# ΑΡΧΕΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## 11. Καταστάσεις της Ύλης: Αέρια - Υγρά - Στερεά
## Διαμοριακές δυνάμεις

**Απόστολος Κ. Ρίζος**

*Καθηγητής Τμήματος Χημείας*
*Πανεπιστημίου Κρήτης*

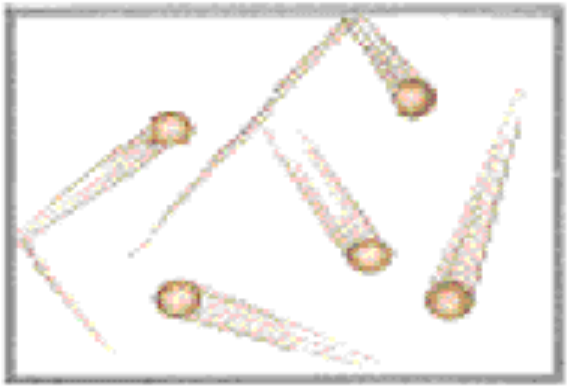
*e-mail: rizos@chemistry.uoc.gr, rizos@iesl.forth.gr*

*Web: http://www.chemistry.uoc.gr/biopolymers/ax.htm*

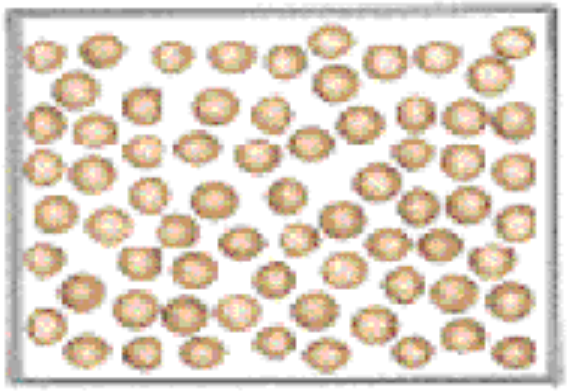
Γραφείο: Γ206

# Οι Τρεις Καταστάσεις της Ύλης

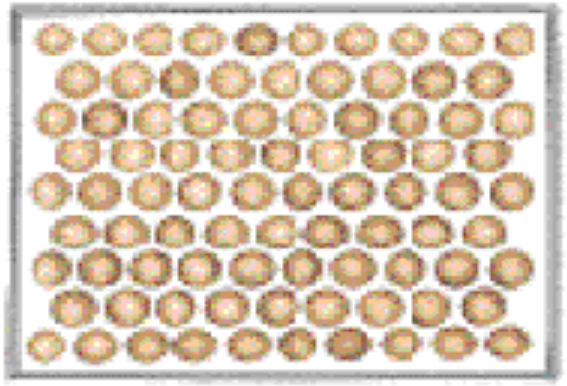
- Τα στερεά και υγρά είναι ~1000 πυκνότερα από τα αέρια
  - Τα στερεά είναι ~5-10% πυκνότερα από τα υγρά
- Τα υγρά είναι ~10 φορές πιο συμπιεστά από τα στερεά
- Τα αέρια είναι ~100.000 φορές πιο συμπιεστά από τα στερεά



Αέρια



Υγρά



Στερεά

# Ενέργειες δεσμών

| Είδος δύναμης | Ενέργεια (kJ/mol) |
|---|---|
| Ιοντικός δεσμός | 300-600 |
| Ομοιοπολικός | 200-400 |
| Δεσμός υδρογόνου | 20-40 |
| Ιόντος-διπόλου | 10-20 |
| Διπόλου-διπόλου | 1-5 |
| Στιγμιαίου διπόλου/Επαγόμενου διπόλου | 0,05-2 |

# Ενέργειες αλληλεπίδρασης

Multipole interaction potential energies

| Interaction type | Distance dependence of potential energy | Typical energy/ (kJ mol$^{-1}$) | Comment |
|---|---|---|---|
| Ion–ion | $1/r$ | 250 | Only between ions* |
| Ion–dipole | $1/r^2$ | 15 | |
| Dipole–dipole | $1/r^3$ | 2 | Between stationary polar molecules |
| | $1/r^6$ | 0.6 | Between rotating polar molecules |
| London (dispersion) | $1/r^6$ | 2 | Between all types of molecules |

The energy of a hydrogen bond A—H···B is typically 20 kJ mol$^{-1}$ and occurs on contact for A, B = N, 0, or F.

# Ενδομοριακές / Διαμοριακές δυνάμεις

- Υποθέτοντας την ύπαρξη ελκτικών και απωστικών διαμοριακών δυνάμεων μπορούμε να εξηγήσουμε σχεδόν όλες τις ιδιότητες των στερεών, υγρών και αερίων.

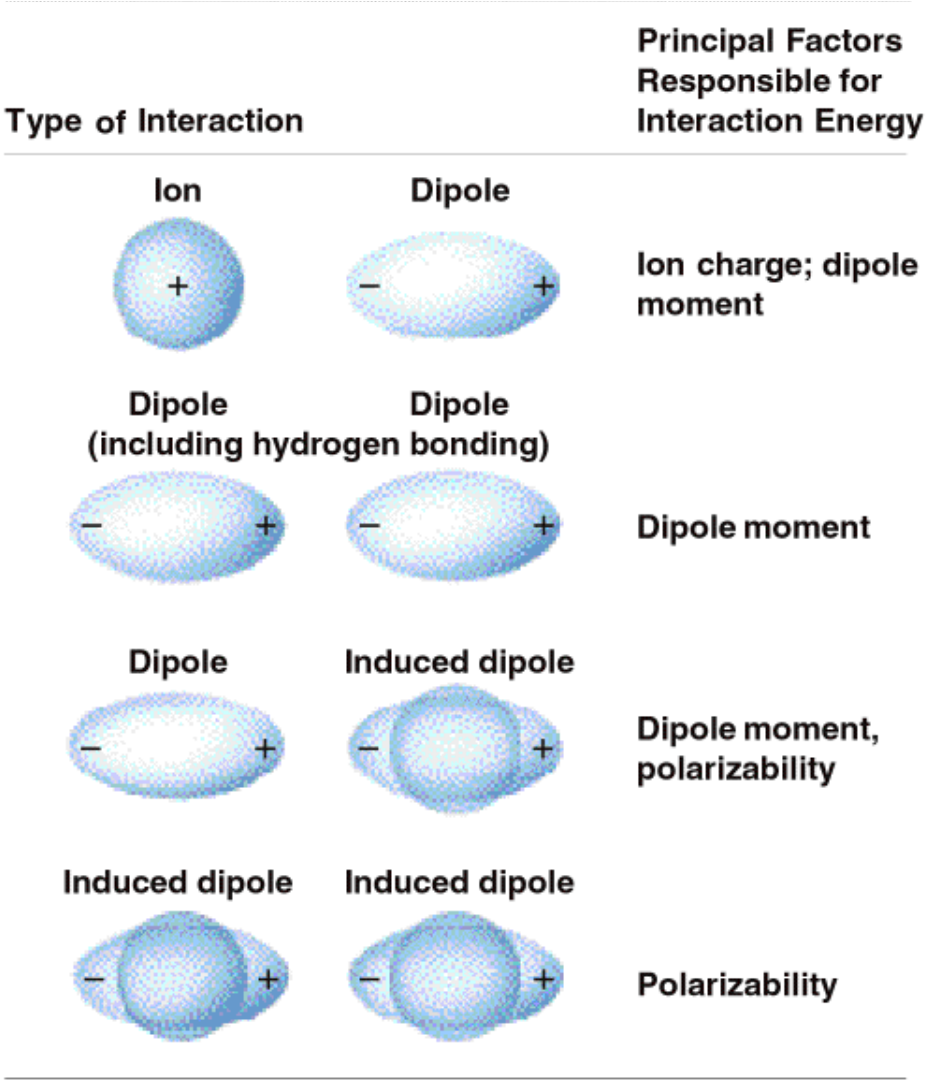
- Οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για την σταθερότητα των μορίων

- Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι υπεύθυνες
  - για τις τρεις καταστάσεις της ύλης
  - για την μη ιδανική συμπεριφορά των αερίων
  - παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των φυσικών ιδιοτήτων

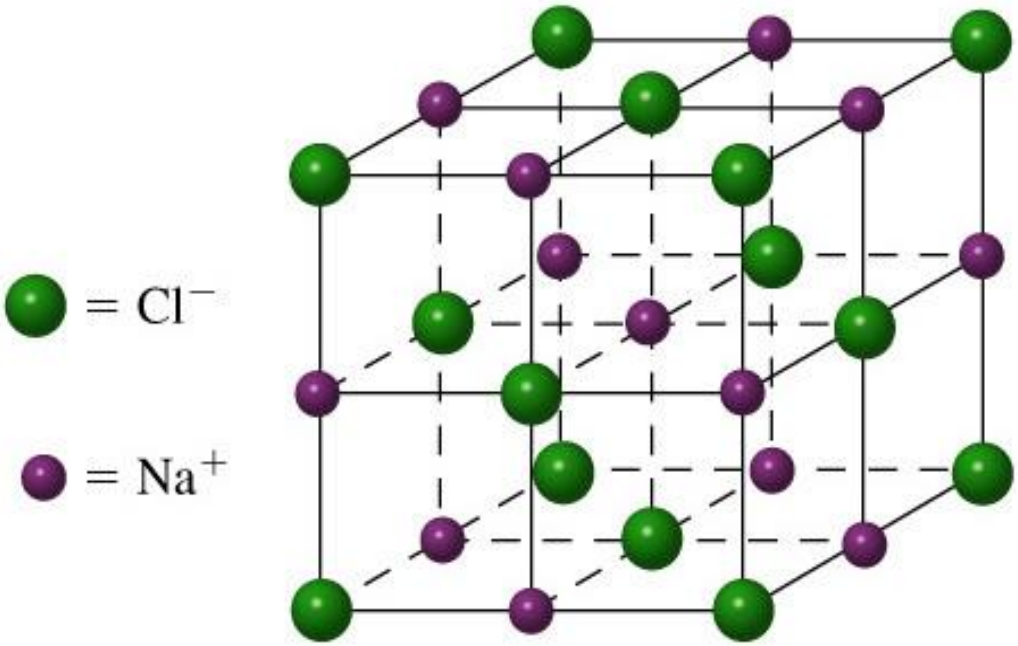
- Γενικά οι διαμοριακές δυνάμεις είναι πολύ ασθενέστερες σε σύγκριση με τους ομοιοπολικούς δεσμούς

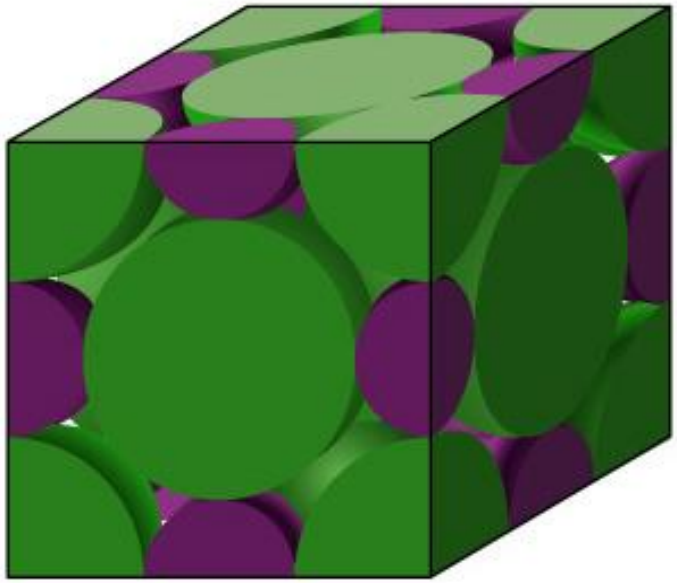
# Διαμοριακές δυνάμεις

- *Δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων*
  - ιόντος / διπόλου
  - διπόλου / διπόλου
  - ιόντος / επαγόμενου διπόλου
  - διπόλου / επαγόμενου διπόλου
  - επαγόμενου διπόλου / επαγόμενου διπόλου

