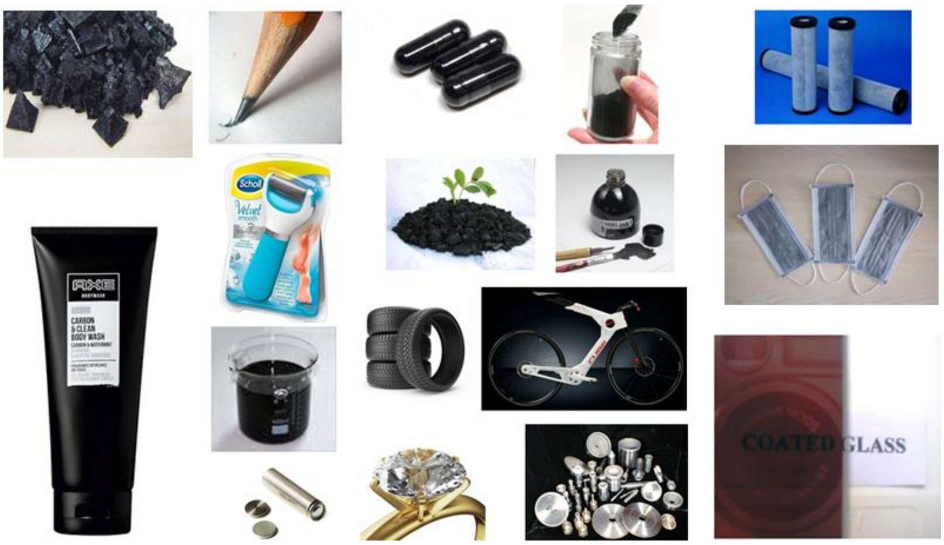
Η σύνθεση των συγκεκριμένων ultrahard φουλεριτών καθίσταται απαιτητική, αφού για τη δημιουργία τους επιβάλλεται η χρήση μεγάλων πιέσεων (13 GPa, δηλ. 130.000 atm) και θερμοκρασιών (έως 1100 K ή 820 ^{o}C). Όμως μία μέθοδος που ανέπτυξαν το 2014 από κοινού Ρώσοι ερευνητές (επιστημονικά ινστιτούτα TISNCM και MIPT και πανεπιστήμια NUST και MSU), είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ultrahard φουλερίτη σε πολύ χαμηλότερες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η μέθοδος περιλάμβανε τη χρήση διθειάνθρακα (CS_2) παρουσία του οποίου η σύνθεση επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 6-7 GPa. Τεχνικές χαρακτηρισμού του υλικού που προέκυψε έδειξαν απουσία του θείου από τη δομή του, που συνεπάγεται ότι ο διθειάνθρακας παίζει απλά καταλυτικό ρόλο στην αντίδραση πολυμερισμού των φουλερενίων.

Αυτή η υπερφυσικής σκληρότητας δομή άνθρακα είναι ενδιαφέρουσα για εφαρμογή στο πεδίο επεξεργασίας μετάλλων και άλλων ανθεκτικών υλικών, αλλά προς το παρόν δε μπορεί να παρασκευαστεί σε μεγάλη κλίμακα λόγω των υψηλών πιέσεων που απαιτούνται. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή του ultrahard φουλερίτη είναι η χρήση του ως πυραμιδικός άξονας συμπίεσης στη συσκευή Vickers (εικ. 135-γ,δ) που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της σκληρότητας των υλικών, αφού μπορεί να αντικαταστήσει τους αδαμαντοειδείς άκμονες που χρησιμοποιούν αυτές οι διατάξεις, ώστε να αντέχουν σε ακόμη μεγαλύτερες καταπονήσεις.

3.31 Ο άνθρακας σε προϊόντα καθημερινής χρήσης

Ο άνθρακας βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα προϊόντων, πολλά από τα οποία μάλιστα χρησιμοποιούμε στην καθημερινότητά μας. Σε αυτή την ενότητα θα αναφέρουμε μερικές εμπορικές εφαρμογές όπου ο άνθρακας αποτελεί το βασικό συστατικό του προϊόντος (ενδεικτικά παρουσιάζονται στην εικόνα 136).

Ο γραφίτης λόγω της ιδιότητάς του να αποσχίζεται σε φύλλα τα οποία επικάθονται στο χαρτί καθιστώντας εφικτό το γράψιμο, χρησιμοποιείται σε μολύβια για γραφή και ζωγραφική (σε συνδυασμό με άργιλο και άλλες συνδετικές ουσίες). Επίσης η αιθάλη ή μαύρος άνθρακας (καπνιά), που είναι νανοσωματίδια άνθρακα προερχόμενα από ατελή καύση γαιανθράκων και υδρογονανθράκων, χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία στα μαύρα μελάνια, σε καρμπόν, στα μελάνια εκτυπωτών και στα μελάνια τυπογραφείου (μαζί με διάφορες άλλες ουσίες όπως νερό ή λινέλαιο - έλαιο του φυτού λιναριού), στα καλλιτεχνικά ελαιοχρώματα και υδροχρώματα, καθώς και στα ελαστικά αυτοκινήτων για να προσδίδει σε αυτά ενίσχυση και αντίσταση στα γδαρσίματα.



Εικ. 136. Προϊόντα καθημερινής χρήσης που περιέχουν άνθρακα.

Πολύ δημοφιλής είναι και ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος προέρχεται από θέρμανση ξύλων (όπως ιτιάς, μπαμπού, φύλλα καρύδας, πυρήνες ελιάς, κλπ), σε κενό αέρα, διαδικασία που του προσδίδει εξαιρετικά πορώδη επιφάνεια και άρα αυξημένη προσροφητική ικανότητα, ιδιότητα που ενισχύεται και με την ομοιοπολική πρόσδεση επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, όπως υδροξυλίων (–OH), καρβοξυλίων (–COOH), καρβονυλίων [–(C=O)–] κ.ά., ώστε να μετατρέπεται σε ισχυρό απορρυπαντή. Είναι λοιπόν δραστικότατη ουσία που χρησιμοποιείται σαν προσροφητικό φίλτρο καθαρισμού νερού ύδρευσης και πισινών ή σε επεξεργασία λυμάτων, καθώς και σαν φίλτρο αέρα σε εσωτερικούς χώρους και σε αντιασφυξιογόνες μάσκες κατακράτησης επιβλαβών αερίων και σκόνης. Στην ιατρική χρησιμοποιείται για αρκετές θεραπείες, όπως σε ορισμένες δηλητηριάσεις ή για την απορρόφηση ενοχλητικών αερίων του στομάχου κατά τη διαδικασία της πέψης. Πλέον ευρεία είναι η χρήση του και σε φόρμουλες ομορφιάς, όπως σε σαπούνια, σφουγγάρια και προϊόντα καθαρισμού, όπου επιτυγχάνεται απομάκρυνση του σμήγματος και των νεκρών κυττάρων, αφήνοντας στον καταναλωτή ευχάριστη αίσθηση στην επιδερμίδα μετά τη χρήση. Αποτοξινωτικές ιδιότητες θεωρείται ότι έχει και το μαύρο θαλασσινό αλάτι Κύπρου που χρησιμοποιείται στη μαγειρική, αλάτι που σχηματίστηκε από ροές λάβας και περιέχει άνθρακα όπου του προσδίδει και το μαύρο χρώμα του.

Σε αυτό το σημείο θα εκθέσουμε μία σύγχρονη μέθοδο που βρίσκει εφαρμογή στον τομέα της αισθητικής, όπου χρησιμοποιείται ακτινοβολία λέιζερ σε συνδυασμό με σκόνη άνθρακα. Η επίδραση του λέιζερ στο δέρμα εμφανίζει αντιφλεγμονώδη, αναπλαστική και μικροβιοκτόνο δράση και γι’ αυτό χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της ανεπιθύμητης τριχοφυΐας, της κυτταρίτιδας, για εξάλειψη των κηλίδων, για επούλωση των ρυτίδων, καθαρισμό του δέρματος κ.λπ. Για την ελαχιστοποίηση των πιθανοτήτων θερμικής βλάβης του δέρματος, δηλ. καταστροφής των κυττάρων που βρίσκονται παράπλευρα ή σε μεγαλύτερο επιδερμικό βάθος από τη στοχευόμενη περιοχή, χρησιμοποιούνται τεχνικές ψύξης του δέρματος κατά την έκθεσή του στην ακτινοβολία, όπως ψεκασμός με ουσίες κρυογόνου δράσης, διοχέτευση παγωμένου αέρα, επαφή με παγοκύστες κ.α.

Τελευταία διαπιστώθηκε ότι η χρήση άνθρακα μπορεί να αντικαταστήσει τις προηγούμενες τεχνικές θερμικής υποβάθμισης, εκμηδενίζοντας τις πιθανότητες εγκαύματος ή πόνου κατά τη διαδικασία εφαρμογής του λέιζερ. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται ένα διάλυμα που περιέχει σκόνη άνθρακα το οποίο απλώνεται στο πρόσωπο του ασθενούς (εικ. 137).

Εικ. 137. Καθαρισμός επιδερμίδας προσώπου με λέιζερ. Στο δέρμα απλώνεται υγρό που περιέχει σκόνη άνθρακα, στον οποίο προσκολλώνται οι λιπαρές ουσίες της επιδερμίδας. Τα άτομα άνθρακα απορροφώντας την ακτινοβολία του λέιζερ απομακρύνονται συμπαρασύροντας τις λιπώδεις ουσίες του δέρματος.

Ο άνθρακας απορροφά έντονα την ακτινοβολία του λέιζερ, μη αφήνοντάς την άμεσα να διεισδύσει και να τραυματίσει τα παράπλευρα επιδερμικά κύτταρα. Η θερμότητα που εκπέμπεται από τα άτομα άνθρακα διεγείρει τα βαθύτερα στρώματα της επιδερμίδας προς παραγωγή κολλαγόνου και ελαστίνης, και ταυτόχρονα, καταστρέφει τα βακτήρια P. Acnes που είναι υπεύθυνα για την ακμή και συρρικνώνει τους σμηγματογόνους αδένες της επιδερμίδας. Αυτές όμως οι δυνατότητες παρέχονται και από άλλες τεχνικές χρήσης λέιζερ. Η διαφοροποίηση στην προκειμένη περίπτωση προέρχεται από το γεγονός ότι ο άνθρακας είναι λιπόφιλος και διεισδύει με ευκολία στους πόρους του δέρματος, με αποτέλεσμα τα λιπαρά συστατικά και τα νεκρά κύτταρα της επιδερμίδας να προσκολλώνται επάνω του. Έτσι όταν ο άνθρακας καταστρέφεται από το λέιζερ παρασύρει μαζί του και τα λιπώδη προσροφημένα μακρομόρια, γι’ αυτό και η χρήση του ενδείκνυται για απολέπιση και για καθαρισμό της επιδερμίδας από λιπαρότητα, σπυράκια, διευρυμένους πόρους, ακμή και ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Συνεχίζοντας την παρουσίαση των χρήσεων του άνθρακα θα αναφέρουμε τις επόμενες περιπτώσεις. Λόγω της αγωγιμότητας που εμφανίζει ο γραφίτης χρησιμοποιείται σε ηλεκτρόδια για μπαταρίες, ενώ οι αυξημένες μηχανικές ιδιότητες των ανθρακονημάτων βρίσκουν εφαρμογή στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία και σε άλλα προϊόντα της βιομηχανίας (όπως ποδήλατα ή ρακέτες του τένις), και σε συνδυασμό με τη θερμική αντοχή τους χρησιμοποιούνται σε δισκόπλακες φρένων αγωνιστικών αυτοκινήτων. Επίσης, σε γυαλιά ηλίου για την απορρόφηση της UV ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται φιλμ άνθρακα.

Από τα φυσικά διαμάντια που εξορύσσονται, αυτά που διακρίνονται για τη διαύγεια, το χρώμα ή το μέγεθός τους, χρησιμοποιούνται στην κοσμηματοποιία, ενώ τα υπόλοιπα για επικάλυψη εργαλείων κοπής, διάτρησης και λείανσης βιομηχανικής χρήσης. Επίσης και ορισμένα καρβίδια, όπως του πυριτίου (SiC), του βολφραμίου (WC) και του τιτανίου (TiC), ανήκουν στα σκληρότερα υλικά και χρησιμοποιούνται σε αντίστοιχα εργαλεία.

Στη σύγχρονη γεωργία χρησιμοποιείται άνθρακας που προέρχεται από την απανθράκωση βιομάζας (biochar) με στόχο τη βελτίωση των εδαφών.

Εικ. 138. Χρήση άνθρακα που προέρχεται από απανθράκωση βιομάζας (biochar) για βελτίωση της γονιμότητας των εδαφών.

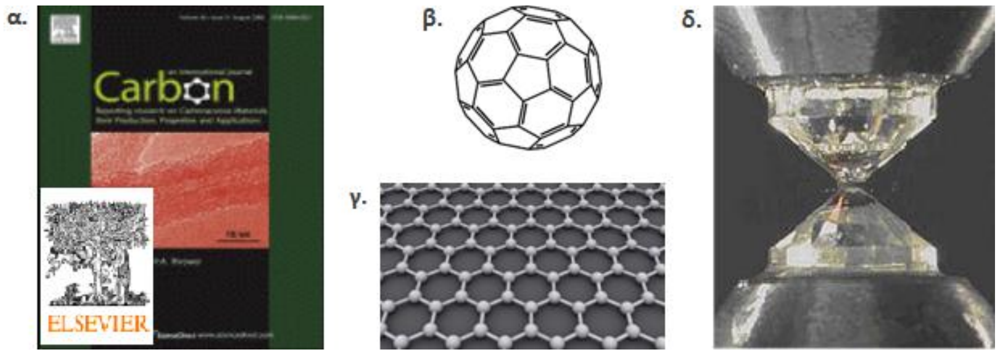
Αν απλωθεί πάνω από το χώμα (εικ. 138), βοηθά στην αύξηση της γονιμότητας των όξινων εδαφών, στη συγκράτηση του νερού και των υδατοδιαλυτών ουσιών (λόγω της πορώδους δομής που εμφανίζει, στην επιφάνειά του υπάρχει πληθώρα οξυγονούχων ομάδων που δρουν ως κέντρα δέσμευσης), στην προστασία από μερικές ασθένειες των φυτών και τελικά στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής.

Και φυσικά η λίστα είναι ατελείωτη, όπου περιλαμβάνοντας και τις κλασικές πλέον χρήσεις του άνθρακα μπορούμε να αναφερθούμε στη μεταλλουργία, όπου ο άνθρακας χρησιμοποιείται σαν αναγωγικό για να εξαχθούν τα μέταλλα από ορυκτά τους ή και για την παραγωγή χάλυβα μέσω της μείξης του με σίδηρο, στους πυρηνικούς αντιδραστήρες για επιβράδυνση νετρονίων, καθώς και στις χρήσεις του ως λιπαντικό και ως υλικό χύτευσης του γυαλιού. Επίσης το κοινό ξυλοκάρβουνο χρησιμοποιείται σαν καύσιμο για θέρμανση ή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ οι βασικές ενώσεις της διύλισης του πετρελαίου (νάφθα) δίνουν χιλιάδες νέες συνθετικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, στα ρούχα, στα φάρμακα, στα καύσιμα, στα απορρυπαντικά, στα καλλυντικά, στα εντομοκτόνα και στα πλαστικά. Ακόμη δε και οι απλές παιδικές τρακατρούκες (firecrackers) περιέχουν άνθρακα (15%) σαν καύσιμο, σε συνδυασμό με KNO_3 (75%) για πηγή οξυγόνου και S (10%) που βοηθά στη γρήγορη καύση.

3.32 Νανοτεχνολογία του άνθρακα

Το πεδίο της νανοτεχνολογίας άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά τα τελευταία χρόνια, δίνοντας αναρίθμητες εφαρμογές που χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς της οικονομίας. Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξή της έπαιξε η βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, αλλά και οι ανακαλύψεις δομών του άνθρακα (φουλερένιο, νανοσωλήνες, γραφένιο) σε διαστάσεις νανομέτρων (1 nm = 10^{-9} m ≈ $\frac{1}{80.000}$ της ανθρώπινης τρίχας). Η έρευνα στον τομέα αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανακάλυψη αναρίθμητων υλικών που μπορούν να αξιοποιηθούν σε πληθώρα εφαρμογών, με το 40% αυτών να ανήκουν στις νανοδομές άνθρακα. Λόγω της μεγάλης ερευνητικής δραστηριότητας στο πεδίο του άνθρακα, ο εκδοτικός οίκος Elsevier αποφάσισε να εκδώσει το επιστημονικό περιοδικό Carbon που ασχολείται αποκλειστικά με τις επιστημονικές εξελίξεις στον τομέα των υλικών και νανοϋλικών του άνθρακα (εικ. 139-α).

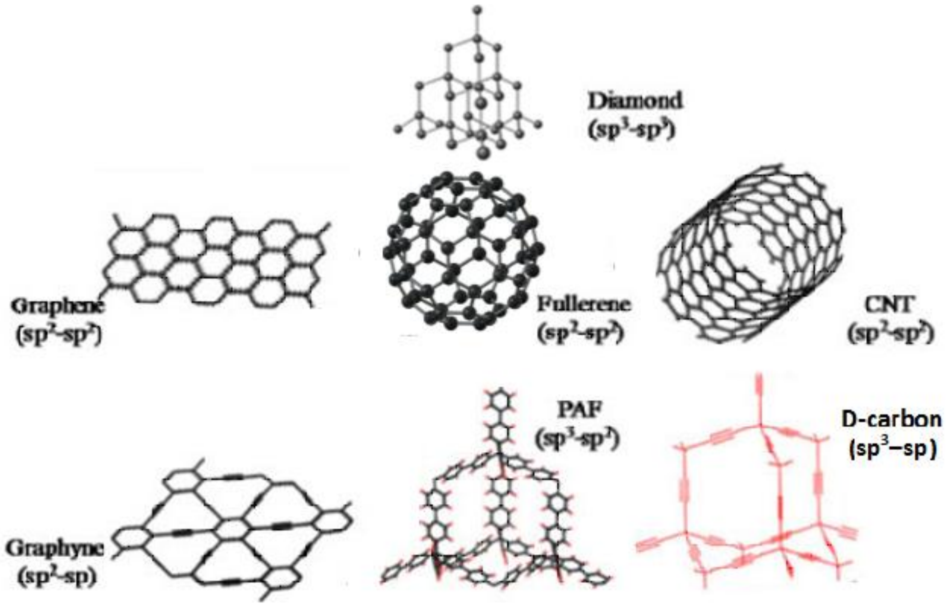
Δεν είναι τυχαίο άλλωστε ότι η Σουηδική Ακαδημία αποφάσισε να απονείμει τέσσερα βραβεία Νόμπελ για έρευνες σχετικά με τον άνθρακα. Συγκεκριμένα τα δύο εξ’ αυτών δόθηκαν για την ανακάλυψη των νανοδομών του φουλερενίου (εικ. 139-β) στους Curl R. , Croto H. και Smalley R. το 1996 (Νόμπελ Χημείας), και του γραφενίου (εικ. 139-γ) στους Geim A. και Novoselov K. το 2010 (Νόμπελ Φυσικής). Το τρίτο δόθηκε έμμεσα στον άνθρακα και συγκεκριμένα στον Bridgman P. το 1946 (Νόμπελ Φυσικής) για τις ανακαλύψεις που έκανε στο πεδίο της Φυσικής υψηλών πιέσεων μέσω της συσκευής anvil cell και τη χρήση της στη δημιουργία συνθετικών διαμαντιών (εικ. 139-δ), καθώς και το τέταρτο που δόθηκε στον Libby W. το 1960 (Νόμπελ Φυσικής) για το ρόλο που διαδραμάτισε στην ανάπτυξη της ραδιοχρονολόγησης με ραδιενεργό άνθρακα ^{14}C.