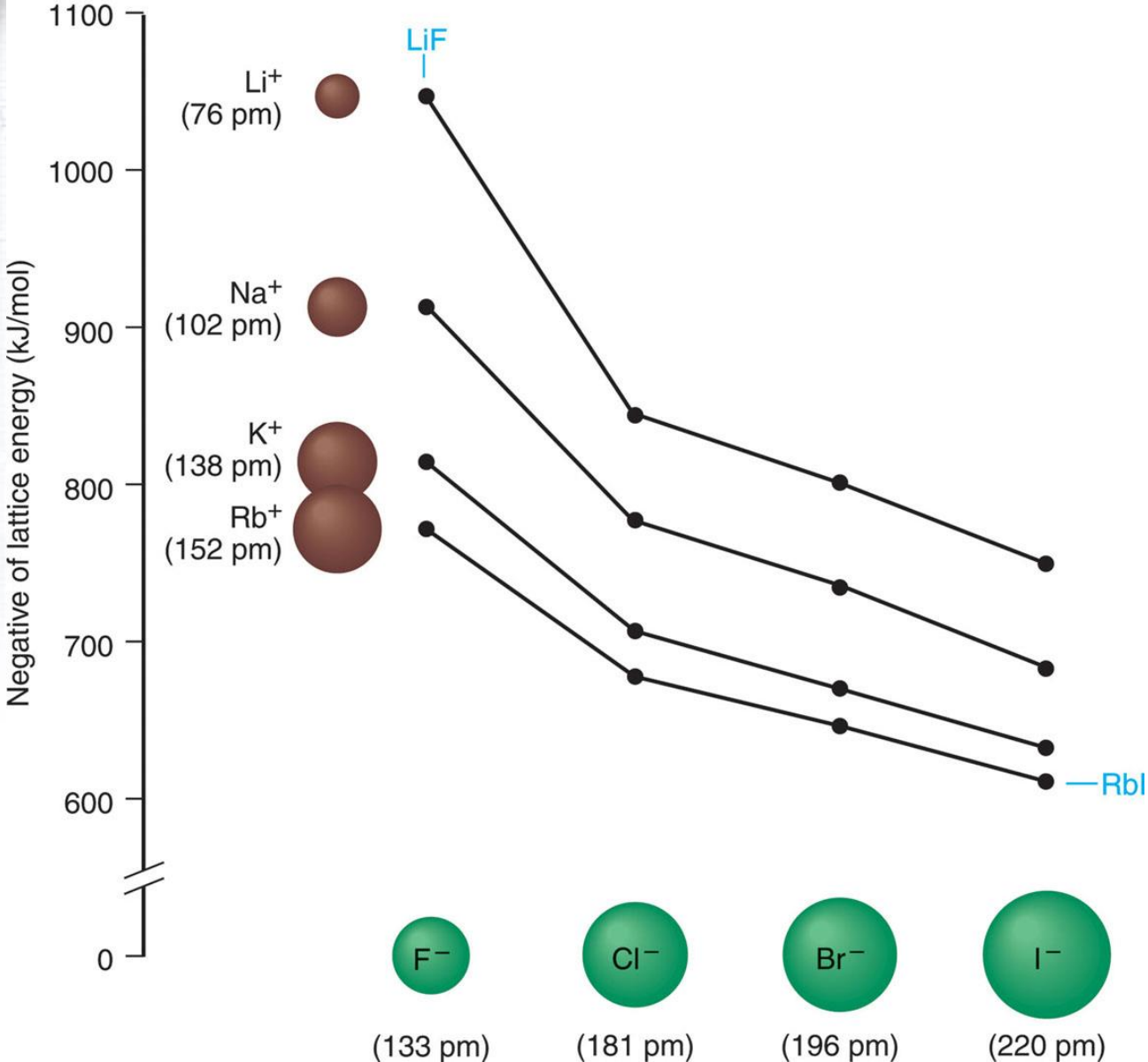


# Δυνάμεις ιόντος / ιόντος



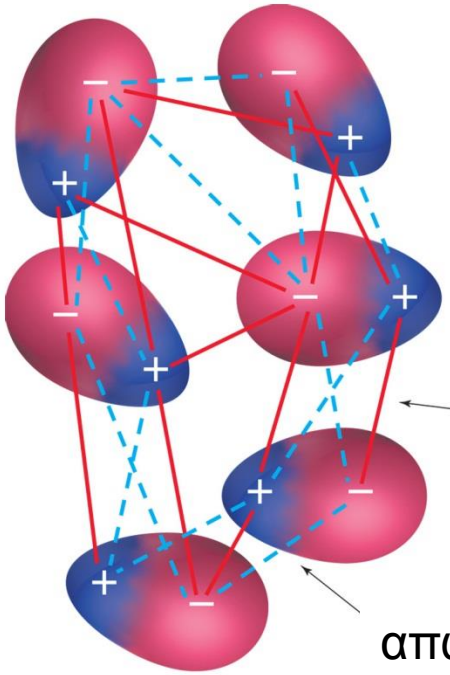



# Τάσεις στην Ενέργεια Πλέγματος



# Αλληλεπιδράσεις διπόλου / διπόλου
## (Dipole-dipole attraction)

- Η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου
  - είναι μια <u>ελκτική διαμοριακή δύναμη</u> που προκύπτει από την <u>τάση πολικών μορίων να προσανατολίζονται</u> με τέτοιο τρόπο ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου
- Η ισχύς της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης εξαρτάται από το <u>μέγεθος της διπολικής ροπής</u>



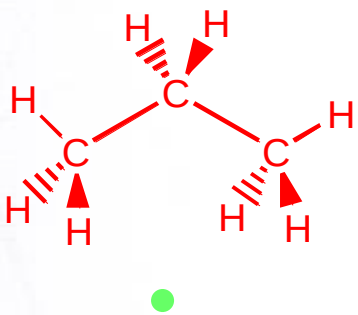
# Ηλεκτραρνητικότητα (Electronegativity)

- Ηλεκτραρνητικότητα: το μέτρο της τάσης ενός ατόμου σε ένα μόριο να έλκει τα ηλεκτρόνια τα οποία μοιράζεται σε ένα χημικό δεσμό με ένα άλλο άτομο.
  - στην κλίμακα του Pauling, το F, που είναι το ηλεκτραρνητικότερο στοιχείο έχει τιμή ίση με 4,0

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | H 2.1 | | | | | |
| IA | IIA | | IIIA | IVA | VA | VIIA | VIA |
| Li 1.0 | Be 1.5 | | B 2.0 | C 2.5 | N 3.0 | O 3.5 | F 4.0 |
| Na 0.9 | Mg 1.2 | | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.2 | S 2.6 | Cl 3.0 |

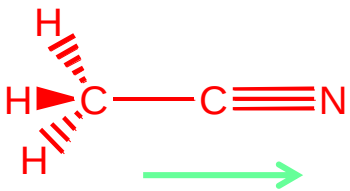
# Ας θεωρήσουμε….

$CH_3CH_2CH_3$



$\mu \approx 0$

$CH_3CN$



$\mu$ = 3,9 Debye (D)

MW = 44 amu

$T_{bp}$ = -42 $^oC$

MW = 41 amu

$T_{bp}$ = +82 $^oC$

Γιατί το $T_{bp}$ του $CH_3CN$ > από το $T_{bp}$ του $CH_3CH_2CH_3$ ;

Δυνάμεις διπόλου / διπόλου

# Αλληλεπιδράσεις διπόλου - διπόλου

| Substance | Molecular Weight (amu) | Dipole Moment $\mu$ (D) | Boiling Point (K) |
|---|---|---|---|
| Propane, $CH_3CH_2CH_3$ | 44 | 0.1 | 231 |
| Dimethyl ether, $CH_3OCH_3$ | 46 | 1.3 | 248 |
| Methyl chloride, $CH_3Cl$ | 50 | 1.9 | 249 |
| Acetaldehyde, $CH_3CHO$ | 44 | 2.7 | 294 |
| Acetonitrile, $CH_3CN$ | 41 | 3.9 | 355 |

Όσο πιο πολικό είναι ένα μόριο,
τόσο υψηλότερο σημείο ζέσεως θα εμφανίζει.

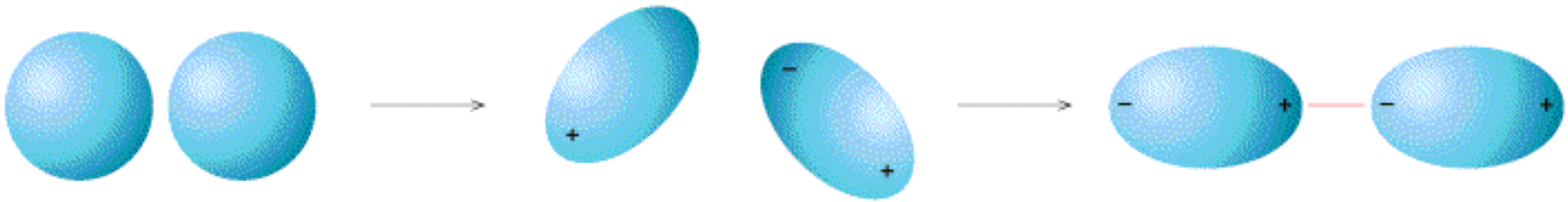
# Αλληλεπιδράσεις διπόλου /επαγόμενου διπόλου
(Dipole/induced dipole interaction)

- Η **πολωσιμότητα α (polarizability)** μας δίνει την έκταση της παραμόρφωσης του ηλεκτρονικού νέφους ενός ουδέτερου ατόμου ή μορίου.
  - Γενικά,
    - όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των e- και
    - όσο πιο διάχυτο είναι το νέφος των e-, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η πολωσιμότητα.
    - $\mu^* = \alpha E$
      - όπου μ* είναι η στιγμιαία διπολική ροπή και E= ένταση ηλεκτρικού πεδίου

# Δυνάμεις διασποράς:

## Ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ουδέτερων και μη πολικών μορίων (Induced dipole interaction)

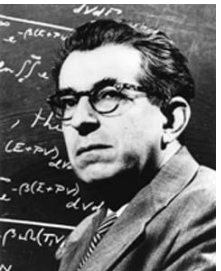
*Η κβαντομηχανική ερμηνεία δόθηκε από τον Fritz London* το 1930




Two nonpolar atoms or molecules (Time averaged shape is spherical)

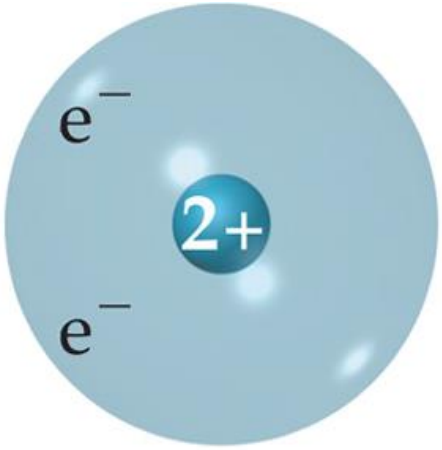
Momentary attractions and repulsions between nuclei and electrons in neighboring molecules lead to induced dipoles.

Correlation of the electron motions between the two atoms or molecules (which are now dipolar) leads to a lower energy and stabilizes the system.