Εικ. 139. α) Περιοδικό αποκλειστικά για υλικά του άνθρακα, β) σφαιρικό μόριο του φουλερενίου C_{60}, γ) γραφένιο, δισδιάστατη δομή άνθρακα ατομικού πάχους, δ) συσκευή δημιουργίας μεγάλων πιέσεων με άκμονες από διαμάντι.

Συνεχώς λοιπόν αναδύονται υλικά της νανοτεχνολογίας του άνθρακα με εντυπωσιακές ιδιότητες, υλικά που αυτή τη στιγμή ίσως να είναι μόνο η κορυφή της πυραμίδας ενός νέου πεδίου του άνθρακα, ανάλογου της οργανικής χημείας, τομέα που ήδη περιλαμβάνει περισσότερες από 60.000.000 ουσίες (§ 2.1). Ο άνθρακας μπορεί να ενωθεί με άλλους άνθρακες μέσω των τριών ειδών υβριδισμού sp^3, sp^2 και sp, δίνοντας μεγάλη ποικιλία ενώσεων και στην κλίμακα των νανομέτρων. Με απλούς δεσμούς ($sp^3 – sp^3$) δημιουργούνται τα τρισδιάστατα διαμάντια, ενώ με διπλούς δεσμούς ($sp^2 – sp^2$) έχουν κατασκευασθεί δισδιάστατα υλικά όπως το γραφένιο (graphene), μονοδιάστατα όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotube - CNT) και μηδενικών διαστάσεων όπως θεωρούνται τα φουλερένια (fullerene) (εικ. 140).

Στο εργαστήριο έχει παρασκευασθεί γραφίνιο, δηλ. 2-D γραφένιο με διπλούς και τριπλούς δεσμούς ($sp^2 – sp$) και διάταξη που ερευνάται. Θεωρητικά μπορούν να παραχθούν γραφίνια με πολλούς διαφορετικούς συνδυασμούς των ατόμων άνθρακα μεταβάλλοντας έτσι και τις ιδιότητες του υλικού. Επίσης γίνονται προσπάθειες να απομονωθεί μονοδιάστατη αλυσίδα ατόμων άνθρακα συνδεδεμένα με απλούς και τριπλούς δεσμούς που εναλλάσσονται (carbyne), ενώ άλλες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα ανακαλύπτονται, όπως τα D-carbons που έχουν γεωμετρική δομή και σχήμα διαμαντιού, άλλα με απλούς και τριπλούς δεσμούς ($sp^3 – sp$), ή οι πορώδεις αρωματικές δομές (PAF) με διπλούς και τριπλούς δεσμούς ($sp^2 – sp^3$) και ενδιαφέρουσες ιδιότητες (εικ. 140).



Εικ. 140. Γεωμετρικές δομές και μορφές υβριδισμού μερικών αλλοτροπικών νανοδομών άνθρακα.

Η έρευνα στον καινοτόμο τομέα της νανοτεχνολογίας του άνθρακα συνεχίζεται με αμείωτο ενδιαφέρον, δίνοντας νέες συνθετικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα ή τροποποιώντας χημικώς τις ήδη υπάρχουσες δομές με άλλα χημικά στοιχεία ή λειτουργικές ομάδες σε ευφάνταστους συνδυασμούς, προκύπτοντας έτσι δεκάδες ή και εκατοντάδες νέες ουσίες με ενδιαφέρουσες ιδιότητες και πιθανές εφαρμογές. Οι ανακαλυφθείσες δομές είναι ίσως η κορυφή του παγόβουνου μιας νέας εκκολαπτόμενης χημείας, της νανοχημείας του άνθρακα, η οποία υπόσχεται να μας εκπλήξει θετικά, ακολουθώντας το ρυθμό και την ποικιλομορφία της κλασικής οργανικής χημείας. Οψόμεθα!

4 ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟΥΣ ΣΚΟΠΟΥΣ

Ο άνθρακας είναι ένα υλικό που μπορεί εύκολα να προμηθευθεί κάποιος χωρίς ιδιαίτερο κόστος, είτε παράγοντάς τον σε κάποιες μορφές του (αιθάλη, ξυλοκάρβουνο), ή αγοράζοντάς τον (γραφίτης, κωκ). Είναι στερεός, με εξαιρετικά χαμηλή τοξικότητα (εκτός αν εισπνευσθεί σε μεγάλες ποσότητες) και ενδείκνυται για πειράματα παιδαγωγικής αξίας σε διάφορες βαθμίδες της εκπαίδευσης, εκτελούμενα είτε από τους ίδιους τους μαθητές ή μέσω πειραμάτων επίδειξης από τον διδάσκοντα. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε μερικά πειράματα με κεντρικό πρωταγωνιστή τον άνθρακα, τα περισσότερα εκ των οποίων μπορούν να εκτελεστούν σχετικά εύκολα με χρήση απλών υλικών.

4.1 Ανθρακοποίηση ζάχαρης

Η χημική διάσπαση οργανικών υλικών με πυρόλυση, δηλ. με θέρμανση απουσία αέρα, ονομάζεται ανθρακοποίηση γιατί τελικά αφήνει ως κατάλοιπο μόνο άνθρακα. Εναλλακτικά μερικές οργανικές ενώσεις μπορούν να ανθρακοποιηθούν με ισχυρά οξέα, όπως με θειικό οξύ (H_2SO_4).

Εικ. 141. Ανθρακοποίηση ζάχαρης με θειϊκό οξύ.

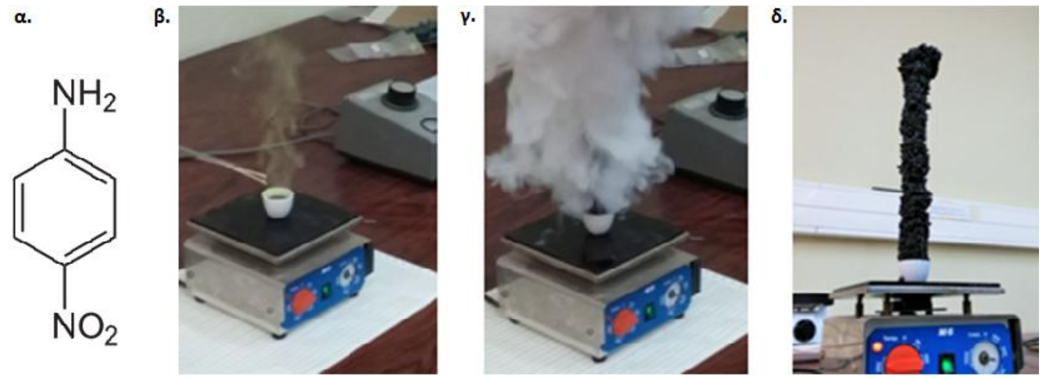
Στο συγκεκριμένο παράδειγμα θα αναφέρουμε περίπτωση ανθρακοποίησης ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) από θειικό οξύ σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12\ C + 11\ H_2O$$

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml τοποθετούμε 70 g ζάχαρης και αφού προσθέσουμε 70 ml πυκνού θειικού οξέος αναδεύουμε το μείγμα με γυάλινη ράβδο. Εντός ολίγων λεπτών (1-5 min) αρχίζει να πραγματοποιείται ανθρακοποίηση της ζάχαρης με έντονη έκλυση υδρατμών, οι οποίοι οδηγούν σε διογκωμένο υλικό εντυπωσιακών διαστάσεων πορώδους υφής (εικ. 141). Ο μονόλιθος που σχηματίζεται είναι η ανθρακοποιημένη ζάχαρη η οποία μετά από καλή έκπλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φίλτρο νερού σαν ενεργός άνθρακας.

4.2 Ανθρακοποίηση 4-νιτροανιλίνης

Δεύτερο αντίστοιχο παράδειγμα είναι η ανθρακοποίηση της 4-νιτροανιλίνης (εικ. 142-α) από θειικό οξύ, όπου η αντίδραση πραγματοποιείται ακαριαία σχηματίζοντας αφρό άνθρακα. Σε πορσελάνινο καψάκι τοποθετούμε 1 g 4-νιτροανιλίνης (εικ. 142-β) και προσθέτουμε 0,5 ml πυκνού θειικού οξέος.



Εικ. 142. α) Μόριο 4-νιτροανιλίνης, β) έναρξη ανθρακοποίησης νιτροανιλίνης με θειικό οξύ, γ) έντονη έκλυση ατμών, δ) σχηματισμός αφρού άνθρακα.

Το μείγμα θερμαίνεται σε πλάκα για να υποστεί τήξη η οργανική ένωση και να αντιδράσει με το οξύ. Σε λίγο λαμβάνει χώρα έντονη εκπομπή καπνού (εικ. 142-γ) αποτελούμενη από τα αέρια άζωτο, υδρατμούς και διοξείδιο του θείου, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$C_6H_6N_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 6C + 4H_2O \uparrow + N_2 \uparrow + SO_2 \uparrow$$

Τα εκλυόμενα αέρια παρασέρνοντας το ανθρακοποιημένο υλικό σχηματίζουν, ακαριαία, κατακόρυφη στήλη αφρού άνθρακα με ιδιαίτερη αίσθηση στην υφή (εικ. 142-δ). Ο αφρός άνθρακα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν θερμομονωτικό υλικό ή σαν φίλτρο προσρόφησης αέριων ρύπων.

4.3 Φίδι του Φαραώ

Το επόμενο πείραμα γίνεται συνήθως για λόγους εντυπωσιασμού, αφήνοντας την αίσθηση ότι κάτι μυστηριώδες και μεταφυσικό συμβαίνει. Συχνά ονομάζεται φίδι του Φαραώ, γιατί ένα υλικό με σχήμα φιδιού εμφανίζεται από το πουθενά (όπως τα φίδια που απεικονίζονται να βγαίνουν από το μέτωπο των Φαραώ).

Τοποθετούμε σε ύαλο ωρολογίου μικρή ποσότητα λευκής σκόνης θειοκυανικού υδραργύρου $Hg(SCN)_2$ και αναφλέγουμε με αναπτήρα. Τότε παρατηρείται έντονη διόγκωση του υλικού με ανάπτυξη 'alien' σχημάτων όπως φαίνεται στην εικόνα 143. Η διόγκωση του στερεού οφείλεται στην έκλυση αερίων που παράγονται στην εξώθερμη αντίδραση καύσης, τα οποία συμπαρασύρουν το στερεό ίζημα του θειούχου υδραργύρου HgS και του νιτριδίου του άνθρακα C_3N_4 που δημιουργείται, σύμφωνα με το επόμενο σχήμα:

$$2\,Hg(SCN)_2 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,HgS + CO_2 \uparrow + 2\,SO_2 \uparrow + C_3N_4$$

Το εντυπωσιακό πείραμα είναι τοξικό λόγω των ενώσεων του υδραργύρου αλλά και της έκλυσης του δηλητηριώδους διοξειδίου του θείου και πρέπει να εκτελείται με προσοχή.

Εικ. 143. Σχηματισμός 'alien' σχημάτων με καύση θειοκυανικού υδραργύρου $Hg(SCN)_2$.

4.4 Φιδάκι άνθρακα

Στο πείραμα αυτό, όπως και στο επόμενο, λαμβάνει χώρα ανθρακοποίηση ενώσεων του άνθρακα, με ταυτόχρονο σχηματισμό προϊόντος σε μορφή φιδιού. Σε μεταλλική επιφάνεια τοποθετούμε μια ταμπλέτα προσανάμματος, όπου πάνω της βάζουμε μια ταμπλέτα γλυκονικού ασβεστίου $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ (χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα ασβεστίου για θεραπεία της οστεοπόρωσης) και αναφλέγουμε το στερεό καύσιμο. Άμεσα συντελείται απανθράκωση του γλυκονικού ασβεστίου και έκλυση αερίων με αποτέλεσμα τη δημιουργία αφρού άνθρακα σε σχήμα φιδιού (εικ. 144). Η αντίδραση που πραγματοποιείται περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:

$$(C_6H_{11}O_7)_2Ca + O_2 \rightarrow 10\ C + 2\ CO_2 \uparrow + CaO + 11\ H_2O$$

Εικ. 144. Σχηματισμός 'φιδιού' από καύση γλυκονικού ασβεστίου $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$.

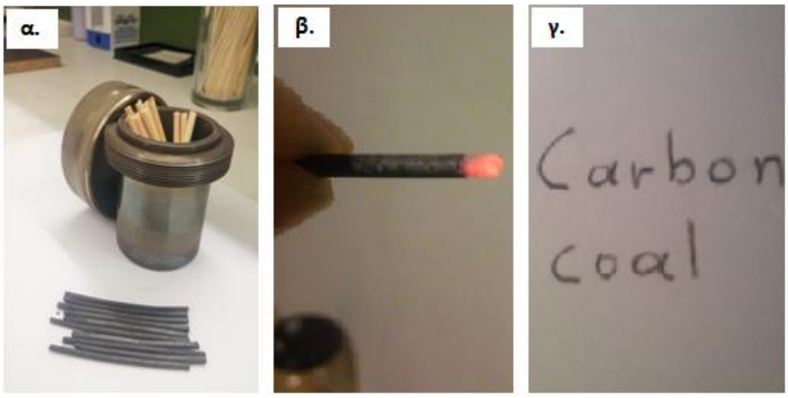
4.5 Ανάφλεξη μείγματος ζάχαρης - σόδας

Σε πορσελάνινο πιατάκι τοποθετούμε 10 g ζάχαρη άχνη ($C_{12}H_{22}O_{11}$) την οποία αναμειγνύουμε με 2,5 g μαγειρικής σόδας ($NaHCO_3$). Στο μείγμα δίνουμε σχήμα πυραμίδας το οποίο αφού περιλούσουμε στη βάση με υγρό ζιπέλαιο (καύσιμο αναπτήρων zippo), το αναφλέγουμε. Στην αρχή προκύπτουν κάποια μαύρα στίγματα που σιγά-σιγά διογκώνονται δημιουργώντας αφρό άνθρακα σε σχήμα φιδιού (εικ. 145). Η ζάχαρη είναι η πηγή του άνθρακα, ενώ η σόδα του διοξειδίου του άνθρακα που προκαλεί και τη διόγκωση του υλικού. Ο αφρός άνθρακα που δημιουργείται αποτελείται από άνθρακα και ανθρακικά άλατα.

Εικ. 145. Σχηματισμός 'φιδιού' από καύση μείγματος ζάχαρης άχνης και μαγειρικής σόδας.

4.6 Ξυλοκάρβουνο

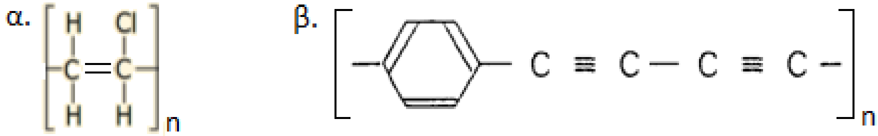
Τα ξυλοκάρβουνα παρασκευάζονται μέσω της απανθράκωσης των ξύλων σε περιορισμένο περιβάλλον οξυγόνου ώστε η καύση να είναι ατελής. Στο συγκεκριμένο πείραμα θα κατασκευάσουμε ξυλοκάρβουνα με χρήση κλιβάνου υψηλών θερμοκρασιών. Κόβουμε στη μέση μερικά ξυλάκια ανάδευσης σαν αυτά που χρησιμοποιούνται για σουβλάκια, και τα τοποθετούμε σε κυλινδρικό δοχείο από ατσάλι, το οποίο φέρει μικρή οπή στην κορυφή του για να διαφεύγουν τα αέρια προϊόντα, αλλά παράλληλα κατά τη θέρμανση να παρεμποδίζεται, όσο το δυνατόν, η είσοδος οξυγόνου στο δοχείο από τον περιβάλλοντα χώρο. Το δοχείο εισάγεται στον φούρνο και θερμαίνεται για 3 ώρες σε θερμοκρασία 500 ^oC. Στο τέλος τα ξυλάκια έχουν ανθρακοποιηθεί (εικ. 146-α) εμφανίζοντας τις ιδιότητες του ξυλοκάρβουνου, δηλαδή με χρήση φλόγας μπορούν να πυρωθούν (εικ. 146-β) ή να τα χρησιμοποιήσουμε σαν κάρβουνο σχεδίασης για ζωγραφική σε χαρτί (εικ. 146-γ).



Εικ. 146. α) Παρασκευή ξυλοκάρβουνου μετά από θέρμανση ξύλου για 3 ώρες σε θερμοκρασία 500 ^oC και περιορισμένη ατμόσφαιρα οξυγόνου, β) με φλόγα πυρώνει σαν κάρβουνο, γ) μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε σαν μολύβι.

Η κυτταρίνη αποτελεί το κύριο συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτικών κυττάρων. Είναι ένα πολυσακχαρίτης που αποτελείται από περισσότερα από 10.000 μόρια γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$). Από τη στοιχειομετρία του μοριακού τύπου προκύπτει ότι ο άνθρακας που περιέχει η κυτταρίνη αποτελεί το 40 % της μάζας της, αλλά κατά την ανθρακοποίησή της εμφανίζει μικρή απόδοση, αφού αφήνει σαν ανθρακικό υπόλειμμα μόνο το 20 %. Το ξύλο που περιέχει και άλλες ουσίες, εκτός από κυτταρίνη, εμφανίζει μικρότερη ακόμη απόδοση.

Υπάρχουν βέβαια υλικά που παρουσιάζουν μεγάλο ποσοστό ανθρακοποίησης, όπως το πολυμερές PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) $[-CH_2-CHCl-]_n$ (εικ. 147-α), του οποίου η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι 63 % w/w ενώ η απόδοση ανθρακοποίησής του 50 %, και το πολυμερές poly-phenylene butadiynylene [-C_6H_4-C≡C-C≡C-]$_n$ (εικ. 147-β) που περιέχει 97 % w/w άνθρακα και αφήνει ανθρακικό υπόλειμμα 96 % , δηλ. σχεδόν όλη την ποσότητα άνθρακα που περιέχει.

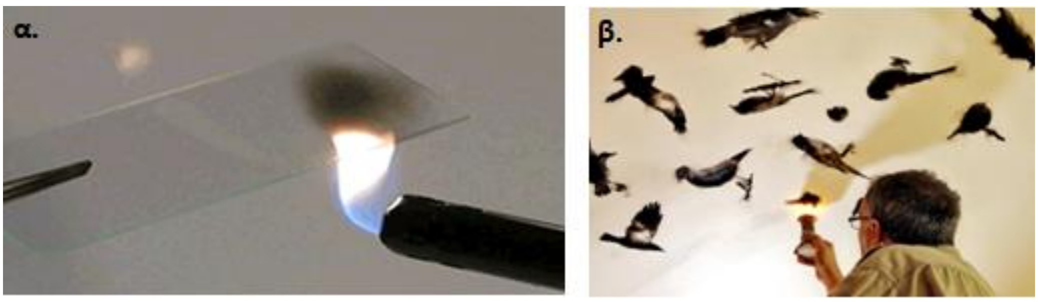


Εικ. 147. α) Πολυβινυλοχλωρίδιο με απόδοση ανθρακοποίησης 50% και β) poly-phenylene butadiynylene με απόδοση 96 %.