*Fritz London (1900-1954) *Γερμανός θεωρητικός φυσικός με κύρια συνεισφορά στην εξήγηση της υπεραγωγιμότητας του He.*

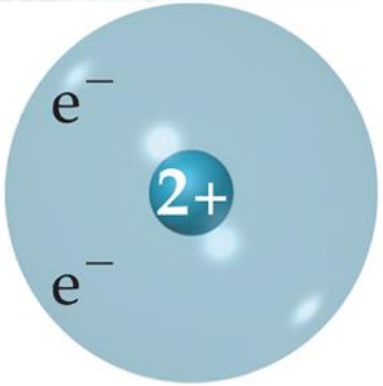
# London Δυνάμεις Διασποράς



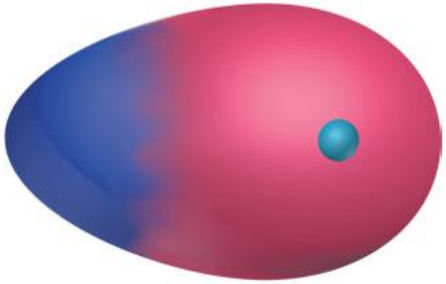

**He**

Τα $e^-$ στο 1s τροχιακό του He τείνουν να βρίσκονται μακριά το ένα από το άλλο, αλλά μερικές στιγμές προσεγγίζουν το ένα το άλλο.

# London Δυνάμεις Διασποράς



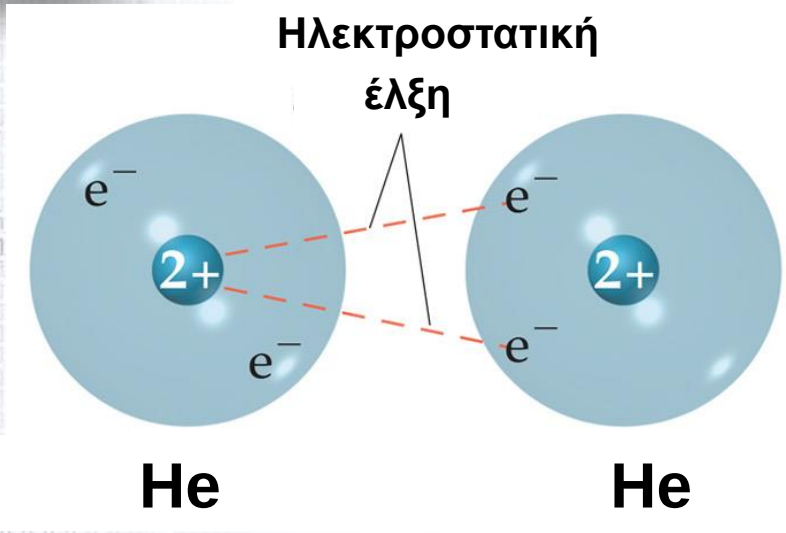

**He**

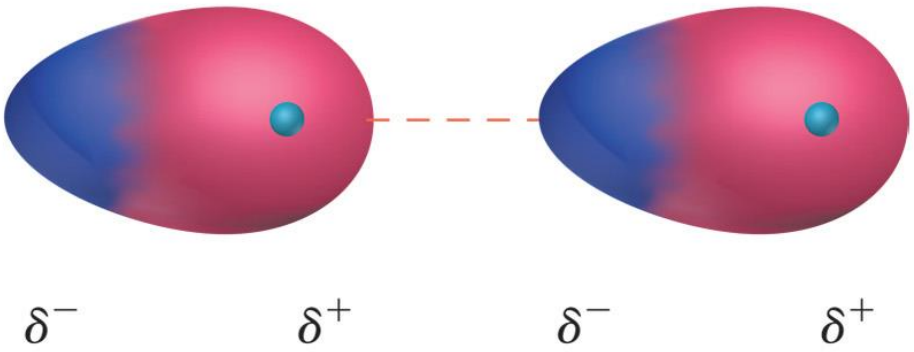


$\delta^-$ $\delta^+$

- Εκείνη τη στιγμή, το άτομο του He γίνεται πολικό

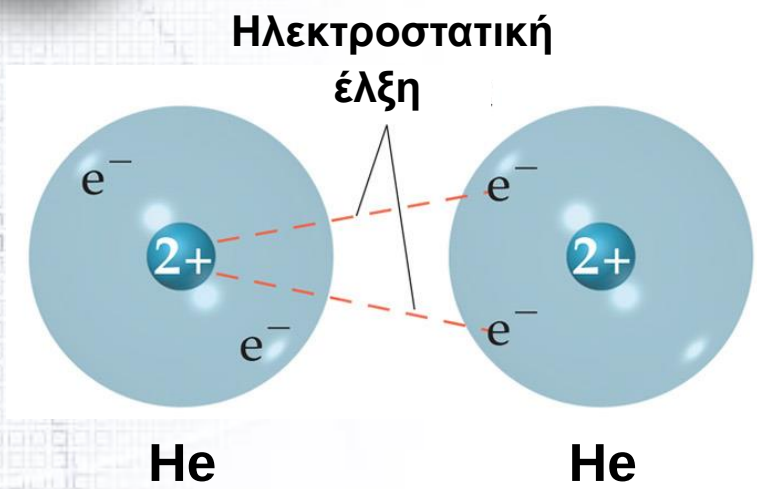
# London Δυνάμεις Διασποράς

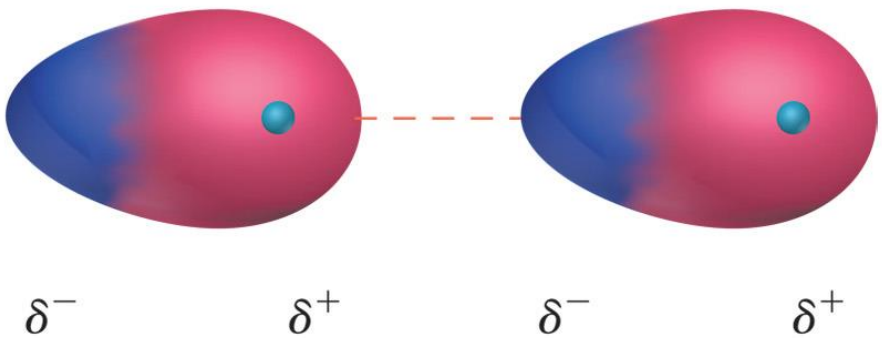


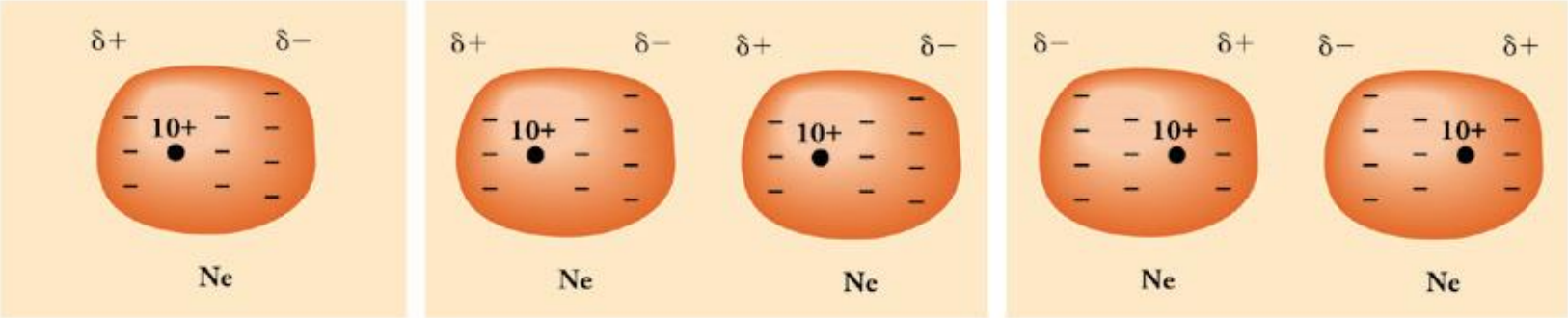

- Όμως το πολικό άτομο He μπορεί να επάγει ένα δίπολο σε ένα γειτονικό άτομο He

# London Δυνάμεις Διασποράς



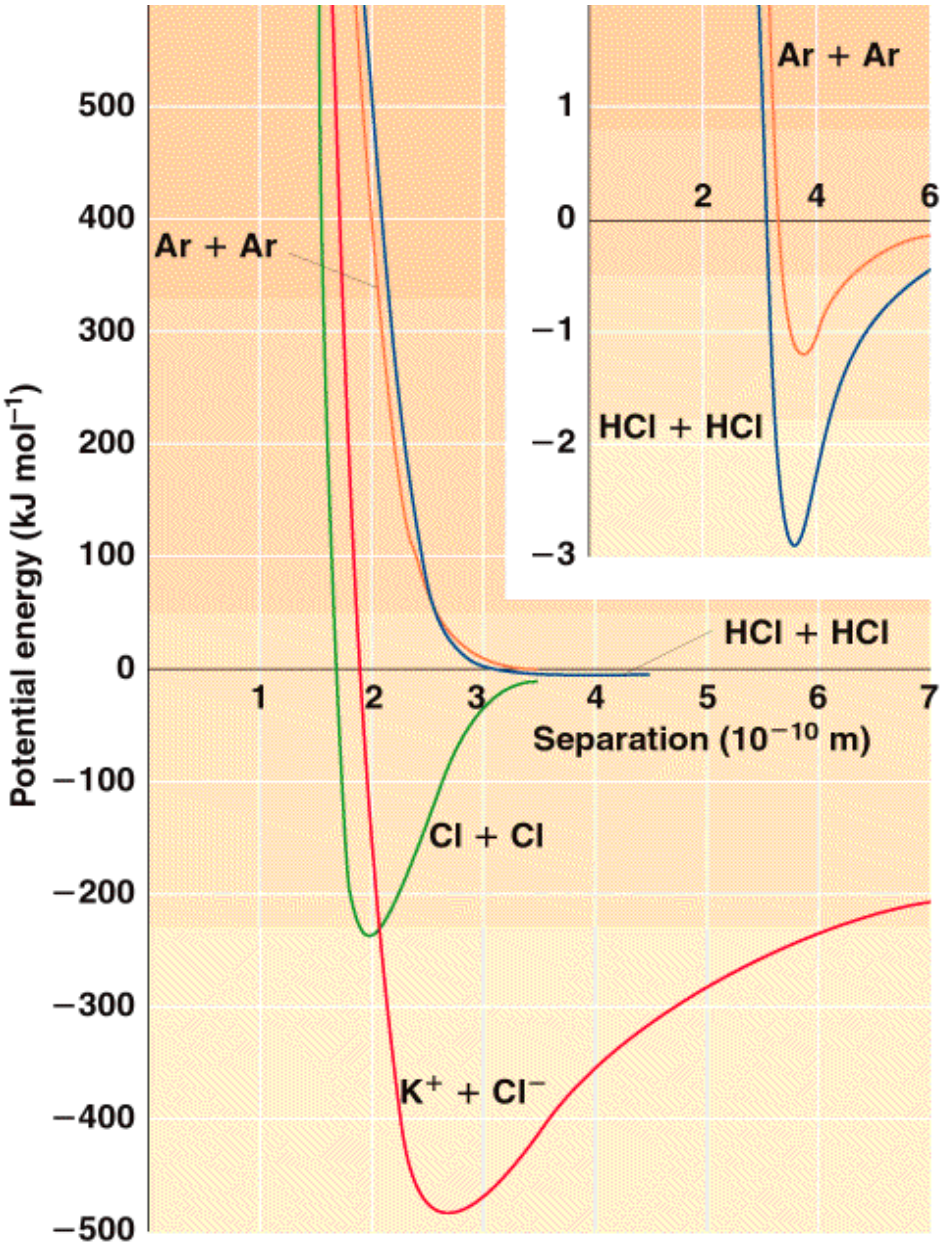




- Οι δυνάμεις διασποράς υπάρχουν σε **<u>όλα</u>** τα μόρια.
- Η τάση του ηλεκτρονικού νέφους να παραμορφώνεται σχετίζεται με την <u>πολωσιμότητα</u>.



# Διαμοριακές Δυνάμεις

- Τα ιδανικά αέρια μπορούν να υπάρξουν σαν <u>υγρά ή στερεά</u> τα οποία χαρακτηρίζονται από ασθενείς διατομικές και διαμοριακές δυνάμεις:
  - Το He υγροποιείται και βράζει στους -269°C.
  - Το Ar παγώνει στους -189°C σε κυβικούς κρυστάλλους.