4.7 Αιθάλη και ιδιότητες

Για την παραγωγή αιθάλης (φούμο) μπορούμε να πλησιάσουμε στο πάνω μέρος της φλόγας (κίτρινη απόχρωση) ενός αναπτήρα βουτανίου, ένα γυαλάκι μικροσκοπίου (ή ένα πιατάκι του καφέ). Η καύση του υδρογονάνθρακα σε συνθήκες δωματίου είναι ατελής, και ενώ το υδρογόνο δίνει υδρατμούς, ο άνθρακας εκτός από διοξείδιο του άνθρακα σχηματίζει και προϊόντα ατελούς καύσης. Αυτό ενισχύεται και από τη χρήση του πάνω μέρους της φλόγας που εμφανίζει μικρότερη θερμοκρασία, αλλά και από την κρύα επιφάνεια του γυαλιού, με αποτέλεσμα την εναπόθεση αιθάλης πάνω του (εικ. 148-α), σύμφωνα με την επόμενη χημική εξίσωση:

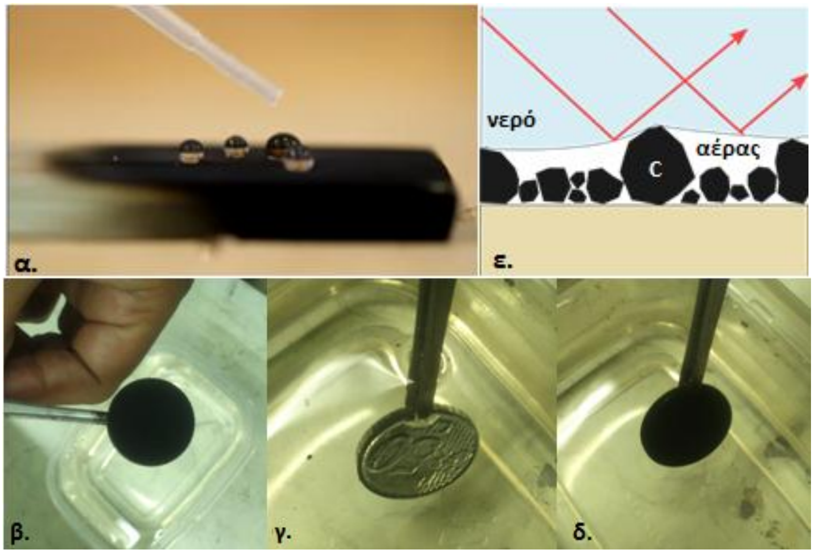
$$C_4H_{10} + 4\,O_2 \rightarrow 2\,C +\; CO\uparrow + CO_2\uparrow + 5\,H_2O$$



Εικ. 148. α) Εναπόθεση αιθάλης πάνω σε γυαλί με φλόγα, β) σχεδίαση με την αιθάλη που δημιουργεί η φλόγα κεριού.

Με την αιθάλη μπορούμε να πειραματιστούμε χρησιμοποιώντας δύο ιδιότητές της. Στην πρώτη περίπτωση μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το ίχνος που αφήνει η αιθάλη κατά την εναπόθεσή της πάνω σε μια επιφάνεια. Με χρήση λοιπόν κεριών, με φυτίλια διαφορετικού πάχους, πλησιάζοντας τη φλόγα σε μια επιφάνεια μπορούμε να σχεδιάσουμε πάνω σε αυτή. Ούτως ή άλλως η ζωγραφική με καπνό είναι μια ενδιαφέρουσα τεχνική που δίνει μερικές φορές πιο ευαίσθητες και περίπλοκες εικόνες από αυτές του γραφίτη (εικ. 148-β).

Η δεύτερη ιδιότητα του άνθρακα που μπορούμε να διαπιστώσουμε μέσω της αιθάλης είναι η υδροφοβικότητά του. Στην επιφάνεια ενός γυαλιού δημιουργούμε στρώμα αιθάλης με τη φλόγα ενός κεριού (εναλλακτικά φλόγα τολουολίου ή ισοπροπανόλης). Στη συνέχεια με ένα σταγονόμετρο ρίχνουμε μερικές σταγόνες νερού πάνω στην καπνισμένη επιφάνεια παρατηρώντας ότι αυτές δεν απορροφώνται από την καπνιά, αλλά μπορούν και διατηρούν το σφαιρικό σχήμα τους εξαιτίας της υδροφοβικότητας που εμφανίζει ο άνθρακας (εικ. 149-α). Μάλιστα αν δώσουμε μικρή κλίση στο γυαλί τα υδάτινα σφαιρίδια κυλάνε ταχέως με εντυπωσιακό τρόπο σαν να είναι μεταλλικά.



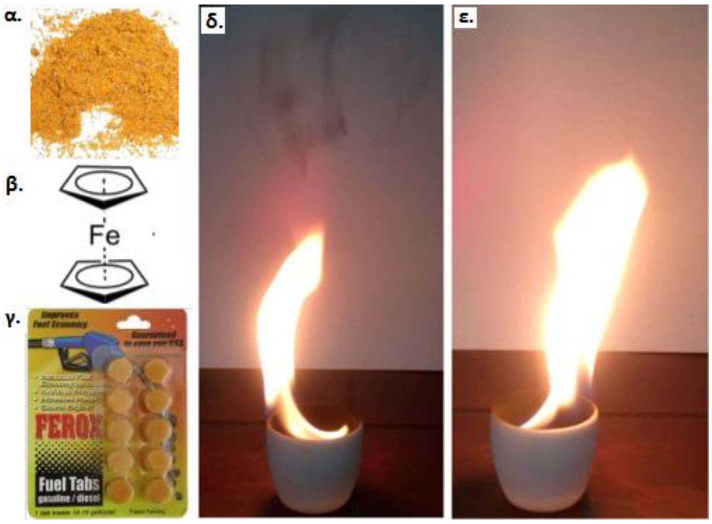
Εικ. 149. Υδροφοβικότητα άνθρακα: α) Σταγονίδια νερού πάνω σε γυαλί επικαλυμμένο με αιθάλη, β) και δ) καπνισμένο νόμισμα 50 λεπτών στον αέρα πριν και μετά τη βύθισή του σε νερό, γ) μέσα στο νερό φαίνεται το ανάγλυφό του σαν να μην καπνίστηκε, ε) ολική ανάκλαση του φωτός όταν προσπίπτει απ' το νερό στον αέρα που εγκλωβίζεται από τα σωματίδια της αιθάλης.

Την ίδια ιδιότητα εκμεταλλευόμαστε και στο επόμενο πείραμα. Κρατώντας ένα νόμισμα των 50 λεπτών του ευρώ με μία λαβίδα, δημιουργούμε πάνω του, με τη φλόγα ενός κεριού, στρώμα αιθάλης (εικ. 149-β). Η αιθάλη κατά την εναπόθεσή της στο γυαλί δημιουργεί τραχιά επιφάνεια καπνιάς, ανάλογης μορφής με το ανάγλυφο του νομίσματος. Το χρώμα της καπνιάς είναι φυσικά μαύρο, αλλά η τραχύτητα της επιφάνειας την καθιστά ακόμη σκοτεινότερη, αφού κάποια ακτίνα που ανακλάται πάνω σε ένα νανοσωματίδιο άνθρακα συχνά προσπίπτει σε ένα άλλο και απορροφάται. Βυθίζουμε το νόμισμα σε νερό και τότε φαίνεται καθαρά το ανάγλυφο της επιφάνειάς του σε ασημένια απόχρωση, λες και εξαφανίστηκε ξαφνικά όλη η αιθάλη (εικ. 149-γ). Αν όμως τραβήξουμε το νόμισμα έξω από το νερό διαπιστώνουμε μετά εκπλήξεως ότι η αιθάλη είναι στη θέση της και το νόμισμα στεγνό, αφού η καπνιά το καθιστά αδιάβροχο (εικ. 149-δ). Γιατί τότε φάνηκε το νόμισμα καθαρό; Τα σωματίδια αιθάλης είναι αρκετά υδρόφοβα, έτσι ώστε το νερό να διαβρέχει μόνο τα πολύ ψηλά κομμάτια της αιθάλης. Η επιφανειακή τάση συγκρατεί το νερό μεταξύ γειτονικών σωματιδίων αιθάλης ώστε ανάμεσά τους να παραμένει εγκλωβισμένος αέρας, δημιουργώντας έτσι στρώμα αέρα μεταξύ του νερού και της αιθάλης. Όταν το φώς κατευθύνεται προς το νόμισμα, από το νερό, μέσο με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, συναντά το στρώμα αέρα, μέσο με μικρότερο δείκτη διάθλασης, με αποτέλεσμα να υφίσταται ολική ανάκλαση και να επανεκπέμπεται (εικ. 149-ε), κάνοντάς το να φαίνεται ασημί (αφού εκπέμπεται μεγαλύτερο τμήμα του φάσματος της ορατής ακτινοβολίας και όχι μόνο οι χρυσαφί αποχρώσεις που διέχεε το μέταλλο του νομίσματος των 50 λεπτών πριν αυτό καπνιστεί).

Στο σημείο αυτό θα αναφέρουμε ένα πείραμα μείωσης της αιθάλης (carbon soot) που εκπέμπεται κατά την ατελή καύση ενός υδρογονάνθρακα. Η ουσία που θα χρησιμοποιήσουμε είναι σύμπλοκο του σιδήρου Fe^{2+}, δηλ. η οργανομεταλλική ένωση φεροκένιο με μοριακό τύπο $Fe(C_5H_5)_2$, η οποία έχει μορφή σκόνης χρώματος ελαφρά πορτοκαλί (εικ. 150-α). Ανήκει στην κατηγορία των ενώσεων σάντουιτς επειδή εκατέρωθεν του ιόντος σιδήρου Fe^{2+} είναι συνδεδεμένα παράλληλα μεταξύ τους δύο κυκλοπενταδιενύλια ($C_5H_5^-$) (εικ. 150-β).

Σε ένα καψάκι αλουμίνας ρίχνουμε μικρή ποσότητα υγρού καυσίμου αναπτήρων ζιπέλαιο (zippo lighter fluid) και το αναφλέγουμε. Παρατηρούμε, μετά από λίγο, πάνω από τη φλόγα να ανυψώνεται μαύρος καπνός που περιέχει αιθάλη (εικ. 150-δ), μια και η καύση είναι ατελής. Στη συνέχεια επαναλαμβάνουμε το πείραμα, διαλύοντας στο ζιπέλαιο μικρή ποσότητα φεροκενίου. Σε αυτή την περίπτωση πάνω από τη φλόγα δεν παρατηρείται έκλυση αιθάλης (εικ. 150-ε). Αυτό οφείλεται στην καταλυτική δράση του φεροκενίου που οξειδώνει την αιθάλη, που παράγεται κατά την ατελή καύση του υδρογονάνθρακα του αναπτήρα, προς διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$C + O_2 \xrightarrow{\text{κατάλυση με φεροκένιο}} CO_2$$

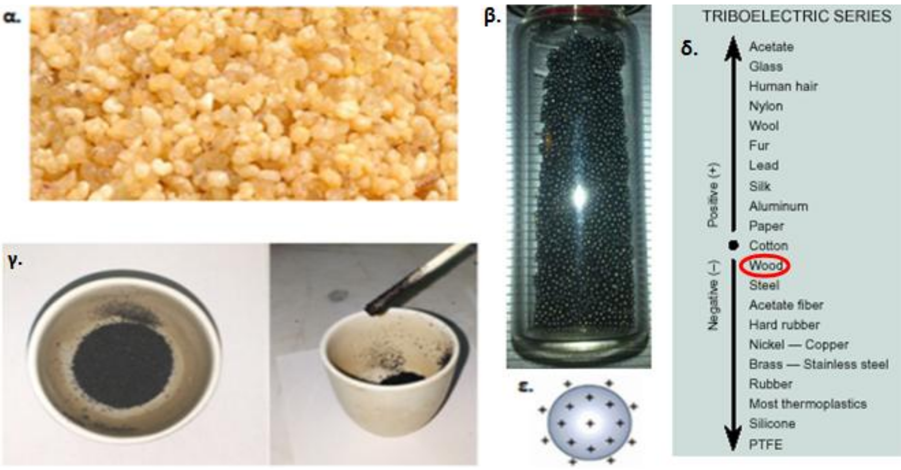


Εικ. 150. α) Σκόνη φεροκενίου $Fe(C_5H_5)_2$, β) συντακτικός τύπος φεροκένιου όπου εκατέρωθεν του ιόντος Fe^+ συνδέονται δύο κυκλοπενταδιενύλια ($C_5H_5^-$), γ) ταμπλέτες φεροκενίου για χρήση ως πρόσθετου καυσίμου, δ) καύση ζιπέλαιου απουσία φεροκενίου όπου εκλύεται αιθάλη, ε) καύση ζιπέλαιου παρουσία φεροκένιου όπου δεν παρατηρείται έκλυση αιθάλης.

Το φεροκένιο, λόγω της ιδιότητάς του να δρα καταλυτικά οξειδώνοντας τον άνθρακα, χρησιμοποιείται σε μορφή ταμπλετών ως προσθετικό καυσίμου σε αυτοκίνητα (εικ. 150-γ), ώστε να μειώνει την αιθάλη που παράγεται στο χώρο καύσης του κινητήρα, κυρίως των πετρελαιοκινητήρων, και έτσι τα καυσαέρια να εξέρχονται καθαρότερα στο περιβάλλον, ενώ παράλληλα υπόσχεται και αύξηση της ιπποδύναμης κατά 10 έως 20 %.

4.8 Ηλεκτροστατικά σφαιρίδια άνθρακα

Σε αυτό το πείραμα θα παρασκευάσουμε σφαιρίδια άνθρακα από ανθρακοποιημένη ρητίνη. Σε πορσελάνινο καψάκι τοποθετούμε σφαιρικούς κόκκους ρητίνης μεγέθους 0,5 mm περίπου (εικ. 151-α) και θερμαίνουμε στους 350 ^oC για δύο ώρες παρουσία αέρα. Όταν βγάζουμε το καψάκι παρατηρούμε ότι η ρητίνη έχει απανθρακωθεί μετασχηματιζόμενη σε μαύρα γυαλιστερά σφαιρίδια άνθρακα διαστάσεων 0,1 έως 0,3 mm περίπου (εικ. 151-β). Αν ανακατέψουμε τα σφαιρίδια με ένα ξύλινο καλαμάκι, παρατηρούμε ότι οι κόκκοι άνθρακα απωθούνται μεταξύ τους διότι ηλεκτρίζονται με τριβή από το ξύλο, όπου μερικοί κόκκοι έλκονται από τα τοιχώματα του δοχείου λόγω επαγωγικής φόρτισης αυτού (εικ. 151-γ).



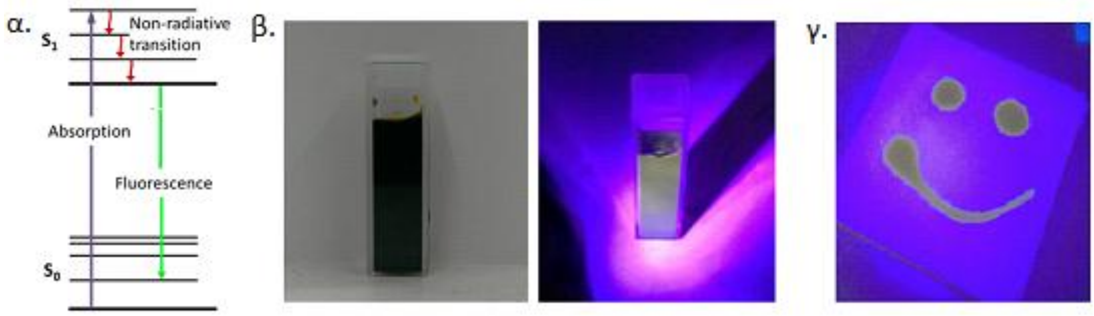
Εικ. 151. α) Κόκκοι ρητίνης, β) ανθρακοποιημένα σφαιρίδια ρητίνης, γ) φόρτιση με τριβή των κόκκων άνθρακα με ξύλινο καλαμάκι, δ) λίστα είδους ηλέκτρισης υλικών από τριβή, ε) θετικά φορτισμένοι κόκκοι άνθρακα.

Σύμφωνα με την εμπειρική λίστα της ηλεκτροστατικής φόρτισης των μονωτικών υλικών με τριβή (triboelectric series) (εικ. 151-δ), το ξύλο βρίσκεται περίπου στη μέση, εμφανιζόμενο σαν υλικό που ελαχιστοποιεί τη στατική φόρτιση γιατί ηλεκτρίζεται ελαφρώς αρνητικά (συνήθως), με πιθανότητα τα σφαιρίδια άνθρακα να είναι το υλικό που δίνει τα ηλεκτρόνια στο ξύλο και αυτά να φορτίζονται θετικά (εικ. 151-ε).

4.9 Φθορίζον μελάνι άνθρακα

Τα φθορίζοντα μελάνια μπορεί να είναι αόρατα μετά την εκτύπωση και να γίνονται ορατά κάτω από υπεριώδες φώς (λάμπα UV) ή να είναι ορατά σε ένα χρώμα και να φθορίζουν σε διαφορετικό χρώμα κάτω από υπεριώδες φως. Σε αυτή την παράγραφο θα παρασκευάσουμε φθορίζον μελάνι άνθρακα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία τελειών άνθρακα (C-dots), δηλ. σφαιρικών νανοσωματιδίων άνθρακα μικρότερων από 10 nm, τα οποία εμφανίζουν το φαινόμενο του φθορισμού. Φθορισμός (φαινόμενο Stokes) είναι το φαινόμενο όπου, μετά τη διέγερση των ατόμων ενός υλικού, η ενέργεια των φωτονίων εκπομπής είναι μικρότερη από αυτή των φωτονίων διέγερσης, δηλ. εκπέμπεται ακτινοβολία σε μεγαλύτερο μήκος κύματος από αυτό της απορρόφησης. Συγκεκριμένα όταν ένα άτομο διεγερθεί από τη θεμελιώδη κατάσταση S_o στη διεγερμένη S_1, μπορεί να μην αποδιεγερθεί απευθείας στη θεμελιώδη S_o, αλλά να μεταπέσει πρώτα σε εσωτερικές υποστάθμες της διεγερμένης κατάστασης (δονητικές ή περιστροφικές καταστάσεις) αποβάλλοντας ενέργεια χωρίς ακτινοβολία μέσω των κρούσεων του ατόμου με τα γειτονικά του άτομα. Στη συνέχεια αφού βρεθεί στην κατώτερη υποστάθμη της S_1 μεταπίπτει στη θεμελιώδη εκπέμποντας ακτινοβολία μικρότερης συχνότητας από αυτή της διέγερσης (εικ. 152-α). Στα C-dots η διέγερση γίνεται στο UV, ενώ η αποδιέγερση μέσω ακτινοβολίας στο ορατό (πράσινο).

Για τη δημιουργία C-dots διαλύουμε σε 10 ml νερού 3 g κιτρικού οξέος $C_6H_8O_7$, ως πηγή άνθρακα, και 3 g ουρίας $CO(NH_2)_2$, ως πηγή επιφανειακών υδρόφιλων ομάδων $–NH_2$ (η προσκόλλησή τους στα νανοσωματίδια άνθρακα θα τους δώσουν υδρόφιλη συμπεριφορά). Το διάλυμα ακτινοβολείται με μικροκύματα ισχύος 700 W για 5 min για να προκύψει ανθρακοποιημένο στερεό. Στη συνέχεια διασπείρουμε το στερεό σε 25 ml νερό και διηθούμε, έτσι ώστε να απομακρύνουμε αδιάλυτα σωματίδια από το καστανόχρωμο διάλυμα των C-dots. Μέρος του διηθημένου διαλύματος μπορούμε να το τοποθετήσουμε σε γυάλινη κυψελίδα, και αφού ακτινοβοληθεί με λάμπα υπεριώδου να παρατηρήσουμε φθορισμό με εκπομπή χαρακτηριστικού πράσινου χρώματος (εικ. 152-β). Για χρήση σαν φθορίζον μελάνι, μπορούμε να σχεδιάσουμε σε μια χαρτοπετσέτα με το αραιό διάλυμα και να εμφανίσουμε το σχέδιο στο σκοτάδι με έκθεση σε ακτινοβολία UV (εικ. 152γ).