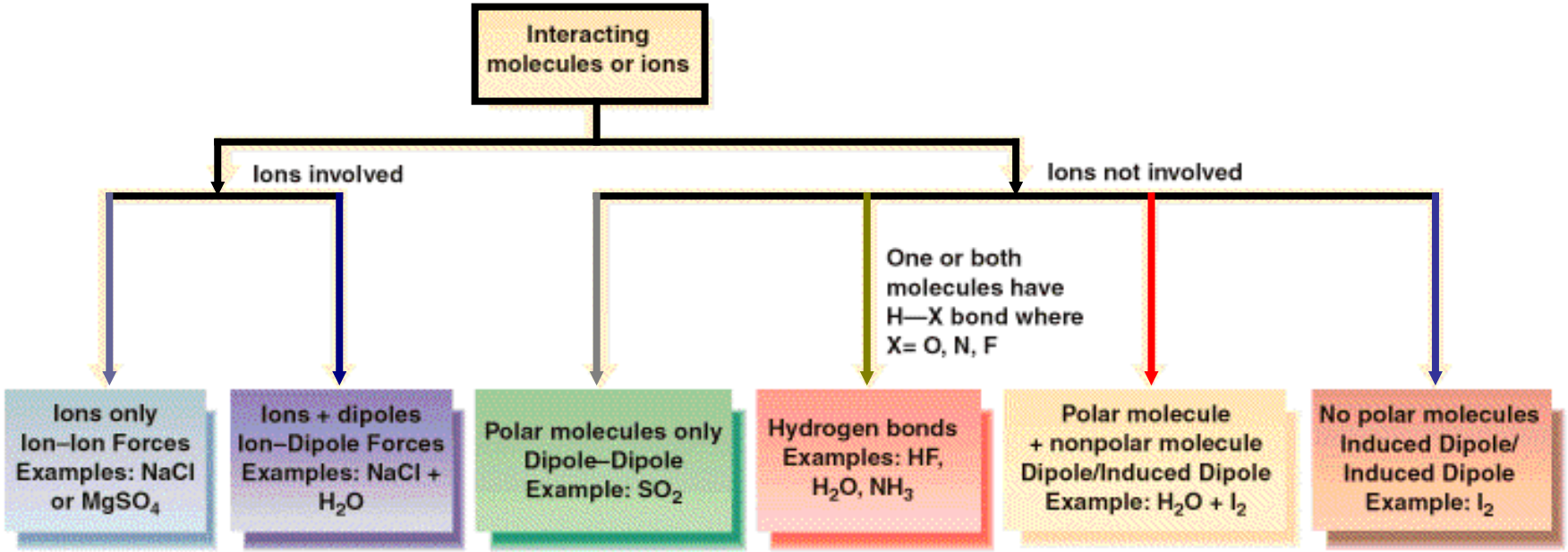
# Διαμοριακές Δυνάμεις

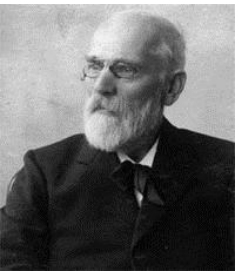
- Το σημείο τήξεως $T_f$ μιας ουσίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένας δείκτης της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων.
- Γενικά, όσο ισχυρότερα συγκρατούνται τα μόρια στη στερεή φάση, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το σημείο τήξεως.
- Το σημείο τήξεως αυξάνεται καθώς μεγαλώνει ο αριθμός $e^-$ των μορίων.
- Δυνάμεις διασποράς.

| Π.χ. : | $T_f$ |
|---|---|
| • $CH_4$ | - 182.5 $^oC$ |
| $CCl_4$ | -23.0 $^oC$ |
| $CBr_4$ | 90.0 $^oC$ |
| $CI_4$ | 171.0 $^oC$ |

- Οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου,
  - διπόλου-επαγόμενου διπόλου και
    - δυνάμεις διασποράς (London)

αναφέρονται σαν **δυνάμεις Van der Waals***



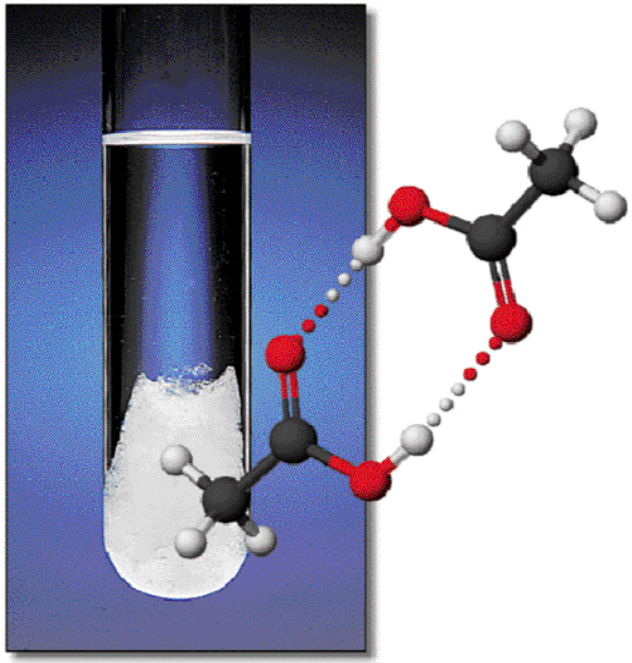



***Johannes van der Waals (1837-1923). Ολλανδός φυσικός. Βραβείο Nobel (Φυσική) το 1910 για τις μελέτες του πάνω στις ιδιότητες των αερίων και υγρών.**

# Δεσμός Υδρογόνου

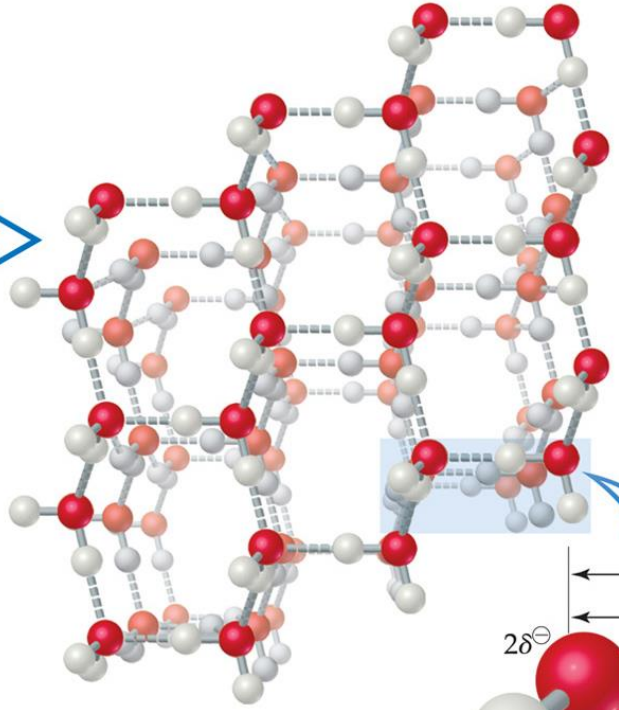
- Δεσμός υδρογόνου: είναι η ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ διπόλων όταν
  - το θετικό άκρο του ενός διπόλου είναι ένα άτομο υδρογόνου ενωμένο με ένα άτομο υψηλής ηλεκτραρνητικότητας, O, N ή F, και
  - το αρνητικό άκρο του άλλου διπόλου είναι ένα άτομο που φέρει μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, O,N ή F

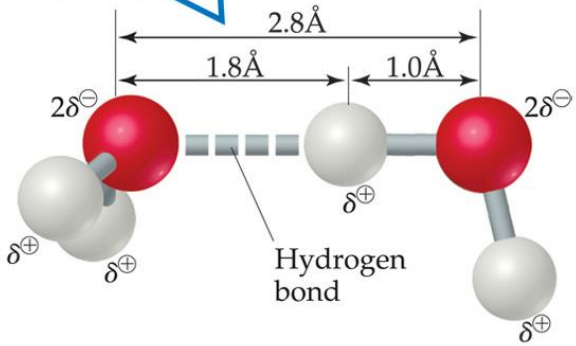
    A-H ---- B  A,B=N, O, F
- Η ισχύς του δεσμού υδρογόνου είναι περίπου 2-5 kcal•mol $^{-1}$
  - για το νερό, είναι 5 kcal•mol$^{-1}$



# Δεσμός υδρογόνου

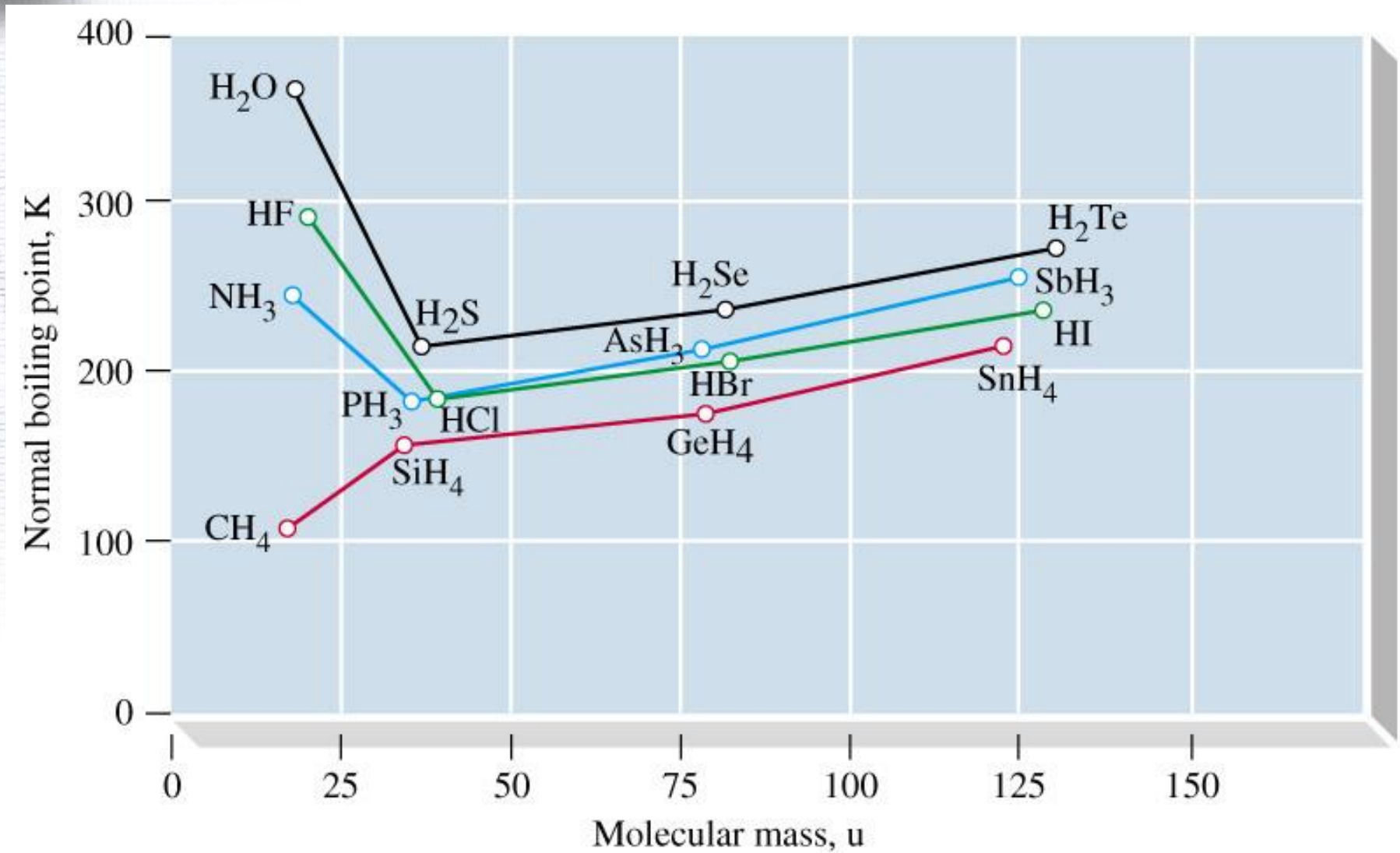
Προκύπτει εξ΄αιτίας της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας του N, O και F