Εικ. 152. α) Μηχανισμός φθορισμού, β) καστανόχρωμο διάλυμα C-dots που φθορίζει στο ορατό, γ) σχέδιο με χρήση του διαλύματος σε χαρτοπετσέτα το οποίο γίνεται ορατό στο σκοτάδι αν ακτινοβοληθεί με UV.

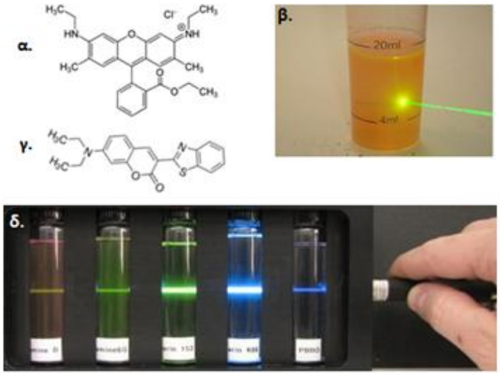
Εναλλακτικά μπορούμε να παρασκευάσουμε C-dots από απλά υλικά μαγειρικής. Συγκεκριμένα αναμειγνύουμε σε γυάλινο δοχείο που περιέχει 15 ml νερό, 2,2 g σκόνη ξινού (κιτρικό οξύ που χρησιμοποιείται στη συντήρηση τροφίμων ή στη μαγειρική) και ίση ποσότητα φαρμακευτικής αμμωνίας $(NH_4)_2CO_3$ (στερεή αμμωνία). Τοποθετούμε το μείγμα σε μικροκύματα ρυθμίζοντας την ισχύ στα 700W για 5 min και εργαζόμαστε όπως παραπάνω. Το διάλυμα C-dots που προκύπτει, αν το παρατηρήσουμε στο σκοτάδι εκθέτοντάς το σε ακτινοβολία UV εμφανίζει φθορισμό εκπέμποντας στο ορατό (πράσινο) (εικ. 153-α,β). Δέσμη λέιζερ που διαπερνάει το διάλυμα γίνεται ορατή, εμφανίζοντας το φαινόμενο σκέδασης Tyndall, φαινόμενο που εμφανίζεται στα κολλοειδή διαλύματα (διαλύματα που τα διεσπαρμένα σωματίδια είναι μεγέθους από 1 έως 1000 nm), το δε διάλυμα εμφανίζει φθορισμό και στο ορατό, αφού αν χρησιμοποιήσουμε πράσινη ακτίνα λέιζερ, αυτή υποβαθμίζεται ενεργειακά σε πορτοκαλί κατά τη διέλευσή της από το διάλυμα C-dots (εικ. 153-γ).

Εικ. 153. α) Διάλυμα C-dots από ξινό και φαρμακευτική αμμωνία, β) με ακτινοβολία UV φθορίζει εκπέμποντας πράσινο, γ) φαινόμενο Tyndall και φθορισμός στο ορατό όπου ακτίνα λέιζερ από πράσινη σε κολλοειδές νερού-γάλακτος (αριστερά) γίνεται πορτοκαλί στο διάλυμα C-dots (δεξιά).

Λόγω του φθορισμού που εμφανίζει το διάλυμα C-dots, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν φίλτρο προστασίας, όπου θα αποκόπτει την υψηλής ενέργειας προσπίπτουσα υπεριώδη ακτινοβολία UV, υποβαθμίζοντάς τη σε ορατή, ή, σαν φίλτρο μετατροπής συγκεκριμένων ακτίνων του ορατού φάσματος σε μικρότερης ενέργειας ορατή ακτινοβολία, όπως την πράσινη σε πορτοκαλί απόχρωση. Την ιδιότητα του φθορισμού εμφανίζουν πολλές οργανικές χρωστικές, μερικές εκ των οποίων χρησιμοποιούνται και στα laser χρωστικής, όπως η ροδαμίνη (Rhodamine) και η κουμαρίνη (Coumarin). Τα laser χρωστικής χρησιμοποιούν ως ενεργό μέσο διαλύματα σύνθετων οργανικών χρωστικών σε κατάλληλους διαλύτες (συνήθως μεθανόλης, αιθανόλης ή νερού), όπου η κατάλληλη επιλογή του είδους της χρωστικής και της συγκέντρωσης αυτής, δίνει τη δυνατότητα δημιουργίας δέσμης laser σε μεγάλο εύρος φάσματος, κυρίως από το ορατό (εικ. 154-ε) μέχρι και το υπέρυθρο.

Τα παράγωγα της ροδαμίνης που χρησιμοποιούνται σε λέιζερ δίνουν μήκη κύματος μεταξύ 570 - 650 nm. Συγκεκριμένα η ροδαμίνη 6G (εικ. 154-α) εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στα 530 nm (πράσινο), ενώ αν χρησιμοποιηθεί σε λέιζερ παράγεται δέσμη στενού εύρους με μήκη κύματος 555-585 nm (κίτρινο) με μέγιστο στα 566 nm.

Γι’ αυτό το διάλυμα ροδαμίνης 6G εμφανίζει φθορισμό στο ορατό, όπου όταν φωτίζεται με λέιζερ πράσινου χρώματος εκπέμπει κίτρινο φως (εικ. 154-β).



ε. Τα χρώματα του ορατού φάσματος

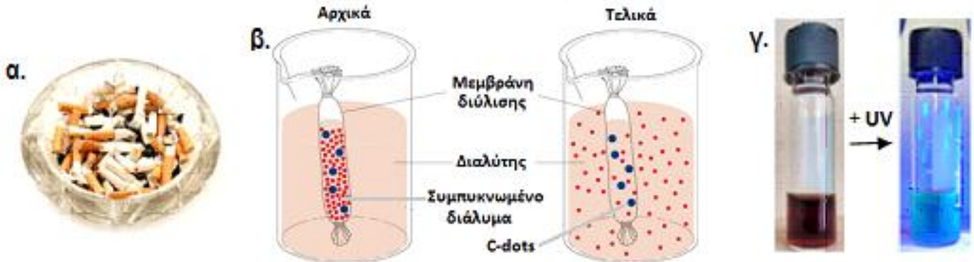
Χρώμα	Μήκος κύματος (nm)
Red	~ 700–635 nm
Orange	~ 635–590 nm
Yellow	~ 590–560 nm
Green	~ 560–500 nm
Blue	~ 500–450 nm
Violet	~ 450–400 nm

Εικ. 154. α) Μοριακός τύπος της χρωστικής ροδαμίνη 6G, β) διάλυμα ροδαμίνης 6G που εμφανίζει φαινόμενο φθορισμού όπου φωτοβολείται με πράσινο λέιζερ και εκπέμπει κίτρινο χρώμα, γ) Μοριακός τύπος της χρωστικής κουμαρίνη 6, δ) δέσμη λέιζερ περνά από 5 φιαλίδια φθοριζόντων χρωστικών (από δεξιά προς τ’ αριστερά: PBBO, κουμαρίνη 480, κουμαρίνη 153, ροδαμίνη 6G και ροδαμίνη B), ε) χρώματα ορατής ακτινοβολίας.

Η κουμαρίνη είναι μία ένωση που υπάρχει σε πολλά φυτά (κουμαριά, μαύρα φασόλια tonka, γλυκό γρασίδι κ.λπ.). Μπορεί όμως να παρασκευασθεί και τεχνητά, όπου ειδικά τροποποιημένα παράγωγά της χρησιμοποιούνται σε λέιζερ χρωστικής δίνοντας δέσμες με μέγιστα μεταξύ 480 - 520 nm σε χρώμα γαλαζοπράσινο. Συγκεκριμένα η κουμαρίνη 6 (εικ. 154-γ) εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στα 444 nm (κυανο-ιώδες), και αν χρησιμοποιηθεί σε λέιζερ δίνει δέσμη εύρους 515-558 nm (πράσινο) και μέγιστο στα 534 nm, εμφανίζοντας και αυτή φθορισμό στο ορατό.

Οι συγκεκριμένες χρωστικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν φίλτρα, όπου, λόγω του φαινομένου του φθορισμού που εμφανίζουν στο ορατό, θα μετατρέπουν την ορατή ακτίνα ενός λέιζερ σε χρώμα μικρότερης συχνότητας. Στην εικόνα 154-δ φαίνεται δέσμη λέιζερ χρώματος ιώδους να περνά ταυτόχρονα μέσα από 5 φιαλίδια φθοριζόντων χρωστικών (κατά σειρά από δεξιά προς τ’ αριστερά οι χρωστικές PBBO ($C_{25}H_{17}NO$), κουμαρίνη 480, κουμαρίνη 153, ροδαμίνη 6G και ροδαμίνη B), όπου λόγω φθορισμού η ακτίνα υποβαθμίζεται ενεργειακά και μεταπίπτει σε χρώματα μικρότερων συχνοτήτων.

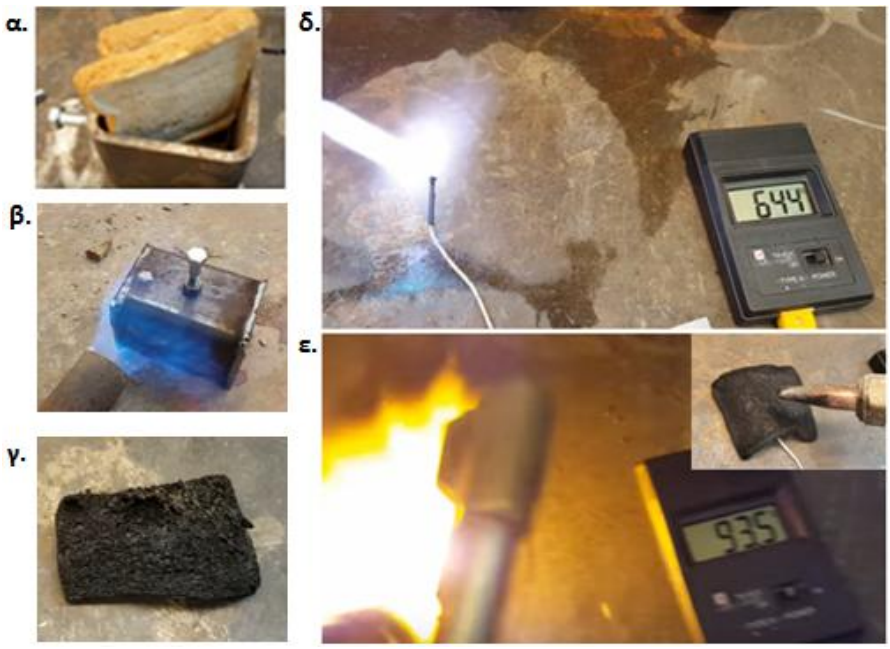
Φθορίζον μελάνι άνθρακα μπορεί να παρασκευασθεί εύκολα και από χρησιμοποιημένα φίλτρα τσιγάρων (εικ. 155-α). Τοποθετούμε μερικά αποτσίγαρα σε μικρή ποσότητα νερού και τα αφήνουμε για 1 ημέρα. Το διάλυμα που προκύπτει περιέχει υπολείμματα της καύσης των τσιγάρων μαζί με C-dots. Ποσότητα του διαλύματος τοποθετείται σε συνθετική κυλινδρική ημιπερατή μεμβράνη (dialysis tubing) εντός νερού, με σκοπό την απομάκρυνση και καθαρισμό των C-dots από τα παραπροϊόντα της καύσης (εικ. 155-β). Το διάλυμα που προκύπτει φθορίζει στο ορατό μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία (εικ. 155-γ).



Εικ. 155. α) Από αποτσίγαρα παίρνουμε το διάλυμά τους σε νερό, β) απεικόνιση διύλισης διαλύματος αποτσίγαρων διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης (τα C-dots είναι τα μεγάλα μπλε σφαιρίδια), γ) φθορισμός διαλύματος C-dots από αποτσίγαρα.

4.10 Θερμομονωτικό πλακίδιο άνθρακα

Από ψωμί του τοστ μπορούμε να κατασκευάσουμε σκληρό πλακίδιο αφρού άνθρακα το οποίο θα εμφανίζει εντυπωσιακές θερμομονωτικές ιδιότητες. Το συγκεκριμένο πείραμα χρειάζεται τεχνική σιδηρουργίας. Κατασκευάζουμε ορθογώνιο πλαίσιο από χυτοσίδηρο, διαστάσεων τέτοιων ώστε να συγκρατεί στη διαγώνιό του δύο φέτες του τοστ, χωρίς αυτές να έρχονται σε επαφή με τα τοιχώματα (εικ. 156-α). Αφού εισάγουμε τις φέτες του τοστ στο πλαίσιο, κλείνουμε την είσοδό του με επιφάνεια από χυτοσίδηρο χρησιμοποιώντας τεχνική συγκόλλησης μετάλλων. Στα πλάγια της κατασκευής έχουμε φτιάξει οπή με σπείρωμα για να δεχτεί βίδα, από την οποία εισάγουμε αέριο αργό, αποβάλλοντας έτσι τον αέρα απ’ το μεταλλικό δοχείο. Βιδώνουμε τη βίδα στην οπή, όχι πολύ σφιχτά, για να μπορούν να διαφύγουν τα αέρια που θα δημιουργηθούν εντός του πλαισίου. Στη συνέχεια πυρολύουμε εξωτερικά το μεταλλικό δοχείο με μπλε οξυακετυλενική φλόγα (εικ. 156-β). Για μερικά λεπτά διαφεύγουν πτητικά αέρια από την οπή του πλαισίου δίνοντας κιτρινοκόκκινη φλόγα. Μόλις η φλόγα αποκτήσει μπλε χρώμα σταματάμε τη διαδικασία. Ανοίγουμε το πλαίσιο και παρατηρούμε ότι το ψωμί έχει απανθρακωθεί, μετασχηματιζόμενο σε μαύρο σκληρό πλακίδιο που αποτελείται από συμπυκνωμένο αφρό άνθρακα, δηλ. πορώδη διάταξη ατόμων άνθρακα που οι συνθήκες δεν το άφησαν να διογκωθεί, αλλά να μεταμορφωθεί σε μηχανικά άκαμπτο πλακίδιο (εικ. 156-γ). Χρησιμοποιώντας φλόγα θερμοκρασίας άνω των 600 Fahrenheit (≈315 ^{o}C) (εικ. 156-δ) θερμαίνουμε το πλακίδιο από την πάνω πλευρά, τοποθετώντας αισθητήρα θερμότητας ηλεκτρονικού οργάνου μέτρησης της θερμοκρασίας στην κάτω πλευρά του. Η ένδειξη του θερμομέτρου είναι περίπου 93 F (≈34 ^{o}C) (εικ. 156-ε), που σημαίνει ότι το πλακίδιο αφρού άνθρακα, λόγω της θερμικής αντοχής του άνθρακα (εξάχνωση στους 3550 ^{o}C) και της μονωτικής ιδιότητας του εγκλωβισμένου αέρα στο εσωτερικό της δομής του [θερμική αγωγιμότητα αέρα 0,02 W/(m·K)], εμποδίζει τη θερμότητα να το διαπεράσει, εμφανίζοντας εξαιρετική θερμομόνωση.



Εικ. 156. α, β, γ) Πυρόλυση ψωμιού τοστ που δίνει σκληρό πλακίδιο αφρού άνθρακα, δ, ε) το πλακίδιο εμφανίζει μεγάλη θερμομόνωση.

4.11 Μαγνητικός άνθρακας από σπίρτα

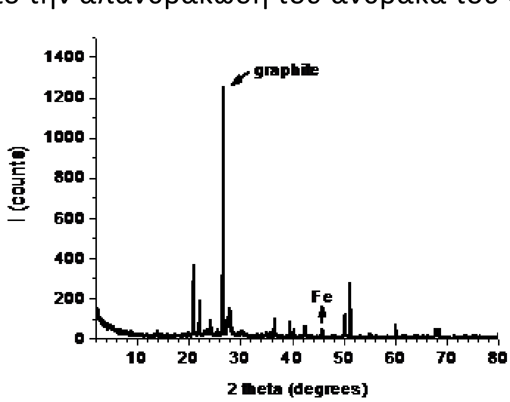
Το σπίρτο είναι ένα προϊόν που χρησιμοποιείται για να ανάψουμε φωτιά. Αποτελείται από ένα ξυλάκι όπου το ένα άκρο του, η κεφαλή, περιέχει εύφλεκτο υλικό. Αυτό είναι μείγμα φωσφόρου (P), θείου (S), νιτρικού καλίου (KNO_3) και οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3), όπου το τελευταίο χρειάζεται για να δώσει χρώμα στην κεφαλή. Η κεφαλή ανάβει με τη θερμότητα που παράγεται κατά την τριβή της με κατάλληλη επιφάνεια. Το καύσιμο υλικό είναι ο φώσφορος και το θείο, το νιτρικό κάλιο είναι η πηγή οξυγόνου της καύσης, ενώ το ξύλο χρειάζεται για να συντηρήσει τη φλόγα μετά την ταχεία ανάφλεξη της κεφαλής. Από ένα σπιρτόκουτο ανάβουμε μερικά σπίρτα και όταν η φωτιά σβήσει, κόβουμε και κρατάμε τις καμένες κεφαλές. Αν σε αυτές πλησιάσουμε έναν μαγνήτη θα παρατηρήσουμε ότι έλκονται από αυτόν (εικ. 157).

Εικ. 157. Η κεφαλή ενός σπίρτου περιέχει οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3). Άνθρακας που προέρχεται από την καύση του ξύλου ανάγει το Fe_2O_3, δίνοντας μεταλλικό σίδηρο (Fe), με αποτέλεσμα η καμένη κεφαλή να έλκεται από έναν μαγνήτη.

Οι καμένες κεφαλές των σπίρτων έλκονται απ' τον μαγνήτη διότι περιέχουν διασπορά σωματιδίων μεταλλικού σιδήρου. Ο μεταλλικός σίδηρος προήλθε από την αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του σιδήρου που προκάλεσε ο άνθρακας. Ο άνθρακας εμφανίζεται ως υπόλειμμα ανθρακοποίησης του ξύλου, η δε χημική αντίδραση αναγωγής παριστάνεται από την επόμενη εξίσωση:

$$Fe_2O_3 + 3\ C \rightarrow 3\ CO + 2\ Fe$$

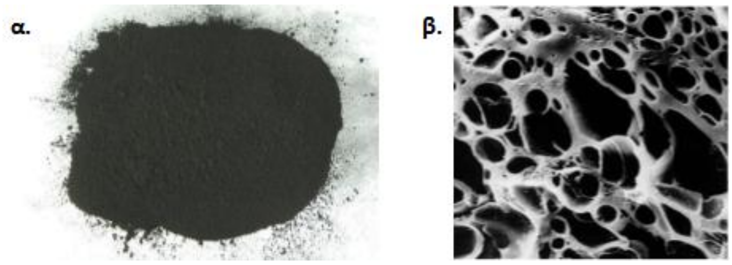
Η ανάλυση ακτίνων Χ (XRD) του υλικού των κεφαλών των σπίρτων έδειξε μικρή κορυφή που μάλλον αντιστοιχεί σε μεταλλικό σίδηρο (γωνία $45{,}8^{o}$), και γι' αυτό εμφανίστηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες του καμένου υλικού (εικ. 158). Επίσης εμφανίστηκαν και άλλες κορυφές, με τη μεγαλύτερη από αυτές να αντιστοιχεί σε γραφίτη που προήλθε από την απανθράκωση του άνθρακα του ξύλου.



Εικ. 158. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των καμένων κεφαλών σπίρτων όπου εμφανίζεται μικρή κορυφή που μάλλον αντιστοιχεί σε μεταλλικό σίδηρο, καθώς και μεγάλη κορυφή λόγω γραφίτη.