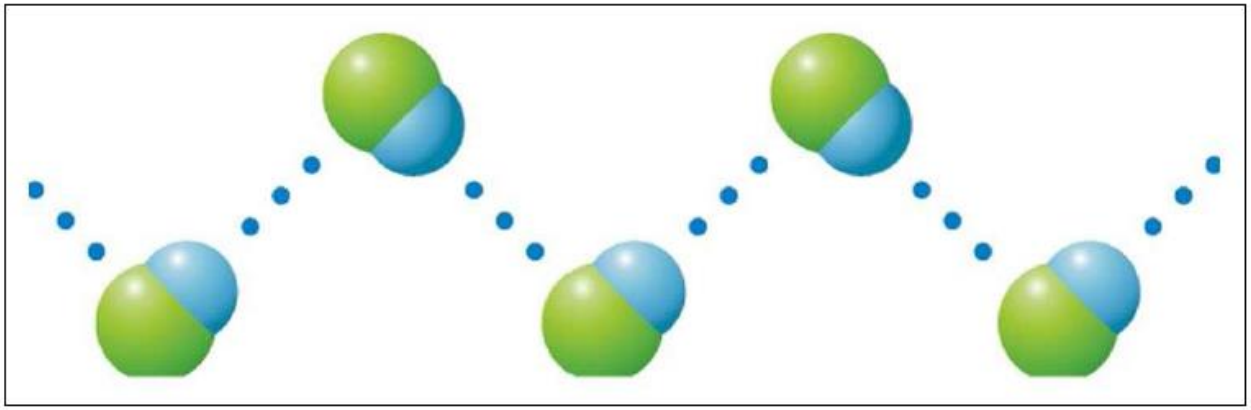

Επίσης, ο πυρήνας του H εκτίθεται όταν το H σχηματίζει δεσμό με N, O και F

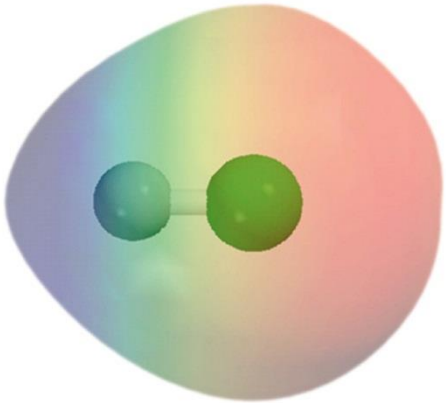
# Δεσμός υδρογόνου



# Δεσμός υδρογόνου στο HF(g)

Zigzag διευθέτηση των δεσμών
Η στο HF

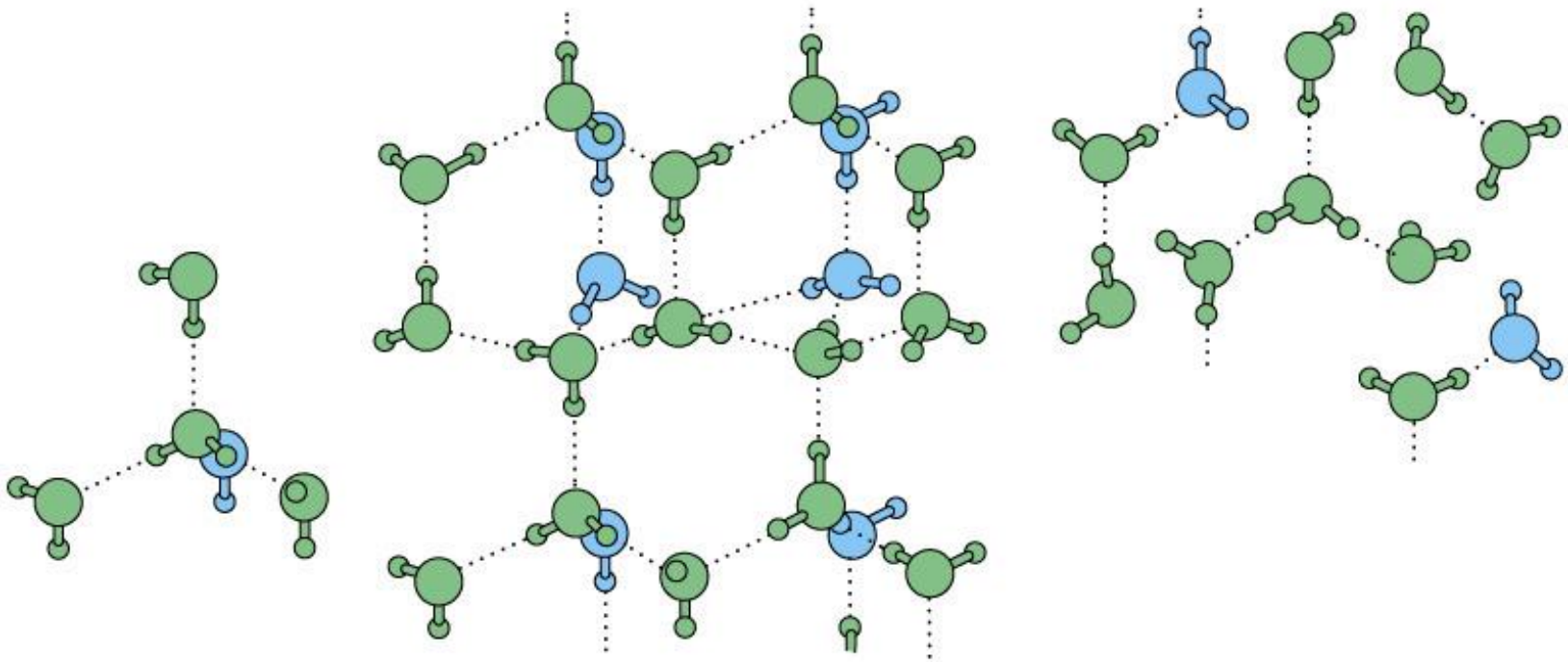




# Δεσμός υδρογόνου στο $H_2O$

***<u>Δεσμός-Η και δυναμική</u>***

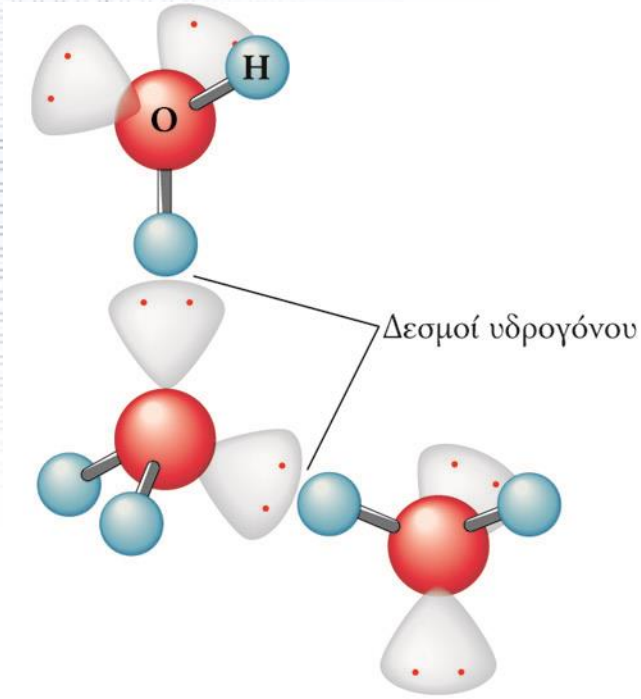
**Πάγος**: 4 δεσμοί-Η ανά μόριο νερού
**Νερό**: 2,3 δεσμοί-Η ανά μόριο νερού
**Πάγος**: διάρκεια ζωής δεσμού-Η περίπου 10 μs
**Νερό**: διάρκεια ζωής δεσμού-Η περίπου 10 ps



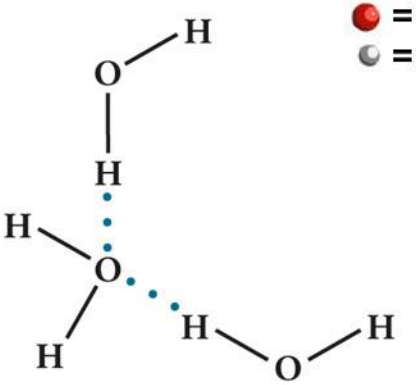
γύρω από ένα μόριο σε πάγο σε υγρή μορφή

# Μοριακοί κρύσταλλοι (πάγου)

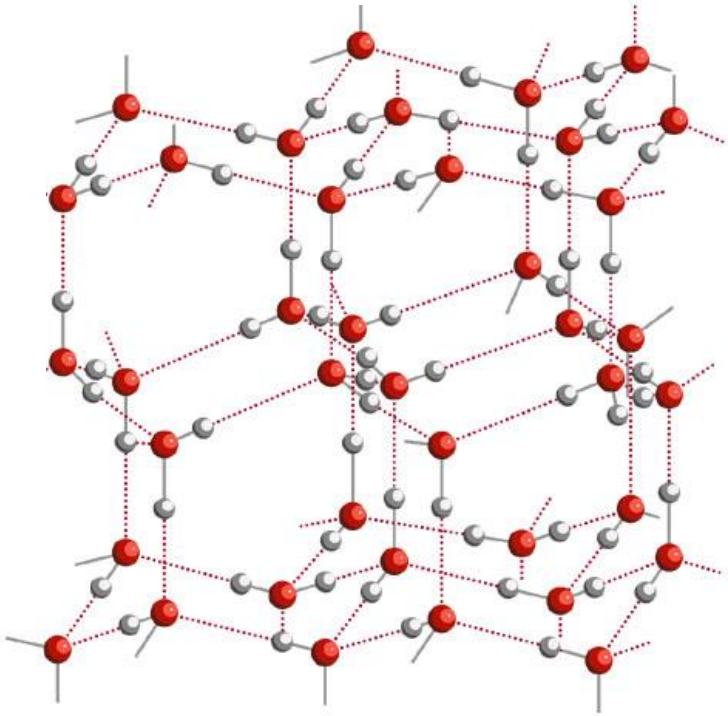
- Σχηματίζονται 4 δεσμοί υδρογόνου,
  - μέσω των 2 ατόμων Η που δρουν σαν δότες $e^-$ και
  - μέσω των 2 μη δεσμικών ζευγών $e^-$ του Ο



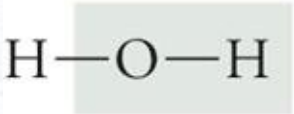

A



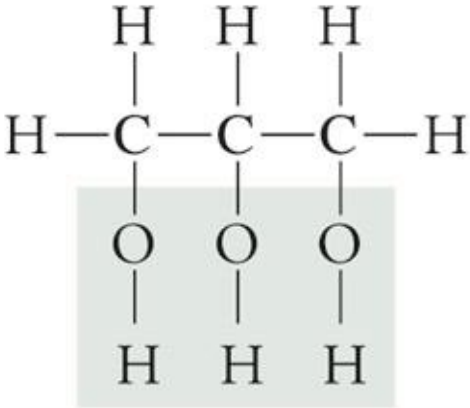

B



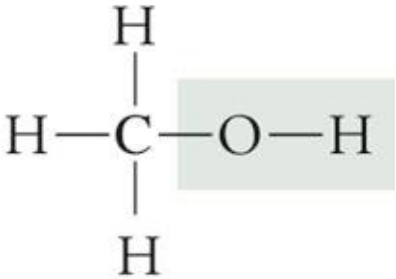
# Π.χ. Δεσμών υδρογόνου



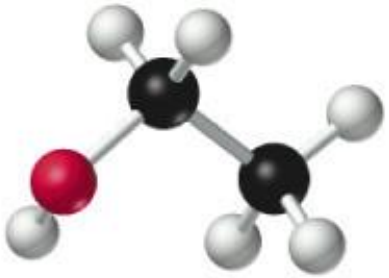
νερό



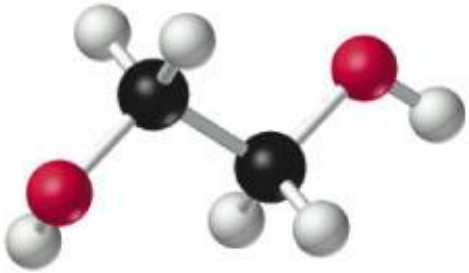
γλυκερόλη



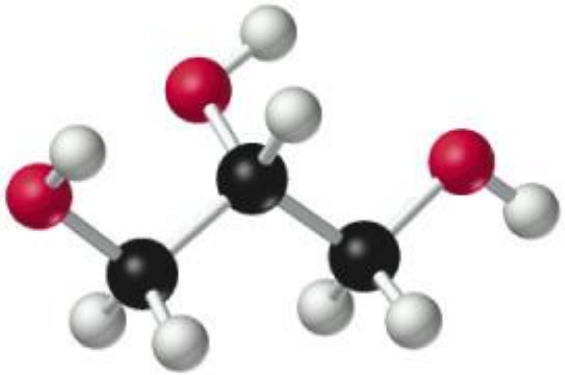
μεθανόλη



Ethyl alcohol
(ethanol)
at 20 °C: 1.20 cP



Ethylene glycol
(1,2-ethanediol)
at 20 °C: 19.9 cP

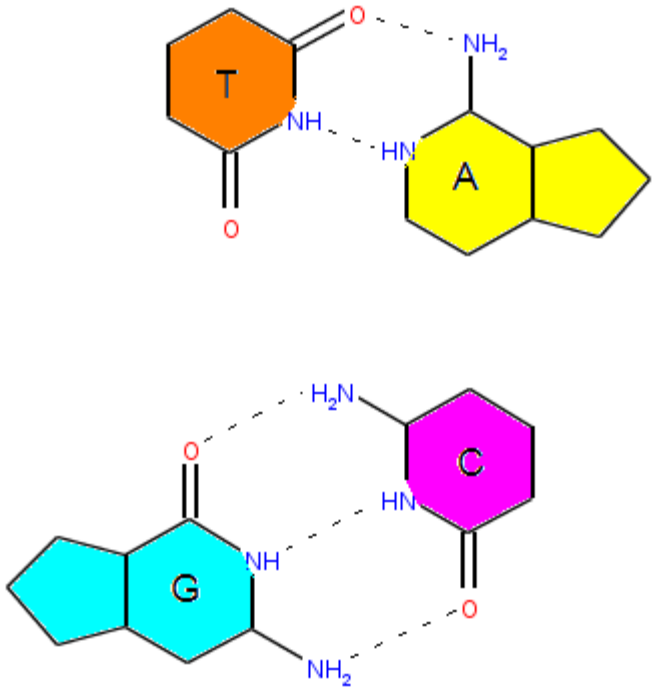


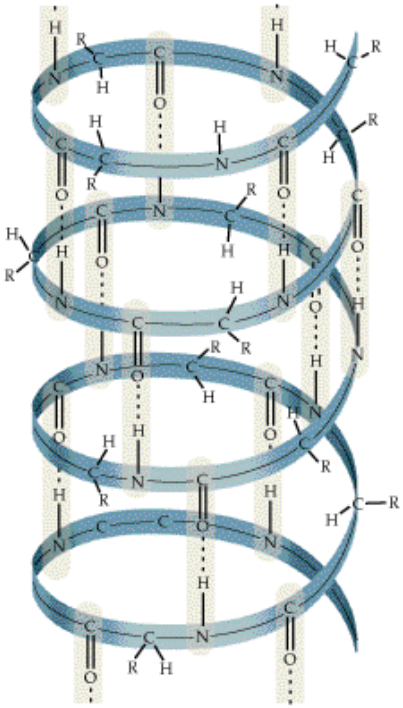
Glycerol
(1,2,3-propanetriol)
at 20 °C: 1490 cP

# Διαμοριακές δυνάμεις

## Δεσμός Υδρογόνου

- Οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τη:
  - δομή των πρωτεϊνών
    - Αναδίπλωση πρωτείνης.
    - Μεταφορά γενετικής πληροφορίας από το DNA

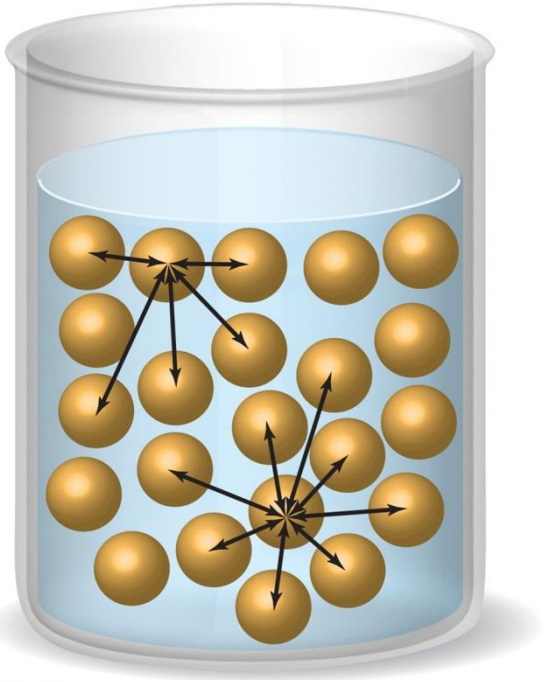


# Επιφανειακή Τάση (Surface Tension)

- Η **επιφανειακή τάση** ενός υγρού ορίζεται σαν το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να αυξήσουμε το εμβαδόν της επιφάνειας ενός υγρού κατά μια μονάδα.
    - Μεγάλη σε μόρια με ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις
- **Δυνάμεις συνοχής**: αναφέρονται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις <u>μεταξύ παρόμοιων μορίων</u>.
- **Δυνάμεις συνάφειας**: αναφέρονται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις <u>μεταξύ διαφορετικών μορίων</u>.

# Επιφανειακή Τάση (Surface Tension)

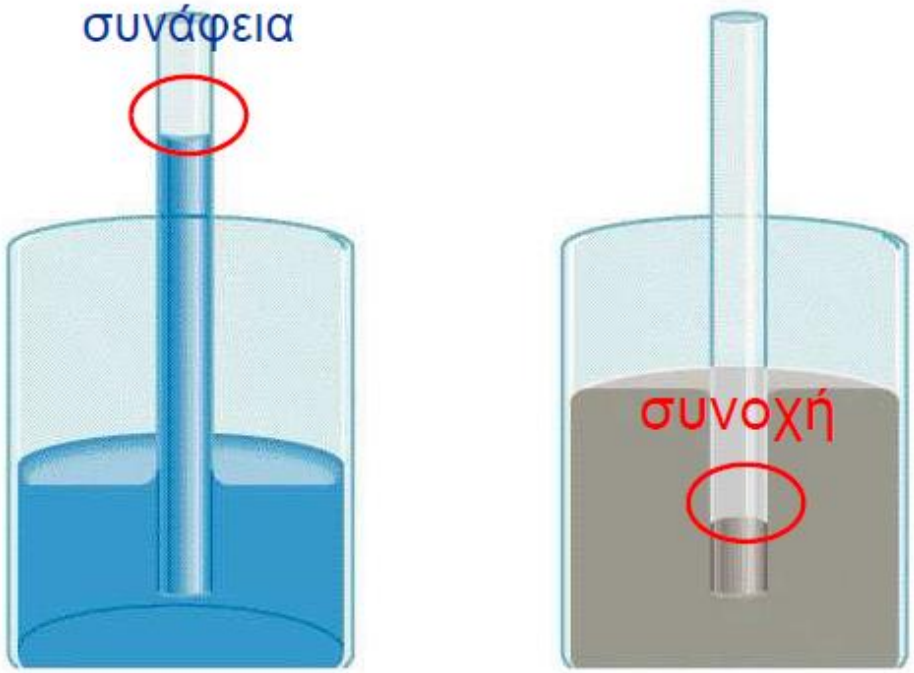


**Το μόριο στην επιφάνεια του υγρού έλκεται μονόπλευρα, ενώ το μόριο στο εσωτερικό του υγρού έλκεται ομοιόμορφα**

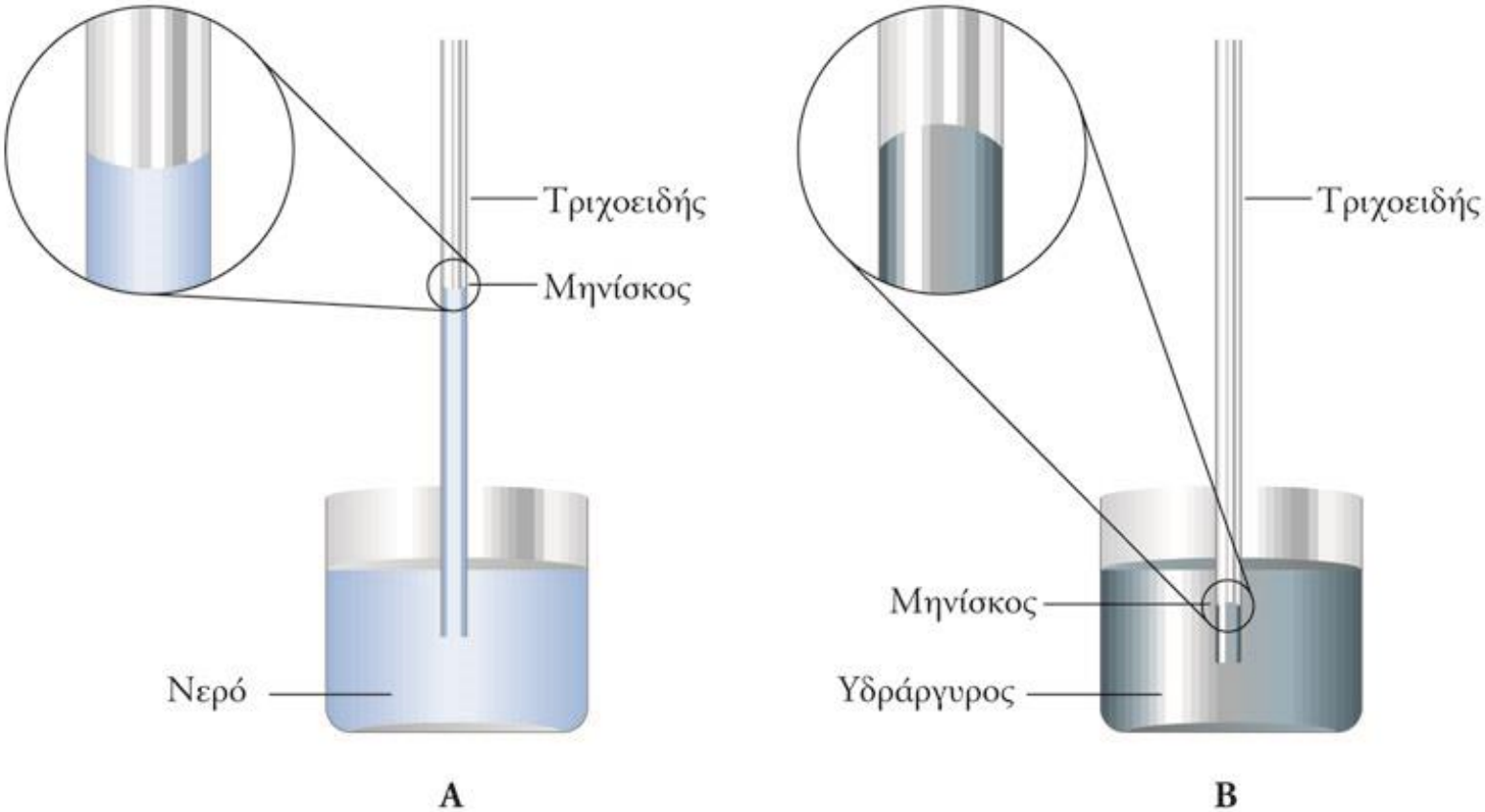
# Δυνάμεις συνοχής/ συνάφειας

***Συνοχή*** *(Cohesion)* είναι η έλξη μεταξύ παρόμοιων μορίων

***Συνάφεια*** *(Adhesion)* είναι η έλξη μεταξύ διαφορετικών μορίων



# Δυνάμεις συνοχής/ συνάφειας




**Τριχοειδής ανύψωση**

είναι ένα φαινόμενο σχετιζόμενο με την επιφανειακή τάση

... η έλξη μεταξύ των ατόμων του υδραργύρου είναι μεγαλύτερη από την έλξη μεταξύ ατόμων υδραργύρου και γυαλιού σε αντίθεση με την περίπτωση νερού και γυαλιού.