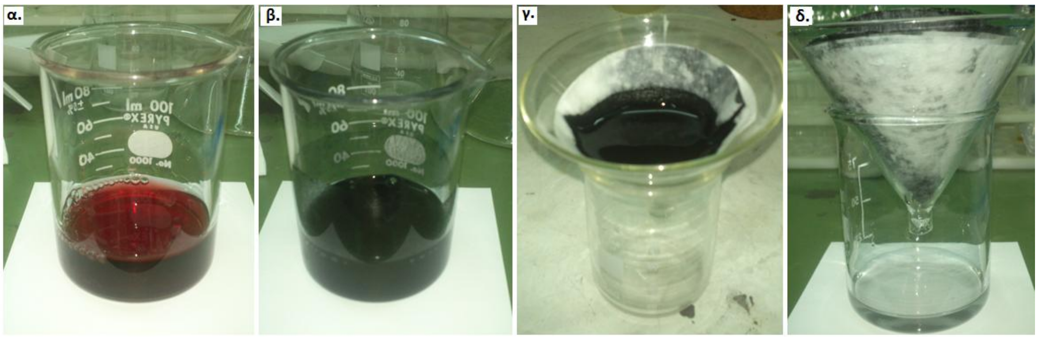
4.12 Αποχρωματισμός κόκκινου κρασιού με ενεργό άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας (εικ. 159-α) εμφανίζει εξαιρετικά πορώδη επιφάνεια (εικ. 159-β) που του προσδίδει αυξημένες διαστάσεις εμβαδού (300 –1500 m^2 / g). Λόγω αυτής του της ιδιότητας είναι πολύ προσροφητικός, και χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές όπως, σε φίλτρα αέρα και νερού, σε αποχρωματισμό βαφών, σε επεξεργασία λυμάτων, στην ιατρική για τη δέσμευση δηλητηρίων κ.λπ.



Εικ. 159. α) Ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης, β) πορώδης υφή του ενεργού άνθρακα.

Σε αυτό το πείραμα θα χρησιμοποιήσουμε ενεργό άνθρακα για τον αποχρωματισμό κόκκινου κρασιού. Σε γυάλινο δοχείο τοποθετούμε 20 ml κόκκινο κρασί (εικ. 160-α) και μέσα σε αυτό ρίχνουμε 1,66 g σκόνη ενεργού άνθρακα (εικ. 160-β). Το διάλυμα αφού αναδευτεί για 30 min, στη συνέχεια το διηθούμε (εικ. 160-γ). Το αποτέλεσμα είναι να αποχρωματιστεί πλήρως το κρασί δίνοντας διάφανο υγρό (εικ. 160-δ).

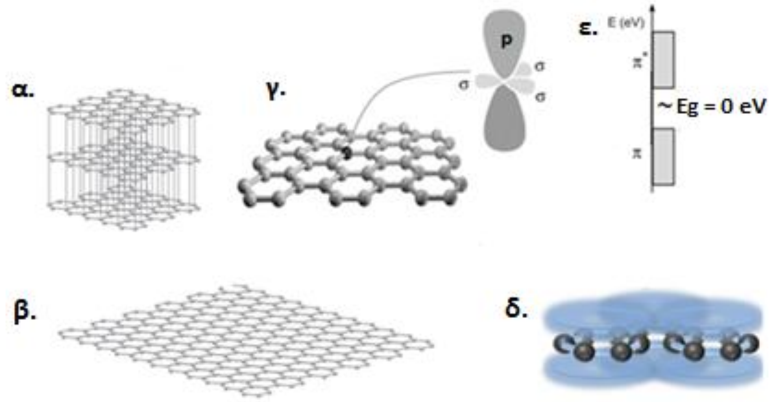


Εικ. 160. α) Κόκκινο κρασί, β) ενεργός άνθρακας προστίθεται στο κρασί, γ) διήθηση του διαλύματος μετά από 30 min ανάδευσης, δ) αποχρωματισμός του κρασιού.

Το κόκκινο κρασί περιέχει πολυφαινόλες (τανίνες) που δίνουν και το αντίστοιχο άρωμα και χρώμα στο ποτό. Οι πολυφαινόλες στη δομή τους περιέχουν διάφορες λειτουργικές ομάδες, όπως υδροξυλομάδες (-OH), καρβοξυλομάδες (-COOH) κ.α., οι οποίες έλκονται πάνω στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα με δεσμούς υδρογόνου ή ηλεκτροστατικά, και δεσμεύονται από αυτόν. Κατά τη διήθηση, ο ενεργός άνθρακας μαζί με τις προσροφημένες στην επιφάνειά του ουσίες παραμένει στο φίλτρο, ενώ το κρασί διαπερνά το φίλτρο ως άχρωμο υγρό.

4.13 Αγώγιμος γραφίτης

Ο γραφίτης εμφανίζει μεγάλη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας έως 10^5 S/m. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη (εικ. 161-α) εξηγείται με την αγωγιμότητα της δομικής του μονάδας που είναι το γραφένιο (εικ. 161-β). Το γραφένιο είναι επίπεδη διάταξη ατόμων άνθρακα, ατομικού πάχους, όπου τα άτομα διατάσσονται σε εξαγωνικούς βενζολικούς δακτυλίους, όπως στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Κάθε άτομο άνθρακα δημιουργεί υβριδισμό sp^2 και συνδέεται με τα διπλανά του άτομα με τρεις σ ομοιοπολικούς δεσμούς σε επίπεδη διάταξη (γωνία μεταξύ των σ δεσμών 120^o), και με έναν π δεσμό (εικ. 161-γ). Ο π δεσμός δημιουργείται από τα $2p_z$ ανυβριδοποίητα ατομικά τροχιακά διπλανών ατόμων, τα οποία είναι κάθετα στην επίπεδη δομή του γραφενίου, και εφόσον είναι παράλληλα μεταξύ τους αλληλοεπικαλύπτονται δημιουργώντας π και π* δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά (εικ. 161-ε). Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία πάνω από το γραφένιο ενός π - νέφους απεντοπισμένων ηλεκτρονίων (εικ. 161-δ).



Εικ. 161. α) Μοριακή δομή γραφίτη που αποτελείται από παράλληλα φύλλα γραφενίου, β) επίπεδη δομή γραφενίου, γ) κάθε άτομο άνθρακα στο γραφένιο ενώνεται με τα γειτονικά του άτομα με τρεις σ επίπεδους δεσμούς και έναν π δεσμό μεταξύ δύο p_z ατομικών τροχιακών, δ) π – νέφος ηλεκτρονίων πάνω στην επιφάνεια του γραφενίου, ε) το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας είναι σχεδόν μηδενικό.

Το ενεργειακό χάσμα E_g μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι σχεδόν μηδενικό (εικ. 161-ε) λόγω της π–συζυγίας που δημιουργείται, αλλά ειδικά στο γραφένιο, και λόγω των ιδιαίτερων κβαντικών φαινομένων που εμφανίζει (π.χ. σημεία Dirac της 1ης ζώνης Brilluin).

Εξ' αιτίας του δεύτερου λόγου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου προσεγγίζεται καλύτερα με το κβαντικό μοντέλο. Κάνοντας χρήση της αρχής της αβεβαιότητας $E \cdot \tau \sim h$, και αντικαθιστώντας την ενέργεια και τον χρόνο από τις σχέσεις ορισμού της διαφοράς δυναμικού ΔV = E / q και της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος I = q / t, έχουμε:

$$\mathrm{E} \cdot \tau \sim \mathrm{h} \rightarrow \Delta\mathrm{V} \cdot \mathrm{q} \cdot \frac{q}{\mathrm{I}} \sim \mathrm{h} \rightarrow \frac{\Delta V}{I} \cdot q^2 \sim \mathrm{h}$$

Το μέγεθος ΔV/I είναι μακροσκοπικό και δηλώνει την ηλεκτρική αντίσταση R του γραφενίου. Αβεβαιότητα υπεισέρχεται στο κβαντικό μέγεθος του φορτίου η οποία είναι τάξεως του φορτίου του ηλεκτρονίου e ($e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C). Άρα:

$$\frac{\Delta V}{I} \cdot q^2 \sim \mathrm{h} \rightarrow \mathrm{R} \cdot \mathrm{e}^2 \sim \mathrm{h} \rightarrow \mathrm{R} \sim \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{e}^2}$$

δηλ. η αντίσταση R του γραφενίου είναι τάξεως h/e^2, όπου h είναι η σταθερά του Plank ($h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J · s). Αντικαθιστώντας τις σταθερές h και e εξάγεται:

$$\mathrm{R} \sim \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{e}^2} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\, J \cdot s}{(1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C})^2} \rightarrow \mathrm{R} \sim 2{,}6 \cdot 10^4 \Omega$$

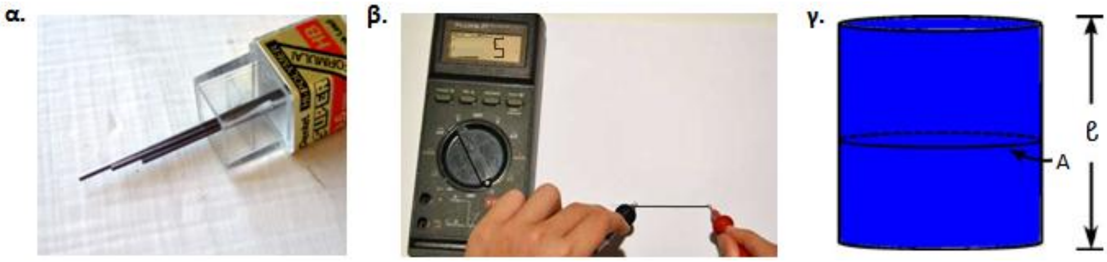
Το συμπέρασμα είναι ότι η ηλεκτρική αντίσταση του φύλλου γραφενίου είναι της τάξεως 10^4 Ω. Για την εύρεση της ειδικής αγωγιμότητας του γραφενίου θα χρησιμοποιήσουμε τη σχέση $\sigma \sim \frac{1}{R \cdot t}$, η οποία εφαρμόζεται κατά τη μέτρηση της αγωγιμότητας λεπτών υμενίων με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών, όπου R είναι η αντίσταση φύλλου (sheet) του υμενίου και t το πάχος του (thickness). Το γραφένιο είναι επίπεδη διάταξη ατόμων άνθρακα. Η ακτίνα Van der Vaals ενός ατόμου άνθρακα είναι 0,17 nm και εφόσον το γραφένιο είναι δομή ατομικού πάχους, οι ακτίνες Van der Vaals προεκτείνονται και από τις δύο πλευρές του επιπέδου, δίνοντας στο γραφένιο θεωρητική τιμή πάχους 0,34 nm (2 · 0,17).

Αντικαθιστώντας στη σχέση της ειδικής αγωγιμότητας την αντίσταση R του γραφενίου που προέκυψε από το κβαντικό μοντέλο και τη θεωρητική τιμή του πάχους του t, παίρνουμε:

$$\sigma \sim \frac{1}{R \cdot t} = \frac{1}{2{,}6 \cdot 10^4\, \Omega \cdot 0{,}34 \cdot 10^{-9}\, m} \rightarrow \sigma \sim 10^5\ \frac{1}{\Omega \cdot m} \text{ ή } \sigma \sim 10^5\ \frac{S}{m}$$

Η θεωρητική τιμή 10^5 S/m επιβεβαιώνεται και πειραματικά. Συγκεκριμένα ο Ruoff R. για καλής ποιότητας γραφένιο που παρασκεύασε με χημική εναπόθεση ατμών σε υπόστρωμα χαλκού (CVD on Cu) μέτρησε ειδική αγωγιμότητα $0{,}7 \cdot 10^5$ S/m, ενώ οι Geim A. και Novoselov K. για φιλμ γραφενίου (spray – coated graphene film) ανέφεραν τιμή $1{,}3 \cdot 10^5$ S/m.

Την αγωγιμότητα του γραφίτη μπορούμε να τη μετρήσουμε μέσω της μέτρησης της αντίστασης της μύτης ενός μηχανικού μολυβιού ζωγραφικής (εικ. 162-α), σε συνδυασμό με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που αυτή εμφανίζει. Χρησιμοποιήσαμε λοιπόν μια μύτη μολυβιού όπου η ηλεκτρική της αντίσταση, με χρήση πολυμέτρου, βρέθηκε R = 5 Ω (εικ. 162-β). Το μήκος της μετρήθηκε με υποδεκάμετρο στα ℓ = 5 cm, ενώ η διάμετρός της με χρήση διαστημομέτρου βρέθηκε d = 1,5 mm.



Εικ. 162. α) Σετ με μύτες μολυβιού, β) μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης μύτης μολυβιού με πολύμετρο, γ) σχηματική αναπαράσταση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών κυλινδρικού αγωγού.

Εφόσον το σχήμα της μύτης του μολυβιού είναι κυλινδρικό, η αντίστασή του, για σταθερές θερμοκρασίες, δίνεται από τη σχέση $R = \rho \cdot \frac{\ell}{A}$, όπου ℓ είναι το μήκος του αγωγού, Α το εμβαδό της διατομής του [κυκλικού σχήματος που ισούται με $A = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2$, όπου d είναι η διάμετρος της διατομής] (εικ. 162-γ) και ρ η ειδική αντίσταση του υλικού. Θα υπολογίσουμε από τη σχέση της αντίστασης της μύτης του μολυβιού την ειδική αντίστασή του ρ:

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{A} \rightarrow \rho = \frac{R \cdot A}{\ell} = \frac{R \cdot \pi \cdot d^2}{4 \cdot \ell} = \frac{5\Omega \cdot 3{,}14 \cdot (1{,}5 \cdot 10^{-3} m)^2}{4 \cdot 6 \cdot 10^{-2} m} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$$

Η ειδική αγωγιμότητα σ του μολυβιού προκύπτει ίση με:

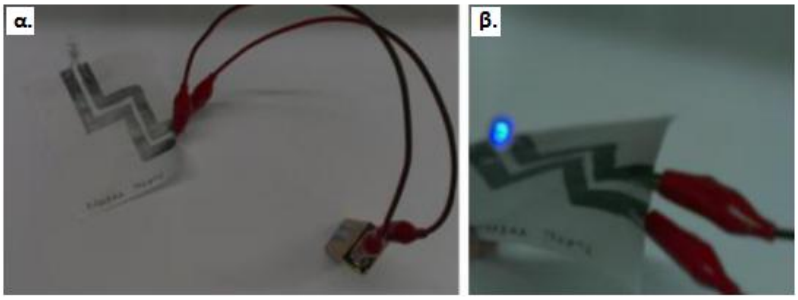
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot m} \approx 0{,}67 \cdot 10^4\ Siemens/m$$

Η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας που εξήχθη είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την ανώτερη τιμή που εμφανίζει ο γραφίτης (10^5 S/m), αλλά είναι αναμενόμενο μια και η μύτη του μολυβιού δεν αποτελείται από καθαρό γραφίτη, αλλά περιέχει και άλλες ουσίες, κυρίως μονωτικής φύσεως, που δρουν σαν συνδετικό υλικό ή βελτιωτικά γραφής. Η ειδική αγωγιμότητα του μολυβιού βρέθηκε σε καλή ταύτιση με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

4.14 Κύκλωμα και λαμπτήρας γραφίτη

Ο γραφίτης, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, εφόσον εμφανίζει σχεδόν μηδενικό ενεργειακό χάσμα ($E_g \approx 0$) μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, επιδεικνύει μεγάλη αγωγιμότητα της τάξεως 10^5 S/m. Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε δύο πειράματα όπου θα αναδειχθεί η μεγάλη αγωγιμότητά του.

Στο πρώτο πείραμα οι ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφίτη μπορούν να παρατηρηθούν με τη σχεδίαση κυκλώματος σε χαρτί με ένα μολύβι ζωγραφικής. Κατ' αντιστοιχία με τα συμβατικά κυκλώματα που χρησιμοποιούν ως αγώγιμο υλικό το χαλκό, σχεδιάζουμε σε χαρτί δύο παχιές τεθλασμένες γραμμές, οι οποίες θα παίξουν το ρόλο των αγωγών του κυκλώματος. Στη μία άκρη του κυκλώματος συνδέουμε λάμπα LED μπλε χρώματος και στην άλλη άκρη κλείνεται το κύκλωμα με μπαταρία των 9 Volt (εικ. 163-α), προσέχοντας η πολικότητα της μπαταρίας να ταυτίζεται με τη φορά ορθής λειτουργίας της λάμπας LED. Παρατηρούμε ότι το λαμπάκι φωτοβολεί (εικ. 163-β), που σημαίνει ότι το ηλεκτρικό ρεύμα βρίσκει αγώγιμη δίοδο μέσα από το γραφίτη που περιέχουν οι σχεδιαζόμενες με μολύβι γραμμές, αναδεικνύοντας έτσι την αγωγιμότητα του γραφίτη.



Εικ. 163. α) Σε χαρτί σχεδιάζουμε δύο γραμμές με μολύβι, οι οποίες παίζουν το ρόλο ηλεκτρικών γραμμών κυκλώματος, και τα άκρα αυτού κλείνονται με λάμπα LED και μπαταρία των 9 V, β) το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα και η λάμπα φωτοβολεί.

Η δεύτερη εφαρμογή είναι η κατασκευή λαμπτήρα πυράκτωσης με νήμα από γραφίτη, και προσομοιάζει τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούσε ο Αμερικανός εφευρέτης Edison T. (1879) στις αρχικές του προσπάθειες για την κατασκευή ηλεκτρικού λαμπτήρα με νήμα από μπαμπού, δηλ. με φυτική κλωστή από άνθρακα. Χρησιμοποιούμε για νήμα τη μύτη ενός μηχανικού μολυβιού, η οποία περιέχει γραφίτη, και τη συνδέουμε μέσω χάλκινων καλωδίων με μπαταρία των 12 V. Φροντίζουμε, πριν κλείσουμε το κύκλωμα, πάνω από τη μύτη του μολυβιού να έχουμε τοποθετήσει ανάποδα ένα γυάλινο βάζο που θα παίξει το ρόλο του περιβλήματος του λαμπτήρα, ώστε να μειώσουμε τον κίνδυνο άμεσης ανάφλεξης του γραφίτη με το οξυγόνο του αέρα, μια και δε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αδρανή ατμόσφαιρα. Κλείνοντας το κύκλωμα προκαλείται πυράκτωση του νήματος, διότι το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται μέσα από τον γραφίτη, και ο αυτοσχέδιος λαμπτήρας φωτοβολεί (εικ. 164).

Εικ. 164. Λαμπτήρας πυράκτωσης με νήμα από μύτη μολυβιού.

Η πυράκτωση του νήματος οφείλεται στην αντίσταση που παρουσιάζει ο γραφίτης στη διέλευση του ρεύματος, προκαλώντας έκλυση θερμότητας λόγω φαινομένου Joule. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται οδηγεί σε καύση του γραφίτη με το οξυγόνο του αέρα και παραγωγή καπνού, οπότε για να μην κοπεί το νήμα, αλλά και να αποφορτίσουμε το γυάλινο δοχείο από τον καπνό, αποσυνδέουμε για λίγο το κύκλωμα, και στη συνέχεια μπορούμε να συνεχίσουμε με λίγες προσπάθειες ακόμη.

4.15 Γραφίτης σε μικροκύματα: Ανάπτυξη CVD διαμαντιού από ελαιόλαδο και αναγωγή Fe_2O_3 σε Fe.

Εφόσον ο γραφίτης εμφανίζει σχεδόν μηδενικό ενεργειακό χάσμα ($E_g \approx 0$), σημαίνει ότι μπορεί να διεγερθεί πολύ εύκολα και με απορρόφηση ακτινοβολίας μικρής ενέργειας. Σαν τέτοιου είδους ακτινοβολία θα χρησιμοποιήσουμε μικροκύματα, τα οποία εμφανίζουν, μετά τα ραδιοκύματα, τις μικρότερες τιμές ενέργειας του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Συγκεκριμένα τα μικροκύματα αντιστοιχούν σε ακτινοβολία με μήκος κύματος 0,1 – 100 cm και συχνότητα 0,3 – 300 GHz.

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ακτινοβολία που εκπέμπει ένας οικιακός φούρνος μικροκυμάτων. Η συσκευή που διαθέταμε εξέπεμπε μικροκύματα μήκους κύματος λ = 12 cm και η ισχύς ρυθμίστηκε στα 700 W. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων της συσκευής ισούταν με E = h · f, όπου h = 6,63 · 10^{-34} J · s είναι η σταθερά του Plank. Χρησιμοποιώντας τη θεμελιώδη εξίσωση της κυματικής c = λ · f και την τιμή της ταχύτητας του φωτός στον αέρα c = 3 · 10^{8} m/s, εξάγουμε την ενέργεια των φωτονίων των μικροκυμάτων:

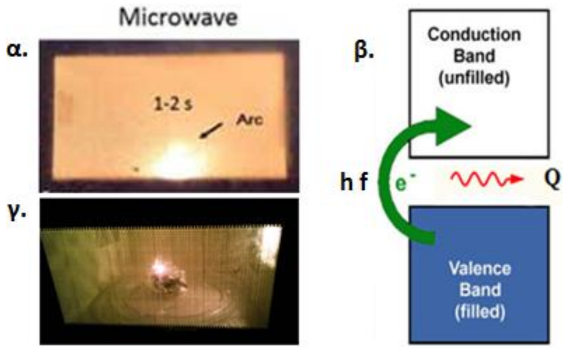
$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J} \cdot \mathrm{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^{8}\,\frac{\mathrm{m}}{s}}{12 \cdot 10^{-2}\mathrm{m}} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{J}$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση σύνδεσης των μονάδων ενέργειας J και eV ($1\,J = \frac{1}{1{,}6 \cdot 10^{-19}}\,eV$), προκύπτει η ενέργεια των φωτονίων σε ηλεκτρονιοβόλτ:

$$E = 1{,}6 \cdot 10^{-24} J \cdot \frac{1}{1{,}6 \cdot 10^{-19}}\,\frac{eV}{J} = 10^{-5} eV$$

των οποίων η ενέργεια εμφανίζεται πολύ μικρή, και συγκεκριμένα στο κάτω όριο της ακτινοβολίας μικροκυμάτων (10^{-5} – 10^{-3} eV) (παρεμπιπτόντως, η ενέργεια των φωτονίων του ορατού φωτός κυμαίνεται μεταξύ 1,6 – 3,2 eV).

Στη συνέχεια θα αναφέρουμε τρία πειράματα που θα πραγματοποιηθούν εντός οικιακού φούρνου μικροκυμάτων με χρήση γραφίτη. Στο πρώτο πείραμα εισάγουμε σκόνη γραφίτη σε γυάλινο δοχείο και το τοποθετούμε σε φούρνο μικροκυμάτων. Θέτουμε σε λειτουργία τη συσκευή και παρατηρούμε άμεσα (σε 1 – 2 sec) το γραφίτη να φωτοβολεί (εικ. 165-α). Αυτό οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους του γραφίτη απορροφούν ακτινοβολία και διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου στη συνέχεια αποδιεγείρονται ελευθερώνοντας θερμότητα (εικ. 165-β). Το αποτέλεσμα είναι ο γραφίτης να θερμαίνεται και να φωτοβολεί παίζοντας το ρόλο του ηλεκτρικού τόξου (electric arc), όπου ιονίζει τα μόρια του αέρα δημιουργώντας πλάσμα. Τα φωτόνια όμως των μικροκυμάτων έχουν πολύ μικρή τιμή ενέργειας (10^{-5} eV), αλλά παρόλα αυτά είναι ικανά να προκαλούν τη διέγερση του γραφίτη. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι το ενεργειακό χάσμα του γραφίτη είναι σχεδόν μηδενικό, με ηλεκτρικές ιδιότητες που προσεγγίζουν αυτές των μετάλλων. Στα μέταλλα οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας δεν εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα να διεγείρονται στα μικροκύματα άμεσα, όπως φαίνεται και στην εικόνας 165-γ όπου φύλλα αλουμινόχαρτου φωτοβολούν εντός φούρνου μικροκυμάτων.

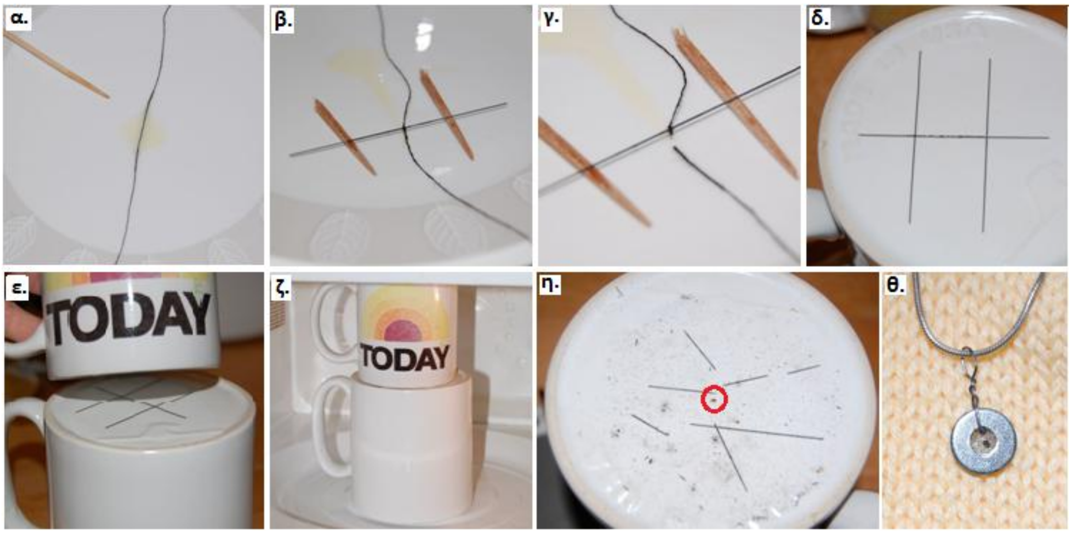


Εικ. 165. α) Σκόνη γραφίτη σε φούρνο μικροκυμάτων όπου άμεσα φωτοβολεί (σε 1 – 2 sec), β) ο γραφίτης διεγείρεται από φωτόνια μικροκυμάτων ενέργειας 10^{-5} eV που σημαίνει ότι το ενεργειακό του χάσμα είναι σχεδόν μηδενικό, γ) φύλλα αλουμινόχαρτου εντός φούρνου μικροκυμάτων όπου φωτοβολούν.

Στο δεύτερο πείραμα θα επιδιώξουμε να παράξουμε συνθετικό διαμάντι σε μικροκύματα με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών CVD (§ 1.3.1 και § 3.24). Εφόσον ο γραφίτης εμφανίζει σχετικά μηδενικό ενεργειακό χάσμα και μπορεί να διεγερθεί εύκολα από τα χαμηλής ενέργειας φωτόνια μικροκυμάτων, θα τον χρησιμοποιήσουμε για την επίτευξη μεγάλων θερμοκρασιών. Ο γραφίτης που θα τοποθετήσουμε σε φούρνο μικροκυμάτων θα είναι μύτη μολυβιού, ώστε να πυρακτωθεί και να παίξει το ρόλο του ηλεκτρικού τόξου. Ταυτόχρονα ένα σημείο της μύτης του μολυβιού θα εμποτιστεί με ελαιόλαδο ώστε να αυξηθεί εκεί περαιτέρω η θερμοκρασία τοπικά. Έτσι το ελαιόλαδο θα παίξει το ρόλο του πρόδρομου υδρογονάνθρακα δίνοντας ιονισμένα άτομα άνθρακα, τα οποία στη συνέχεια προσπίπτοντας στο πάτωμα της συσκευής θα δώσουν έναν πολτό πλάσματος άνθρακα, που όταν κρυώσει απότομα θα κρυσταλλωθεί σε διαμάντι.

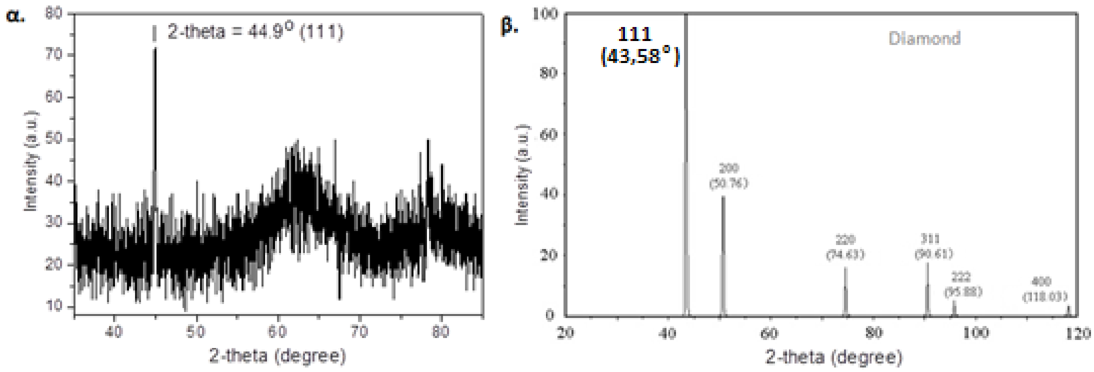
Η διαδικασία έχει ως εξής: εμποτίζουμε βαμβακερή κλωστή σε ένα μόνο σημείο της με μια σταγόνα ελαιόλαδο (εικ. 166-α). Στη συνέχεια κάνουμε έναν κόμπο, στο σημείο της κλωστής που έχει απορροφήσει το λάδι, γύρω από τη μύτη του μολυβιού. Αφήνουμε για λίγα λεπτά τη μύτη του μολυβιού πάνω σε οδοντογλυφίδες, ώστε να μην έρχεται σε επαφή με το πιάτο (εικ. 166-β), και έτσι να μπορέσει το λάδι να απορροφηθεί απ' το υλικό του μολυβιού, και στη συνέχεια αφαιρούμε την κλωστή με ένα ψαλίδι (εικ. 166-γ). Πάνω σε μια αναποδογυρισμένη πορσελάνινη κούπα τοποθετούμε άλλες δύο μύτες μολυβιού παράλληλα μεταξύ τους, και σ' αυτές στηρίζουμε την εμποτισμένη με λάδι μύτη του μολυβιού (εικ. 166-δ). Πάνω στην προηγούμενη κούπα τοποθετούμε ανάποδα μια δεύτερη μικρότερης διαμέτρου (εικ.

166-ε) για να απομονώσει όσο το δυνατόν το σύστημα, μειώνοντας έτσι την εισροή οξυγόνου από τον περιβάλλοντα χώρο και τις πιθανότητες ανάφλεξης του υλικού. Τοποθετούμε τη διάταξη των δύο ποτηριών σε καθαρό φούρνο μικροκυμάτων (εικ. 166-ζ), αφού πρώτα αφαιρέσουμε τον μηχανισμό περιστροφής της συσκευής. Θέτουμε το φούρνο σε λειτουργία με μέγιστη ισχύ 800 W και αφήνουμε το υλικό να ακτινοβοληθεί για 3 min. Εφόσον τα ποτήρια κρυώσουν τα βγάζουμε από το φούρνο, και παρατηρούμε ότι υπάρχουν διάσπαρτα μεγάλα κομμάτια από μύτες μολυβιού σχετικά άθικτες, ενώ κάτω απ’ το σημείο όπου ο γραφίτης ήταν εμποτισμένος με λάδι έχει δημιουργηθεί ένας μικρός κόκκος (εικ. 166-η, επισήμανση με κόκκινο κύκλο) διαστάσεων 1 – 2 mm.



Εικ. 166. Παρασκευή συνθετικού διαμαντιού με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών σε φούρνο μικροκυμάτων: α) Διαποτίζουμε με λάδι βαμβακερή κλωστή, β) δένουμε έναν κόμπο γύρω από τη μύτη μολυβιού για να ποτίσει με λάδι, γ) αφαιρούμε την κλωστή, δ) τοποθετούμε τη μύτη του μολυβιού πάνω σε άλλες δύο, ε) κλείνουμε τις μύτες μολυβιών ανάμεσα σε δύο αναποδογυρισμένες κούπες, ζ) τοποθετούμε τη διάταξη σε φούρνο μικροκυμάτων, η) μετά από μερικά λεπτά εμφανίζεται διαμαντιένιος κόκκος, ϑ) τοποθέτηση του κόκκου σε μενταγιόν.

Αναλύοντας τον κόκκο με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) διαπιστώσαμε ότι εμφανίζει μερικές μικρές κορυφές περίθλασης, οι περισσότερες εκ των οποίων αντιστοιχούν σε προσμείξεις. Όμως η ισχυρότερη κορυφή, η οποία εμφανίζεται σε γωνία $2θ = 44{,}9^o$ (εικ. 167-α), αντιστοιχεί σε δομή διαμαντιού. Αυτό προκύπτει αντιπαραβάλλοντας το διάγραμμα που λάβαμε για τον κόκκο, με το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ που δίνει το καθαρό διαμάντι. Στο θεωρητικό διάγραμμα ακτίνων Χ του καθαρού διαμαντιού (εικ. 167-β), η ισχυρότερη κορυφή εμφανίζεται σε γωνία $43{,}58^o$ και αντιστοιχεί στην οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων με δείκτες Miller 111. Αυτό σημαίνει ότι η δομή του κόκκου που συνθέσαμε δεν είναι άμορφη αλλά κρυσταλλική, με τα άτομα του άνθρακα να έχουν περιοδική διάταξη κατά τη διεύθυνση των πλεγματικών επιπέδων 111, σχεδόν ταυτόσημη με αυτή που υπάρχει και στο καθαρό διαμάντι. Τελικά το αποτέλεσμα ήταν να δημιουργήσουμε ένα μικρό συνθετικό διαμάντι χαμηλής ποιότητας. Αν αναλογιστούμε την απλότητα της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη χημικής εναπόθεσης ατμών σε φούρνο μικροκυμάτων, το εγχείρημα μπορεί να θεωρηθεί αξιόλογο, το δε αποτέλεσμα, τηρουμένων των αναλογιών, μπορεί να κοσμήσει ένα χειροποίητο μενταγιόν όπως αυτό που φαίνεται στην εικόνα 166-θ.



Εικ. 167. α) Διάγραμμα ακτίνων Χ του υλικού (μικρού κόκκου) που παρήχθη με χημική εναπόθεση ατμών σε μικροκύματα, όπου εμφανίζει έντονη κορυφή σε γωνία 2θ = 44,9°, β) θεωρητικό διάγραμμα ακτίνων Χ καθαρού διαμαντιού με τη βασικότερη κορυφή να είναι σε γωνία 43,58° (επίπεδα 111), σχεδόν ταυτόσημη με αυτή που παρουσιάζει το παρασκευασθέν υλικό. Έτσι πιστοποιείται η δομή διαμαντιού που εμφανίζει ο κόκκος κατά τη διεύθυνση των πλεγματικών επιπέδων 111.

Στο τρίτο πείραμα θα χρησιμοποιήσουμε σκόνη γραφίτη για να εξάγουμε μεταλλικό σίδηρο Fe από το οξείδιο του σιδήρου Fe_2O_3. Όπως είδαμε στην παράγραφο 3.13, ο άνθρακας χρησιμοποιείται στη μεταλλουργική βιομηχανία λόγω των αναγωγικών του ιδιοτήτων για την εξαγωγή των μετάλλων από τα οξείδιά τους. Συγκεκριμένα ο μεταλλικός σίδηρος Fe παραλαμβάνεται από την αναγωγή του οξειδίου Fe_2O_3 που εμπεριέχεται στο πέτρωμα αιματίτης, με χρήση άνθρακα υπό μορφή κωκ. Η αντίδραση αναγωγής του οξειδίου του σιδήρου παριστάνεται με τη θερμοχημική εξίσωση:

$$3C + 2Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe + 3CO_2 \qquad \Delta\mathrm{H^o} = +468\,\mathrm{kJ}$$

όπου ΔH^o είναι η μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας της αντίδρασης, ενώ η μεταβολή της πρότυπης εντροπίας αυτής ισούται με ΔS^o = 0,56 kJ/K. Το κριτήριο για το αν πραγματοποιείται αυθόρμητα μια χημική αντίδραση είναι η αρνητική τιμή που πρέπει να επιδεικνύει η μεταβολής της συνάρτησης Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$), δηλ. πρέπει $\Delta G < 0$. Σε θερμοκρασία δωματίου 25 ^{o}C (278 K) η μεταβολή της συνάρτησης Gibbs είναι:

$$\Delta G = \Delta H^{o} - T \cdot \Delta S^{o} = 468\ kJ - 278\ K \cdot 0{,}56 \frac{kJ}{K} \approx 106\ kJ > 0$$

και εφόσον $\Delta G > 0$ η αντίδραση δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα.

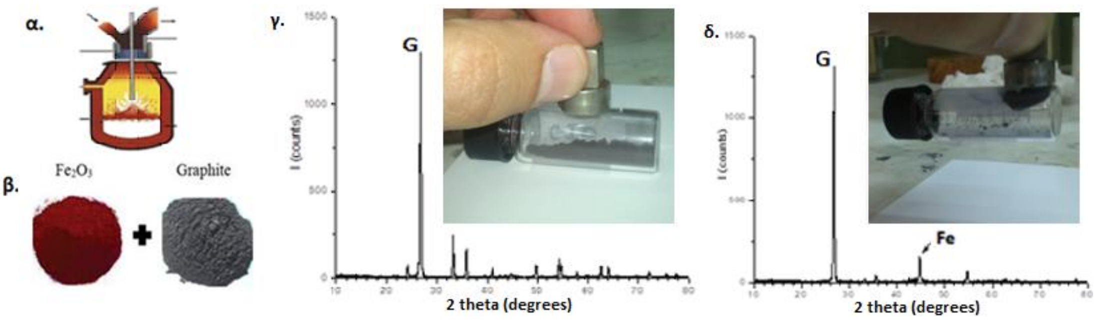
Θα διερευνήσουμε πάνω από ποιες θερμοκρασίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η προηγούμενη αντίδραση, δηλ. πάνω από ποιες τιμές θερμοκρασίες ισχύει $\Delta G < 0$. Οι μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας είναι πρακτικά ανεξάρτητες με τη θερμοκρασία ($\Delta H = \Delta H^{o}$ και $\Delta S = \Delta S^{o}$), οπότε έχουμε:

$$\Delta G < 0 \rightarrow \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{468\ kJ}{0{,}56\ \ kJ/K} \rightarrow T > 836\ K \text{ ή } 563\ ^{o}C$$

Δηλαδή για την αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου επιβάλλονται μεγάλες θερμοκρασίες, γι' αυτό και στη βιομηχανία πραγματοποιείται εντός υψικαμίνου (εικ. 168-α) σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο γραφίτης μπορεί να θερμανθεί πολύ εύκολα από τα μικροκύματα και να φωτοβολήσει, φθάνοντας σε πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούνται στην προηγούμενη χημική αντίδραση. Γι' αυτό εντός φούρνου μικροκυμάτων θα πραγματοποιήσουμε αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου Fe_2O_3 από γραφίτη, με στόχο την παραγωγή μεταλλικού σιδήρου Fe.