# Ιξώδες (Viscosity)

Ιξώδες είναι η αντίσταση στη ροή που παρουσιάζουν όλα τα υγρά και τα αέρια

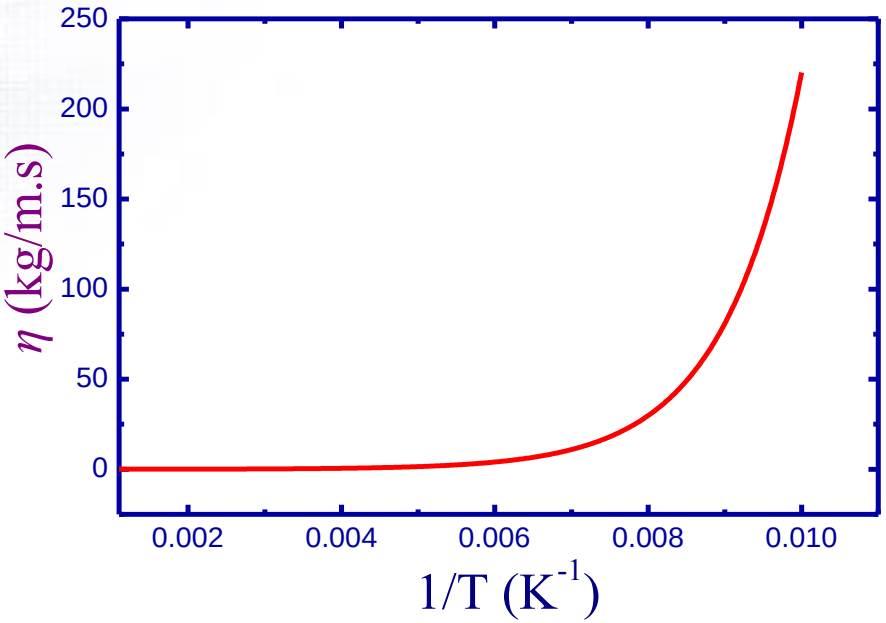
- μετριέται με τον χρόνο που χρειάζεται να τρέξει μια δεδομένη ποσότητα του υγρού μέσα από έναν τριχοειδή σωλήνα

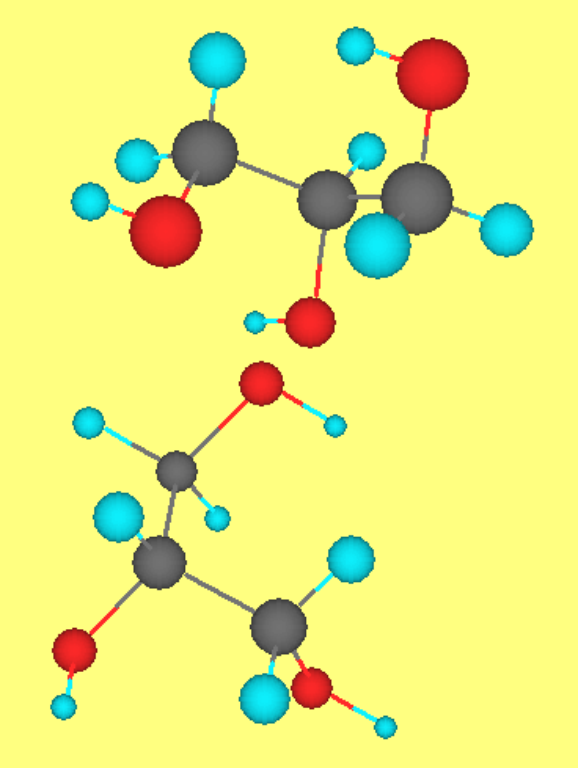
ή

- από τον χρόνο που χρειάζεται μια ατσάλινη σφαίρα δεδομένης ακτίνας για να πέσει μέσα από μια στήλη υγρού

# Ιξώδες (Viscosity)

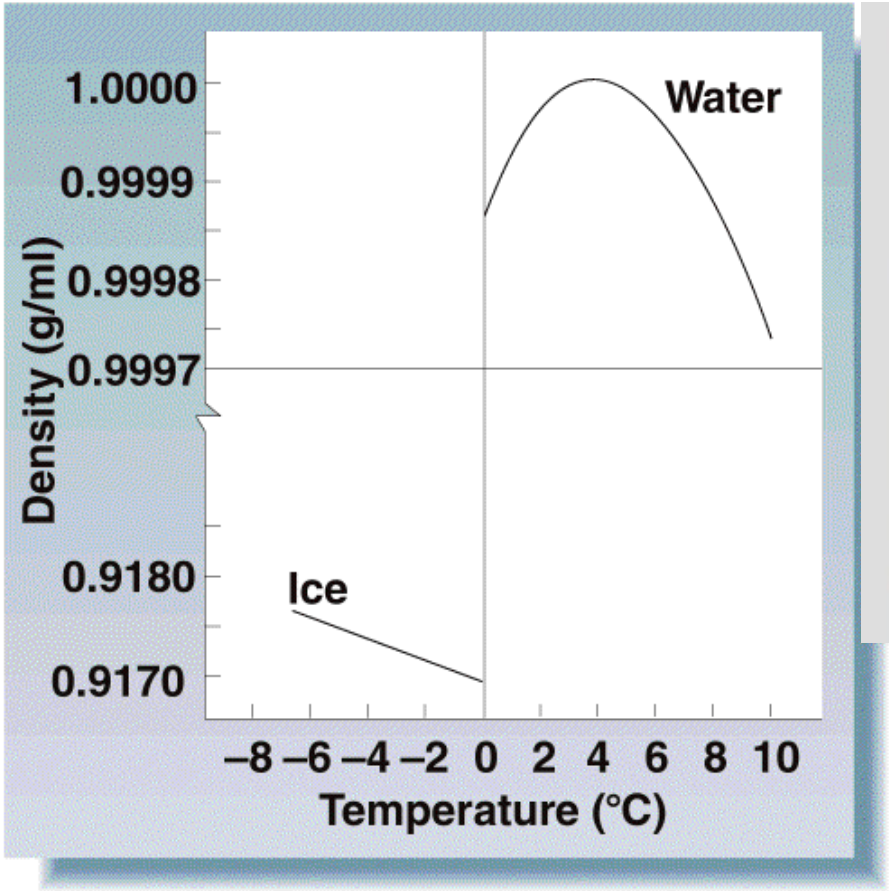
- Το ιξώδες ($\eta$ ) ενός αερίου ή υγρού ορίζεται σαν το μέτρο της αντίστασης του αερίου ή υγρού στη ροή.
  - Μεγάλο σε μόρια με ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις π.χ. γλυκερόλη
  - Το ιξώδες μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

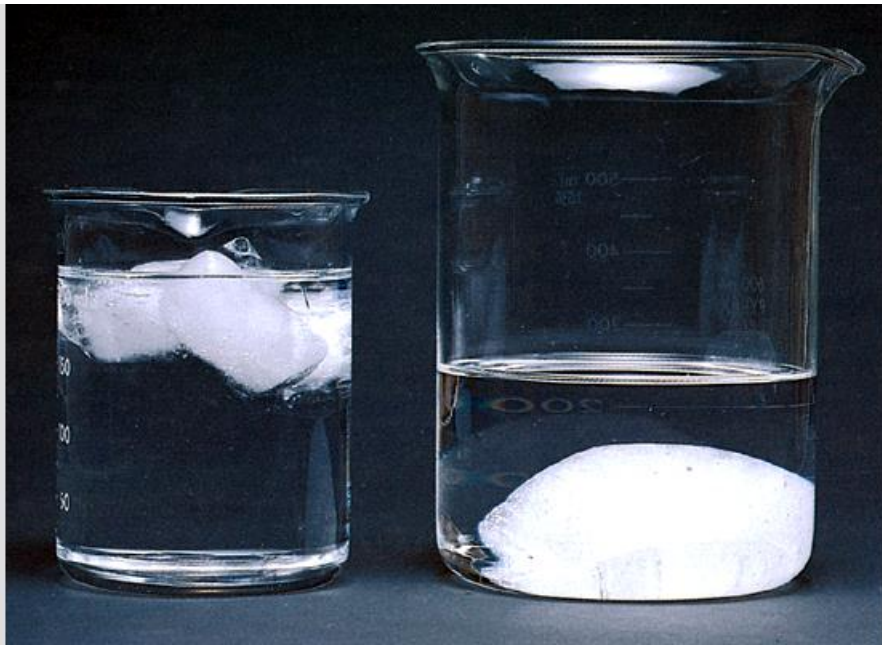


$$\eta = Ae^{E_\alpha / RT}$$

# Πυκνότητα του νερού/πάγου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας



# Ιδιότητες μερικών υγρών

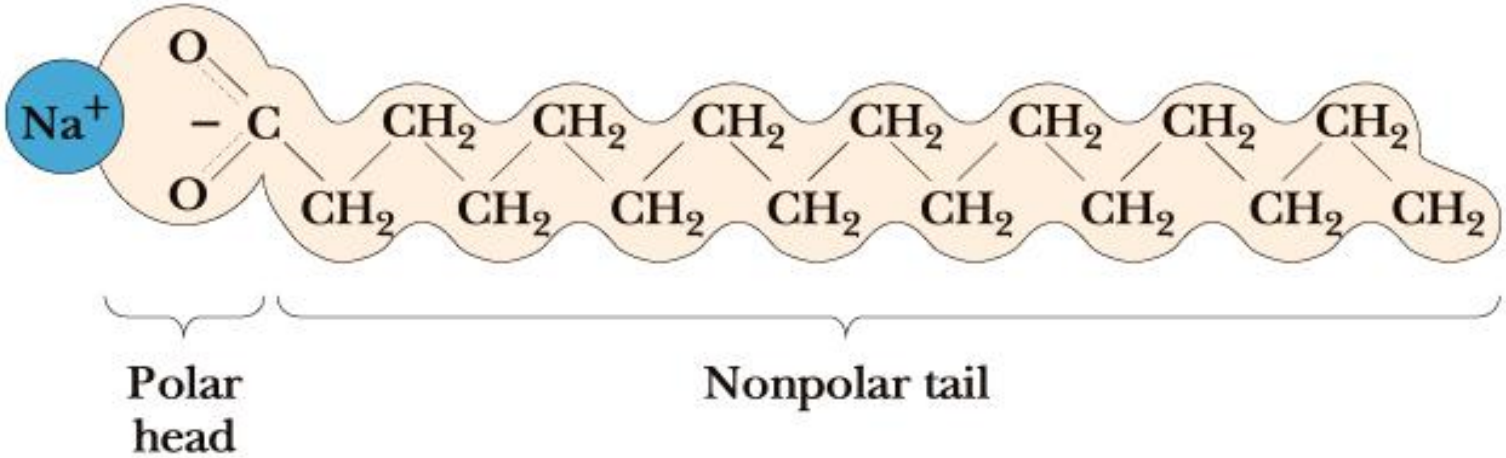
| Ουσία | Μοριακό βάρος (amu) | Επιφανειακή τάση ($J/m^2$) | Ιξώδες ($N \cdot s/m^2$) | Τάση ατμών (mm Hg) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 18 | $7,3\times10^{-2}$ | $1,0\times10^{-3}$ | $1,8\times10^{1}$ |
| $CO_2$ | 44 | $1,2\times10^{-3}$ | $7,1\times10^{-5}$ | $4,3\times10^{4}$ |
| $C_5H_{12}$ | 72 | $1,6\times10^{-2}$ | $2,4\times10^{-4}$ | $4,4\times10^{2}$ |
| $C_3H_8O_3$ | 92 | $6,3\times10^{-2}$ | $1,5\times10^{0}$ | $1,6\times10^{-4}$ |
| $CHCl_3$ | 119 | $2,7\times10^{-2}$ | $5,8\times10^{-4}$ | $1,7\times10^{2}$ |
| $CCl_4$ | 154 | $2,7\times10^{-2}$ | $9,7\times10^{-4}$ | $8,7\times10^{1}$ |
| $CHBr_3$ | 253 | $4,2\times10^{-2}$ | $2,0\times10^{-4}$ | $3,9\times10^{0}$ |