Αναμειγνύουμε σκόνη οξειδίου του σιδήρου μαζί με σκόνη γραφίτη (εικ. 168-β). Παρατηρούμε ότι το μείγμα δεν έλκεται από μαγνήτη (εικ. 168-γ) που σημαίνει ότι δεν περιέχει μεταλλικό σίδηρο. Αυτό γίνεται εμφανές και από την ανάλυση σκόνης του μείγματος μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), όπου στο διάγραμμα που εξάγεται (εικ. 168-γ) διακρίνεται η βασική κορυφή του γραφίτη σε γωνία $2\theta = 26^{o}$ καθώς και μικρές κορυφές που αντιστοιχούν σε οξείδια του σιδήρου, ενώ απουσιάζει η βασική χαρακτηριστική κορυφή του μεταλλικού σιδήρου (γωνία $2\theta = 45^{o}$ που αντιστοιχεί στην οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων με διεύθυνση 111) που θα δήλωνε την ύπαρξή του. Στη συνέχεια τοποθετούμε το μείγμα σε φούρνο μικροκυμάτων, και το ακτινοβολούμε για 1 – 2 min με ισχύ ακτινοβολίας 800 W. Το τελικό προϊόν παρατηρούμε ότι έλκεται έντονα από μαγνήτη (εικ. 168-δ) που υποδηλώνει παρουσία μεταλλικού σιδήρου. Η ανάλυση XRD το επιβεβαίωσε, αφού στο διάγραμμα που προέκυψε (εικ. 168-δ) παρατηρούμε τη χαρακτηριστική κορυφή του μεταλλικού σιδήρου στις 45^o, ενώ παράλληλα απουσιάζουν οι κορυφές οξειδίων του σιδήρου, που σημαίνει ότι η αντίδραση εμφάνισε μεγάλη απόδοση.



Εικ. 168. α) Υψικάμινος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών, β) σκόνες οξειδίου του σιδήρου Fe_2O_3 και γραφίτη, γ) μείγμα Fe_2O_3 και γραφίτη το οποίο δεν έλκεται από μαγνήτη και διάγραμμα ακτίνων Χ αυτού, όπου εμφανίζεται η βασική κορυφή του γραφίτη (G) σε γωνία 26^o καθώς και μικρές κορυφές οξειδίων του σιδήρου, δ) το μείγμα μετά από ακτινοβόληση με μικροκύματα έλκεται από μαγνήτη, διότι δημιουργήθηκε μεταλλικός σίδηρος. Αυτό γίνεται εμφανές και από την παρουσία της χαρακτηριστικής βασικής κορυφής του Fe (γωνία 45^o) στο διάγραμμα ακτίνων Χ.

Σε αυτό το πείραμα φάνηκε η αναγωγική δράση του άνθρακα για την εξαγωγή μετάλλου από το οξείδιό του. Στο παρόν χημικό σύστημα χρησιμοποιήθηκε περίσσεια γραφίτη, ο οποίος επιτέλεσε δύο ρόλους. Κατ' αρχάς, λόγω του σχεδόν μηδενικού ενεργειακού χάσματος E_g που εμφανίζει, διεγέρθηκε εύκολα από τα μικροκύματα και εξέπεμψε την απαιτούμενη θερμότητα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, εν αντιθέσει με τη βιομηχανία που αυτό επιτυγχάνεται με χρήση υψικαμίνου, και στη συνέχεια συμμετείχε καταλυτικά στην αναγωγή του σιδήρου από το οξείδιό του.

4.16 Αγώγιμο μελάνι γραφίτη

Τα συμβατικά μελάνια προορίζονται για να χρωματίσουν κάποιο υπόστρωμα (π.χ. το χαρτί). Τα τελευταία 20 χρόνια όμως έχουν παρασκευασθεί αγώγιμα μελάνια με στόχο να προσδώσουν ηλεκτρική αγωγιμότητα στην επιφάνεια στην οποία προσροφώνται. Τα αγώγιμα μελάνια χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία για την εκτύπωση ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, προσφέροντας φθηνές, ελαφριές, μειωμένου όγκου, υψηλής έντασης και πιο φιλικές για το περιβάλλον ηλεκτρονικές συσκευές. Αποτελούνται από κάποιο υγρό συνδετικό υλικό, μέσα στο οποίο υπάρχουν συνήθως αγώγιμα πολυμερή ή σωματίδια μετάλλων. Αποτυπώνονται με διάφορες τεχνικές στην υγρή φάση και στη συνέχεια ξηραίνονται ώστε να συνδεθούν ισχυρά σε διάφορα υποστρώματα.

Για τη δημιουργία αγώγιμου μελανιού θα χρησιμοποιήσουμε υγρό διάλυμα υδρύαλου (υγρού γυαλιού), δηλ. πολυμερές του πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3), το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως συνδετικό υλικό ή για την πρόληψη της διάβρωσης, αφού αναμειχθεί με διάφορα χρώματα (π.χ. με σκόνες αγιογραφίας) και οικοδομικά επιχρίσματα. Ως αγώγιμο υλικό θα χρησιμοποιήσουμε σκόνη γραφίτη. Σε ένα πλαστικό ποτήρι ρίχνουμε ένα κουταλάκι υγρό υδρύαλο και προσθέτουμε λίγη σκόνη γραφίτη με τη μύτη του κουταλιού. Ανακατεύουμε για να ομογενοποιηθεί το μείγμα (εικ. 169-α) και έπειτα με ένα πινέλο απλώνουμε μία παχιά επίστρωση σε ένα χαρτί (εικ. 169-β). Αφήνουμε το υλικό να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια μετράμε με πολύμετρο την αγωγιμότητα μεταξύ δύο σημείων του (εικ. 169-γ), όπου παρατηρείται μικρή τιμή ηλεκτρικής αντίστασης (εικ. 169-δ).

Εικ. 169. α) Μείγμα υγρού υδρύαλου (Na_2SiO_3) και σκόνης γραφίτη, β) με πινέλο απλώνουμε μικρή ποσότητα του μείγματος σε χαρτί, γ) αφού στεγνώσει τοποθετούμε ηλεκτρόδια πολυμέτρου, δ) το αγώγιμο μελάνι επέδειξε μικρή τιμή ηλεκτρικής αντίστασης.

Η μικρή τιμή αντίστασης είναι αποτέλεσμα της αγωγιμότητας που εμφανίζει το υλικό. Η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως στην παρουσία του γραφίτη. Ο υδρύαλος δε συμμετέχει στην αγωγιμότητα διότι, εφόσον το υλικό έχει στεγνώσει, τα ιόντα Na^+ είναι συνδεδεμένα στην κρυσταλλική δομή του. Δημιουργήσαμε λοιπόν αγώγιμο μελάνι με χρήση υδρύαλου, ο οποίος σε υγρή κατάσταση μπορεί εύκολα να απλωθεί σε κάποια επιφάνεια αποτυπώνοντας ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, όπου όταν στεγνώσει να μπορεί να διέλθει ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω της αγωγιμότητας που προσφέρουν τα σωματίδια γραφίτη.

4.17 Ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl με ηλεκτρόδια γραφίτη

Ηλεκτρόλυση είναι η διαδικασία κατά την οποία αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, οι οποίες δε μπορούν να πραγματοποιηθούν αυθόρμητα, δύνανται να λάβουν χώρα σε ένα τήγμα ή διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη όταν εφαρμόσουμε κατάλληλη εξωτερική διαφορά δυναμικού σε δύο ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα στο διάλυμα. Κατά την ηλεκτρόλυση μετατρέπεται ηλεκτρική ενέργεια της μπαταρίας σε χημική των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Η συσκευή της ηλεκτρόλυσης περιέχει ένα δοχείο, τον ηλεκτρολύτη, τα ηλεκτρόδια και την ηλεκτρική πηγή (εικ. 170-α). Εντός του ηλεκτρολύτη πραγματοποιείται μετακίνηση ιόντων προς τα ηλεκτρόδια, όπου και εκφορτίζονται παράγοντας τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης, τα δε ηλεκτρόνια που προέρχονται από την εκφόρτιση κυκλοφορούν στο εξωτερικό κύκλωμα που συνδέει τη μπαταρία με τα ηλεκτρόδια.

Στο πείραμα που θα περιγράψουμε θα χρησιμοποιήσουμε ηλεκτρόδια από γραφίτη για δύο λόγους. Είναι αδρανή ηλεκτρόδια, εφόσον δεν αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη, και ταυτόχρονα λειτουργούν σαν αγωγοί ρεύματος. Θα χρησιμοποιήσουμε διάλυμα άλμης, δηλ. κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl). Η ηλεκτρόλυση του NaCl μπορεί να περιγραφεί από την επόμενη οξειδοαναγωγική εξίσωση:

$$2\,NaCl + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2\,NaOH$$

Αναλύοντας τις ιοντικές ενώσεις NaCl και NaOH στα ιόντα τους, εφόσον στο νερό διίστανται, έχουμε:

$$2\,Na^{+} + 2\,Cl^{-} + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2\,Na^{+} + 2\,OH^{-}$$

Απλοποιώντας την εξίσωση περαιτέρω, προκύπτει:

$$2\,Cl^{-} + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2\,OH^{-} \qquad E^{o}$$

όπου E^o είναι το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης. Οι ημιαντιδράσεις οξειδοαναγωγής που συμβαίνουν στην προηγούμενη αντίδραση, σε αναγωγική διατύπωση, είναι:

$$Cl_2 + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Cl^{-} \qquad E_1{}^{o} = +1{,}36\,V$$

$$2\,H_2O + 2\,e^{-} \rightarrow H_2 + 2\,OH^{-} \qquad E_2{}^{o} = -0{,}83\,V$$

όπου $E_1{}^o$ και $E_2{}^o$ είναι τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων. Αντιστρέφοντας την $1^η$ ημιαντίδραση (νόμος Lavoisier – Laplace) και προσθέτοντας κατά μέλη (νόμος Hess) προκύπτει:

$$
\begin{array}{ll}
2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^- & E_1{}^{o} = -1{,}36\,V \\
2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^- & E_2{}^{o} = -0{,}83\,V \\
\hline
2\,Cl^- + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2\,OH^- & E^{o} = -2{,}19\,V
\end{array}
$$

δηλαδή το ηλεκτροχημικό δυναμικό της πλήρους αντίδρασης είναι E^o = - 2,19 V. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ενέργειας Gibbs) της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot E^o$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετακινούνται, F η σταθερά Faraday (F = 96.493 C) και E^o το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης. Εφόσον E^o < 0 προκύπτει ότι ΔG > 0 και άρα η οξειδοαναγωγική αντίδραση δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα. Γι' αυτό επιβάλλεται η προσφορά ηλεκτρικής ενέργειας από εξωτερική πηγή, η οποία θα παρέχει διαφορά δυναμικού ΔV > E^o, δηλ. ΔV > 2,19 Volt. Το πρότυπο δυναμικό μιας αντίδρασης αναφέρεται σε συνθήκες πίεσης 1atm, θερμοκρασίας 25 ^oC και συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη 1Μ. Η τρίτη συνθήκη δεν ισχύει στην περίπτωσή μας, αφού θα παρασκευάσουμε πυκνό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης μεγαλύτερης από 1 M και έτσι το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης E^o είναι αυξημένο. Επομένως για την επιτυχή διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης θα χρησιμοποιήσουμε μπαταρία αρκετά μεγαλύτερης τάσης και συγκεκριμένα διαφοράς δυναμικού 9 V.

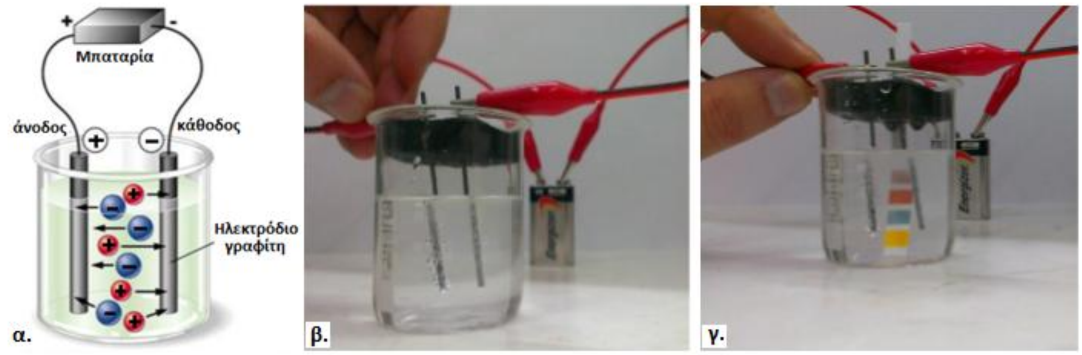
Στο διάλυμα άλμης που παρασκευάσαμε το άλας NaCl αποτελεί πηγή των ιόντων Na^+ και Cl^-, ενώ το H_2O πηγή των H^+ και OH^-. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου (συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής) έλκονται τα κατιόντα Na^+ και H^+, ενώ σε αυτό της ανόδου (συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής) έλκονται τα ανιόντα Cl^- και OH^-. Σύμφωνα με την ηλεκτροχημική σειρά εκφόρτισης των ιόντων, από τα κατιόντα εκφορτίζονται πρώτα αυτά που βρίσκονται δεξιότερα στη σειρά, δηλ. από τα Na^+ και H^+ το κατιόν H^+ εκφορτίζεται πρώτο, δίνοντας στην κάθοδο αέριο υδρογόνο σύμφωνα με την ημιαντίδραση:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$$

ενώ τα ιόντα Na^+ παραμένουν στο διάλυμα. Στα ανιόντα πάλι εκφορτίζονται πρώτα αυτά που βρίσκονται δεξιότερα στη σειρά εκφόρτισης των ιόντων, δηλ. από τα OH^- και Cl^-, το ανιόν Cl^- εκφορτίζεται πρώτο, δίνοντας στην άνοδο αέριο χλώριο σύμφωνα με την ημιαντίδραση:

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$$

Αναλυτικότερα, σε μικρό ποτήρι ζέσεως που περιείχε 40 ml άλμη στερεώθηκαν δύο μύτες μηχανικού μολυβιού πάχους 1,5 mm για να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτρόδια γραφίτη. Τα ηλεκτρόδια τα συνδέσαμε με μπαταρία των 9 V. Άμεσα παρατηρήθηκε έκλυση φυσαλίδων αερίων Cl_2 και H_2 γύρω από τα ηλεκτρόδια (εικ. 170-β). Η έκλυση του αερίου Cl_2 συνοδεύεται από χαρακτηριστική οσμή και δεν πρέπει να εισπνέεται διότι είναι τοξικό. Μετά από περίπου 20 min ηλεκτρόλυσης σχηματίζεται σημαντική ποσότητα NaOH, καθιστώντας το διάλυμα αλκαλικό. Αυτό διαπιστώνεται εύκολα με εμβάπτιση πεχαμετρικού χαρτιού στο διάλυμα (εικ. 170-γ), όπου παρατηρείται αυξημένη τιμή αλκαλικότητας (pH ≈ 12).



Εικ. 170. α) Σχηματική αναπαράσταση συσκευής ηλεκτρόλυσης, β) ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος NaCl όπου διακρίνεται έκλυση φυσαλίδων (αέρια Cl_2 και H_2) στα ηλεκτρόδια γραφίτη, γ) μετά από μερικά λεπτά η διαφυγή του αέριου χλωρίου και υδρογόνου αφήνει στο διάλυμα τα ιόντα Na^+ και OH^- όπου καθιστούν το διάλυμα αλκαλικό, το οποίο διαπιστώνεται με την εμβάπτιση πεχαμετρικού χαρτιού.

Στη βιομηχανία όταν σταματά η έκλυση αέριου Cl_2 διακόπτεται η ηλεκτρόλυση, απομένοντας διάλυμα NaOH, όπου μέσω της εξάτμισης του νερού παραλαμβάνεται στερεό NaOH. Η ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl συνιστά σημαντική βιομηχανική αντίδραση η οποία προμηθεύει τα αέρια H_2 και Cl_2 καθώς και στερεό NaOH (μέθοδος χλωροαλκάλι – chloralkali method). Αυτές οι ουσίες χρησιμοποιούνται στη συνέχεια ως πρώτες ύλες για την παρασκευή άλλων χρήσιμων υλικών, παραδείγματος χάρη το χλώριο για παραγωγή χλωρίνης και λευκαντικών καθαριστικών, το υδρογόνο για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων ή σαν καύσιμο, και το υδροξείδιο του νατρίου σε καθαριστικά και σαπούνια.

4.18 Μπαταρία C – Al

Σε αντίθεση με την ηλεκτρόλυση, όπου για να επιτευχθούν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις επιβάλλεται εξωτερική προσφορά ενέργειας στο σύστημα, στις μπαταρίες μπορούν να πραγματοποιηθούν αυθόρμητα, οδηγώντας σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι μπαταρίες ονομάζονται γαλβανικά ή βολταϊκά στοιχεία (από το όνομα των Galvani L. και Volta A. οι οποίοι εφηύραν τις πρώτες μπαταρίες) και μετατρέπουν χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, γι' αυτό χρησιμοποιούνται για την τροφοδότηση συσκευών με ηλεκτρικό ρεύμα.

Η μπαταρία που θα κατασκευάσουμε αποτελείται από ηλεκτρόδια αργιλίου και γραφίτη σε νερό και ως γέφυρα άλατος συμπεριλαμβάνεται διάλυμα NaCl (εικ. 171-α). Για το ζεύγος ηλεκτροδίων ισχύουν οι επόμενες ημιαντιδράσεις:

$$Al^{3+}{}_{\mathrm{(aq)}} + 3\ \mathrm{e}^- \rightarrow Al_{(s)} \qquad \mathrm{E}_{Al}{}^{\mathrm{o}} = -1{,}676\ \mathrm{Volt}$$

$$\mathrm{CO}_{2\,\mathrm{(g)}} + 4\ \mathrm{H}^+{}_{\mathrm{(aq)}} + 4\ \mathrm{e}^- \rightarrow C_{(s)} + \ 2\ \mathrm{H_2O}_{\mathrm{(l)}} \qquad \mathrm{E}_{C}{}^{\mathrm{o}} = -0{,}207\ \mathrm{Volt}$$

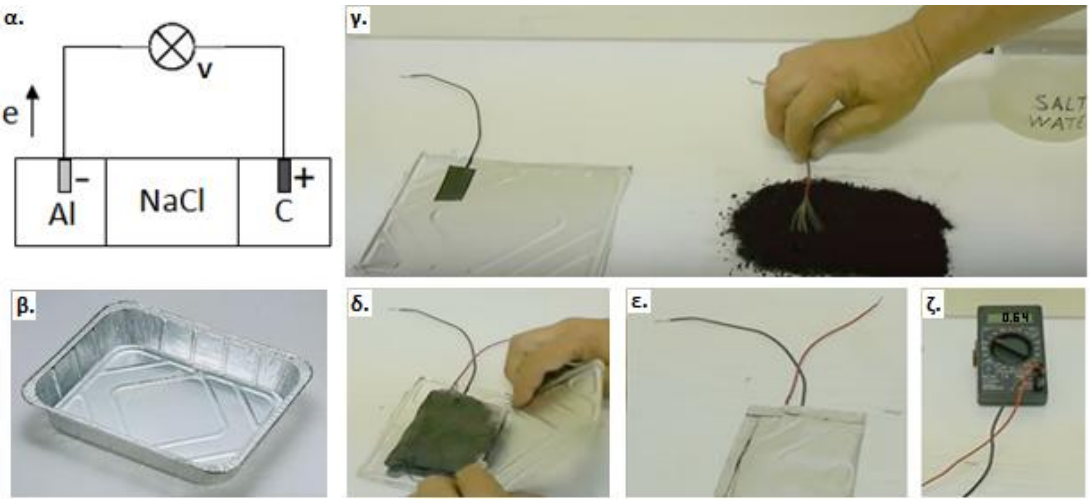
Παρατηρούμε ότι το ηλεκτρόδιο του αργιλίου βρίσκεται σε αρνητικότερο δυναμικό από αυτό του γραφίτη. Αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρόδιο του αργιλίου αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος της μπαταρίας), ενώ αυτό του άνθρακα το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Εάν συνδέσουμε τα ηλεκτρόδια με αγώγιμο εξωτερικό κύκλωμα, ρεύμα ηλεκτρονίων θα κινηθεί από το ηλεκτρόδιο του αργιλίου προς αυτό του γραφίτη (πραγματική φορά ρεύματος) (εικ. 171-α). Ο ρόλος της γέφυρας άλατος, δηλ. του διαλύματος NaCl, χρειάζεται για να κλείσει το κύκλωμα και εντός της μπαταρίας.

Το θεωρητικό δυναμικό V του γαλβανικού στοιχείου Al – C ισούται με τη διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται στα άκρα της μπαταρίας και ισούται με:

$$\mathrm{V} = \mathrm{V}_{\text{καθόδου}} - V_{\text{ανόδου}} = \mathrm{E_C}{}^{\mathrm{o}} - \mathrm{E}_{Al}{}^{\mathrm{o}} = (-0{,}207\ \mathrm{V}) - (-1{,}676\ \mathrm{V}) \approx 1{,}5\ \mathrm{Volt}$$

δηλαδή ίδιο με τις μπαταρίες του εμπορίου όπως το ξηρό στοιχείο και οι αλκαλικές μπαταρίες.

Για την κατασκευή της μπαταρίας Al – C χρησιμοποιούμε για ηλεκτρόδιο αργιλίου επίπεδη επιφάνεια από αλουμινένιο σκεύος φαγητού μιας χρήσεως (εικ. 171-β), και σε ένα σημείο του κολλάμε ηλεκτρολογικό χάλκινο καλώδιο, αφαιρώντας από τη άκρη του το μονωτικό περίβλημα για να δημιουργηθεί αγώγιμη σύνδεση (εικ. 171-γ). Για ηλεκτρόδιο άνθρακα χρησιμοποιούμε σκόνη γραφίτη. Τη σκόνη γραφίτη την τοποθετούμε σε χαρτί κουζίνας εισάγοντας ταυτόχρονα χάλκινο καλώδιο (εικ. 171-γ), και πακετάρουμε το υλικό δίνοντάς του ορθογώνιο σχήμα (εικ. 171-δ). Τοποθετούμε το πακέτο γραφίτη πάνω στην αλουμινένια επιφάνεια και το εμποτίζουμε με άλμη, η οποία θα παίξει το ρόλο της γέφυρας άλατος, το δε χαρτί κουζίνας είναι η απαραίτητη μεμβράνη που δεν αφήνει τα ηλεκτρόδια να έρθουν σε επαφή, αλλά ταυτόχρονα μπορούν να τη διαπεράσουν μόρια νερού ή ιόντα των διαλυμάτων. Τυλίγουμε την αλουμινένια επιφάνεια γύρω από τον πακεταρισμένο γραφίτη και τσακίζουμε τις άκρες του αλουμινίου για να μην εξέρχεται ο υγρός ηλεκτρολύτης (εικ. 171-ε), δίνοντας τελικά στη μπαταρία μορφή ορθογωνίου σχήματος.



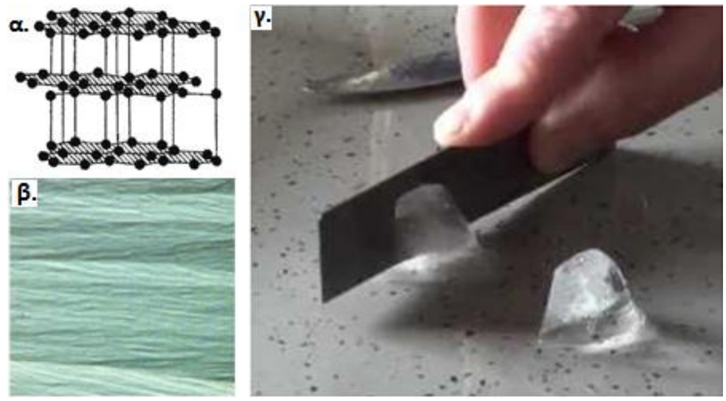
Εικ. 171. α) Σχηματική αναπαράσταση βολταϊκού στοιχείου με ηλεκτρόδια Al και C και γέφυρα άλατος διάλυμα NaCl. Κατασκευή μπαταρίας: β) αλουμίνιο από συσκευασία φαγητού για κατασκευή ηλεκτροδίου, γ) ηλεκτρόδια από φύλλο αλουμινίου και σκόνη γραφίτη, δ) πακετάρισμα του γραφίτη σε χαρτί το οποίο εμποτίζεται με άλμη (γέφυρα άλατος) ε) τύλιγμα του γραφίτη μέσα στο αλουμινόχαρτο για τη δημιουργία της μπαταρίας, ζ) με βολτόμετρο μετράμε δυναμικό 0,64 V.

Συνδέοντας βολτόμετρο στα χάλκινα καλώδια που εξέρχονται από τη μπαταρία, μετρήσαμε διαφορά δυναμικού 0,64 Volt (εικ. 171-ζ). Η διαφορά δυναμικού που επετεύχθη είναι αρκετά μικρότερη από τη θεωρητική των 1,5 Volt, προφανώς λόγω της απλής κατασκευής που δημιουργήσαμε (μειωμένη ροή ιόντων, απώλειες φορτίου στα σημεία επαφής). Συνεπώς δε μπορεί να τροφοδοτήσει μια συσκευή με ρεύμα, εκτός αν δημιουργηθεί συστοιχία αυτών συνδεδεμένων σε σειρά, αλλά είναι μια ενδιαφέρουσα πειραματική κατασκευή μπαταρίας, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί εκπαιδευτικά.

4.19 Θερμική αγωγιμότητα του γραφίτη

Η θερμική αγωγιμότητα ενός υλικού δηλώνει την ευκολία διέλευσης της θερμότητας από το εσωτερικό του. Συνδέεται με τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας k, ο οποίος εκφράζει τη θερμική ισχύ που διέρχεται κάθετα από τις απέναντι πλευρές κύβου (ομοιογενούς και ισότροπου υλικού) ακμής 1 m, όταν η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των επιφανειών είναι ίση με 1 Kelvin, η δε μονάδα μέτρησής του είναι το W / (m · K).

Ο κρυσταλλικός γραφίτης εμφανίζει μεγάλο βαθμό ανισοτροπίας (περιοχές με διαφορετικό προσανατολισμό των παράλληλων στρωμάτων γραφενίου), οπότε οι τιμές θερμικής αγωγιμότητάς του κυμαίνονται συνήθως από 25 έως 470 W/(m· K). Θεωρητικά ένας τέλειος κρύσταλλος γραφίτη, ο οποίος αποτελείται από παράλληλα φύλλα γραφενίου (εικ. 172-α), θα εμφανίζει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, παραπλήσια με αυτή που έχει μετρηθεί για καλής ποιότητας γραφένια (χωρίς ατέλειες στη δομή τους), δηλ. τιμή k ≈ 5000 W/(m·K), που είναι πολύ μεγαλύτερη και από αυτή του χαλκού, ενός από τα πλέον αγώγιμα μέταλλα, ο οποίος εμφανίζει θερμική αγωγιμότητα k ≈ 400 W/(m·K). Ο πυρολυτικός γραφίτης (Pyrolytic Highly Oriented Graphite Sheet – PGS) είναι συνθετικός κρυσταλλικός γραφίτης με μεγάλο βαθμό προσανατολισμού των φύλλων γραφενίου (εικ. 172-β), με αποτέλεσμα να επιδεικνύει υψηλή θερμική αγωγιμότητα (σε διεύθυνση παράλληλη στα φύλλα γραφενίου) με τιμές περίπου έως και 2000 W/(m·K) (Balandin A. - 2011).



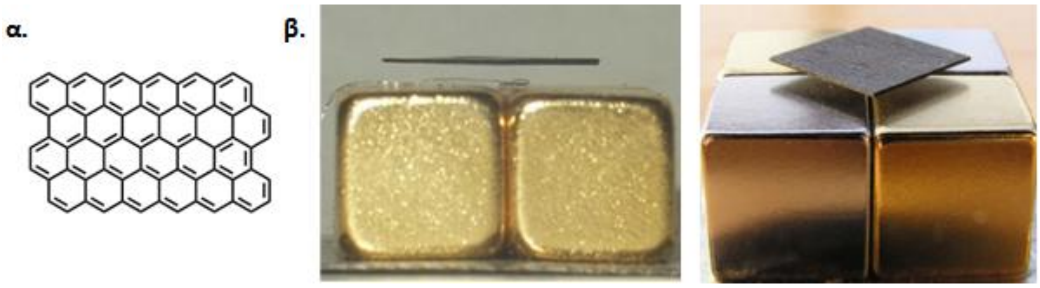
Εικ. 172. α) Σχηματική αναπαράσταση μοριακής δομής γραφίτη που αποτελείται από παράλληλα φύλλα γραφενίου, β) εικόνα πυρολυτικού γραφίτη από SEM μικροσκοπία όπου φαίνεται η πολύ καλή διάταξη των παράλληλων φύλλων γραφενίου, γ) ο πυρολυτικός γραφίτης εμφανίζει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, ώστε μεταφέροντας θερμότητα από το χέρι μας στο παγάκι, αυτό κόβεται εύκολα με απλή επαφή.

Μπορούμε να διαπιστώσουμε τη μεγάλη θερμική αγωγιμότητα του γραφίτη με ένα λεπτό φύλλο πυρολυτικού γραφίτη. Κρατώντας το φύλλο γραφίτη στο χέρι μας, το πιέζουμε ελαφρά πάνω σε ένα παγάκι και παρατηρούμε ότι αρχίζει να το διαπερνά εγκάρσια, χωρίς ιδιαίτερη προσπάθεια. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη αγωγιμότητα του γραφίτη, όπου απάγει θερμότητα από το χέρι μας, θερμοκρασίας περίπου 36 ^{o}C, και τη μεταφέρει μέσα από την ανθρακική δομή του πλέγματός του στο κρύο παγάκι, θερμοκρασίας 0 ^{o}C, με αποτέλεσμα το παγάκι να λιώνει στο σημείο επαφής με το γραφίτη, και να κόβεται εύκολα στη μέση χωρίς να καταβάλουμε καμία προσπάθεια (εικ. 172-γ).

4.20 Διαμαγνητικός γραφίτης

Είδαμε στην παράγραφο 2.3 ότι στο βενζόλιο, σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα 6 ηλεκτρόνια του απεντοπισμένου π-νέφους ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν τα τρία πρώτα π δεσμικά τροχιακά, ανά δύο συζευγμένα (με αντίθετο σπιν), ώστε το βενζόλιο να μην παρουσιάζει μαγνητική ροπή και να εμφανίζεται διαμαγνητικό. Εφόσον ο γραφίτης αποτελείται από βενζολικούς δακτυλίους (εικ. 173-α) εμφανίζεται και αυτός ως διαμαγνητικός. Αυτό προϋποθέτει βέβαια η δομή του γραφίτη να μην περιέχει ατέλειες στη δομή των φύλλων του, οι οποίες θα του προσδίδουν παραμαγνητικές ιδιότητες (§ 3.29). Σε διαμαγνητικό υλικό που θα βρεθεί εντός μαγνητικού πεδίου επάγεται μικρή μαγνητική ροπή που αντιτίθεται στο πεδίο, και έτσι το υλικό απωθείται ασθενώς από το μαγνητικό πεδίο. Μάλιστα ο γραφίτης εμφανίζει μεγάλη μαγνητική επιδεκτικότητα ($\chi = -40{,}9 \cdot 10^{-5}$), αρκετά μεγαλύτερη και από αυτή του ισχυρότερου διαμαγνητικού μετάλλου βισμουθίου Bi ($\chi = -16{,}6 \cdot 10^{-5}$), παρουσιάζοντας έντονες διαμαγνητικές ιδιότητες.

Μπορούμε να διαπιστώσουμε το διαμαγνητισμό του γραφίτη με ένα πολύ λεπτό φύλλο πυρολυτικού γραφίτη. Ο πυρολυτικός γραφίτης δημιουργείται με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) σε αδρανή ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να προκύπτει γραφίτης υψηλής ποιότητας. Ταυτόχρονα ρυθμίζοντας το χρόνο εναπόθεσης μπορεί να ελεγχθεί το πάχος του, ώστε να παρασκευάζονται λεπτά φύλλα συμπαγή και πολύ ελαφριά. Τοποθετώντας το φύλλο πυρολυτικού γραφίτη πάνω από έναν μαγνήτη, παρατηρούμε ότι αιωρείται (εικ. 173-β), διότι λόγω του διαμαγνητισμού που επιδεικνύει δέχεται μαγνητική άπωση από τον μαγνήτη, ώστε να εξουδετερώνεται το βάρος του.



Εικ. 173. α) Στα φύλλα του γραφίτη τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων άνθρακα είναι συζευγμένα, με αποτέλεσμα ο γραφίτης να εμφανίζεται διαμαγνητικός, β) πυρολυτικός γραφίτης αιωρείται πάνω από μαγνήτες λόγω του διαμαγνητισμού του.

Ενδεικτική βιβλιογραφία

Συγγράμματα

Cotton, F. A. and G. Wilkinson (1988). "Advanced inorganic chemistry." Wiley Interscience. Fifth edition.

Faust, R., et al. (1999). "World Records in Chemistry." Wiley-VCH. First edition.

Georgakilas, V. (2014). "Functionalization of graphene." Wiley - VCH.

Gogotsi, Y. (2006). "Carbon nanomaterials." Taylor & Francis.

Hall, N. (2000). "The new chemistry." Cambridge University Press.

Hill, W. J. and D. K. Kolb (2004). "Chemistry for changing times." Pearson Education International. Tenth edition.

Inagaki, M. (2000). "New carbons. Control of structure and functions." Elsevier.

Kotz, C. J. and K. F. Purcell (1991). "Chemistry and chemical reactivity." Saunders College Publishing. Second edition.

Krueger, A. (2010). "Carbon materials and nanotechnology." Wiley - VCH.

Pierson, O. H. (1993). "Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes." Noyes Publications.

Roesky, W. H. and K. Möckel (1996). "Chemical curiosities." VCH.

Serp, P. and J. L. Figueiredo (2009). "Carbon materials for catalysis." Wiley Interscience.

Serway, A. R., et al. (2013). "Σύγχρονη Φυσική." Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

Setton, R., et al. (2002). "Carbon molecules and materials." Taylor & Francis.

Smith, B. M. and J. March (2001). "March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure." Wiley Interscience.

Sparrow, G. (1999). "The elements: carbon." Benchmark Books.

Sung, C. J. and J. Lin (2010). "Diamond nanotechnology. Syntheses and applications." Pan_Stanford Publishing.

Tinoco, Jr., et al. (1995). "Physical Chemistry. Principles and applications in biological scienses." Prentice Hall. Third edition.

Yoshimura, S. and R. P. H. Chang (1998). "Supercarbon. Synthesis, properties and applications." Springer.

Κουμπής, Α. και Κ. Φυλακτακίδου (2015). "Μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων." [ηλεκτρονικό βιβλίο] Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.

Τραχανάς, Λ. Σ. (2005). "Κβαντομηχανική Ι." Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

Τραχανάς, Λ. Σ. (2013). "Κβαντομηχανική ΙΙ." Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

Δημοσιεύσεις

Cotton, F. A., et al. (1964). "Mononuclear and Polynuclear Chemistry of Rhenium (III): Its Pronounced Homophilicity." Science 145(3638): 1305.

Power, P. P., et al. (2005). "Synthesis of a Stable Compound with Fivefold Bonding Between Two Chromium(I) Centers." Science 310(5749): 844.

Hogeveen, H. and P. W. Kwant (1973). "Direct observation of a remarkably stable dication of unusual structure: $(CCH_3)_6^{2+}$." Tetrahedron Letters 14(19): 1665-1670.

Woodward, B. R. and R. Hoffmann (1965). "Stereochemistry of Electrocyclic Reactions." Journal of the American Chemical Society 87(2): 395-397

Tour, M. J., et al. (2003). "Synthesis of Anthropomorphic Molecules: The NanoPutians." The Journal of Organic Chemistry 68(23): 8750-8766.

Eaton, P. E. and T. W. Cole (1964). "Cubane." Journal of the American Chemical Society 86(15): 3157-3158.

Tour, M. J., et al. (2005). "Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars." Nano Letters 5(11): 2330-2334.

Teo, K. S., et al. (2002). "Thalidomide in the treatment of leprosy." Microbes and Infection 4(11): 1193-1202

Shannon, J. R., et al. (2013). "Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling." Nature Chemistry 5: 745.

Gonzalez-James, M. O., et al. (2010). "Experimental Evidence for Heavy-Atom Tunneling in the Ring-Opening of Cyclopropylcarbinyl Radical from Intramolecular $^{12}C/^{13}C$ Kinetic Isotope Effects. " Journal of the American Chemical Society 132(36): 12548-12549.

de Oteyza, D. G., et al. (2013). "Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions." Science 340(6139): 1434.

Aragonès, C.A., et al. (2016). "Detection of Single-Molecule Reaction Using STM Approach." Nature Publishing Group.

Hla, S.-W., et al. (2001). "Inducing Single-Molecule Chemical Reactions with a UHV-STM: A New Dimension for Nano-Science and Technology." ChemPhysChem 2(6): 361-366.

Hoyle, F. and N. C. Wickramasinghe (1976). "Primitive grain clumps and organic compounds in carbonaceous chondrites." Nature 264: 45.

Soon Willie, W. H. (2005). "Variable solar irradiance as a plausible agent for multidecadal variations in the Arctic-wide surface air temperature record of the past 130 years." Geophysical Research Letters 32(16).

Brennan, M. H. and A. M. Bernstein (1960). "Coupling Model in Odd-Odd Nuclei." Physical Review 120(3): 927-933.

Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R. (1957). "Microscopic Theory of Superconductivity." Physical Review 106 (1): 162–164.

Silvera, F. I., et al. (2017). "Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen". Science. 355 (6326): 715.

Zhang, L., et al. (2013). "Degradation of multiwall carbon nanotubes by bacteria". Environmental Pollution. 181: 335-339.

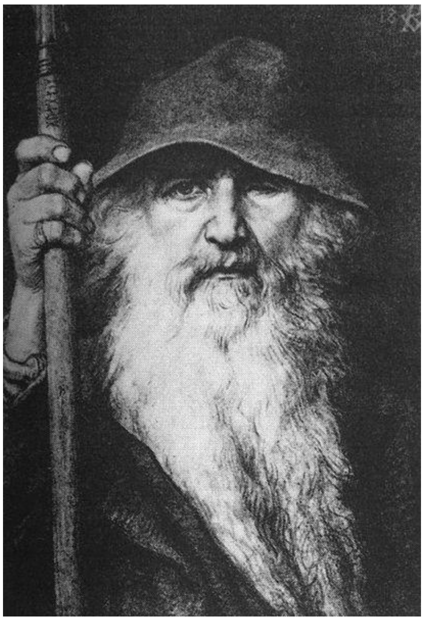
Allen, L. B., et al. (2008). "Biodegradation of Single-Walled Carbon Nanotubes through Enzymatic Catalysis". Nano Letters. 8 (11): 3899-3903.

Balandin, A. A. (2011). "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials". Nature Materials 10: 569.

Popov, M., et al. (2014). "Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C_{60}". Carbon 76: 250-256

Σημείωση

Λόγω της πρόσβασης που προσφέρει το διαδίκτυο σε πηγές δεδομένων, αρκετές πληροφορίες αντλήθηκαν μέσω αυτού.



"Knowledge comes with a price". Ο Όντιν θεωρούνταν ο ανώτατος θεός της Σκανδιναβικής μυθολογίας. Ήταν πολύσημη θεότητα περιλαμβάνοντας μεταξύ των βασικών χαρακτηριστικών του τη μεγάλη σοφία και τη δυνατότητα προφητείας, ικανότητες που για να τις αποκτήσει δε δίστασε να θυσιάσει το ένα του μάτι.