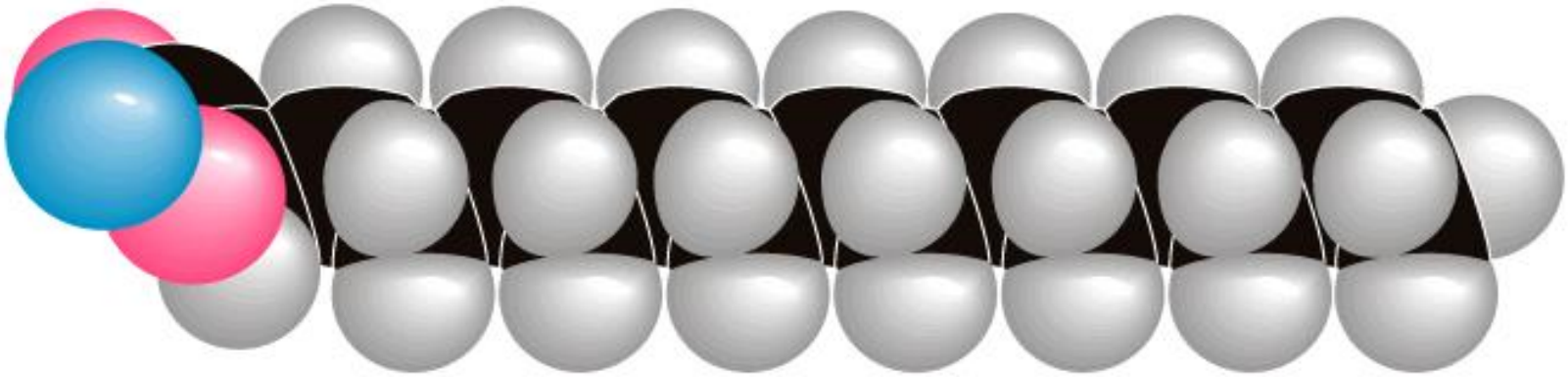
# Το νερό σαν διαλύτης

- Υδροφιλικά (Hydrophilic)
  - τείνουν να διαλύονται στο νερό
- Υδροφοβικά (Hydrophobic)
  - τείνουν να μη διαλύονται στο νερό
- Αμφιφιλικά (Amphiphilic)
  - μόρια που περιέχουν και πολικές και μη-πολικές ομάδες
  - δηλαδή, μόρια που έλκονται και προς πολικά και μη πολικά περιβάλλοντα
  - Π.χ. τα λιπαρά οξέα
    - sodium palmitate

# Το νερό σαν διαλύτης

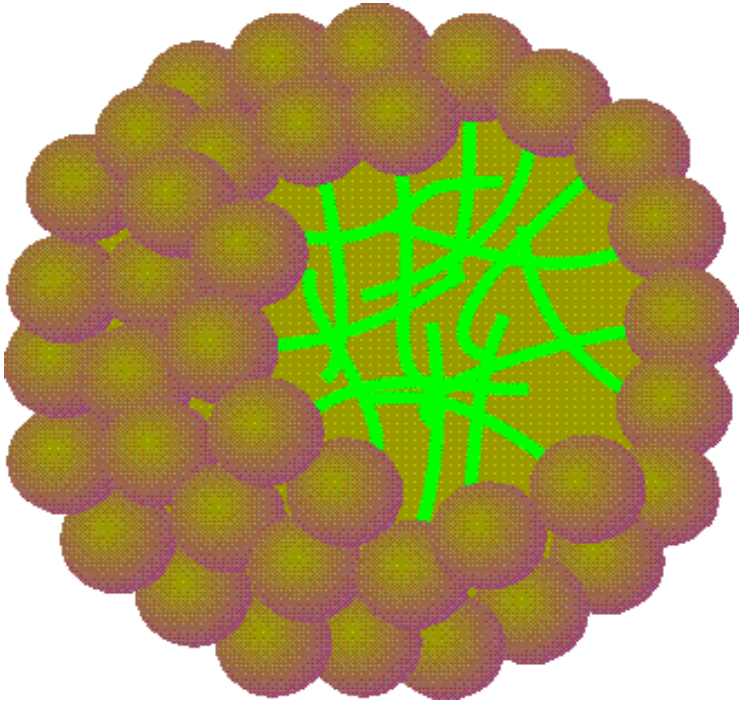
The sodium salt of palmitic acid: Sodium palmitate
($Na^{+-}OOC(CH_2)_{14}CH_3$)



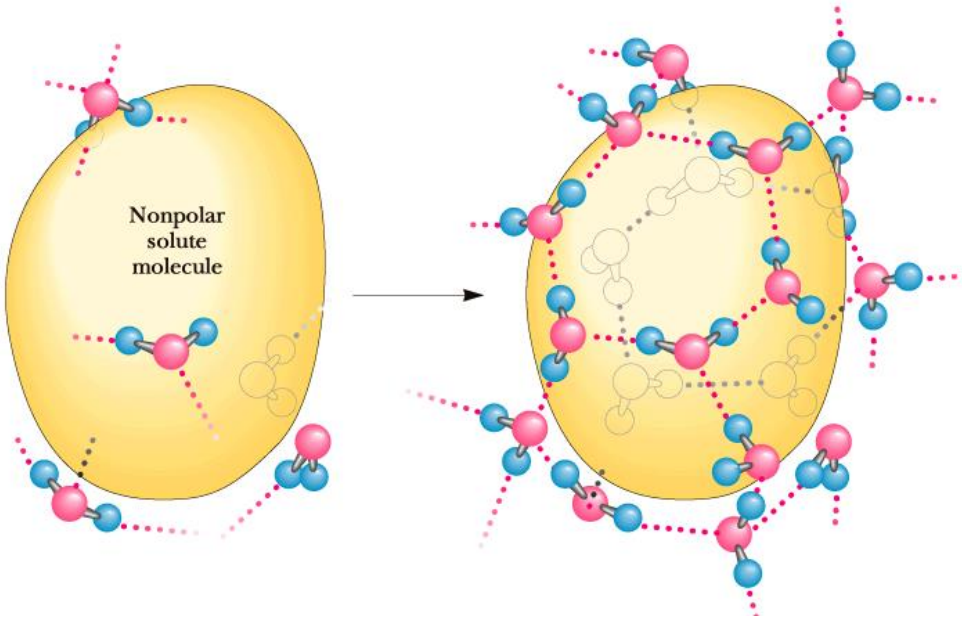
# Το νερό σαν διαλύτης

- Μικκύλιο (Micelle): μια σφαιρική διευθέτηση οργανικών μορίων στο νερό έτσι ώστε
  - τα υδρόφοβα (**hydrophobic**) μέρη τους να ευρίσκονται στο εσωτερικό της σφαίρας και
  - τα υδρόφιλα (**hydrophilic**) μέρη τους να ευρίσκονται στην επιφάνεια της σφαίρας σε επαφή με το υδατικό περιβάλλον



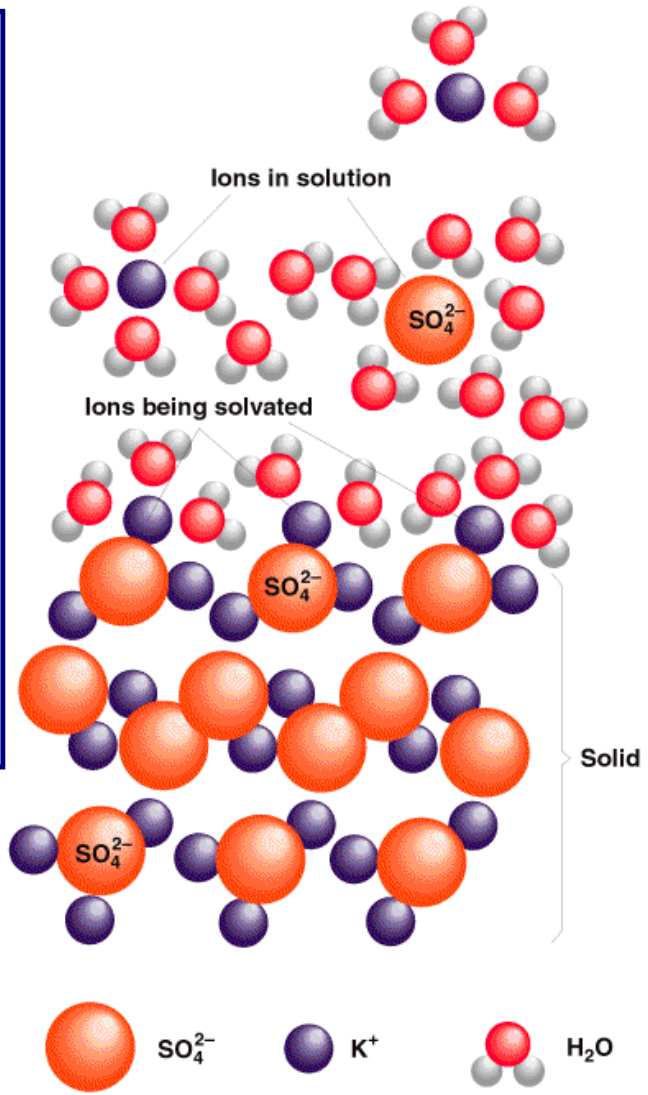
# Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις

- Μη πολικές ενώσεις προκαλούν «αυτοοργάνωση» του νερού.
- Το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου αναδιοργανώνεται γύρω από την υδρόφοβη ουσία.
- Έτσι προκαλείται αύξηση της «τάξης» του διαλύτη, άρα μείωση της εντροπίας.



# Το νερό σαν διαλύτης

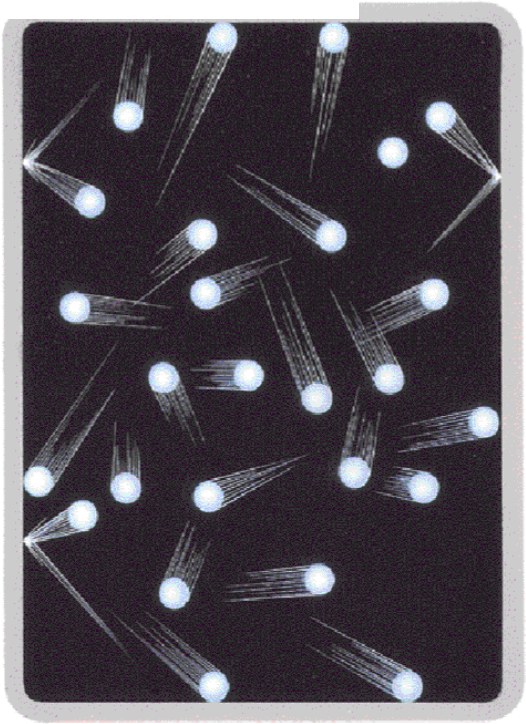
- Ions are always hydrated in water and carry around a "hydration shell"
- Water forms H-bonds with polar solutes
- Hydrophobic interactions –
  - "**a secret of life**"



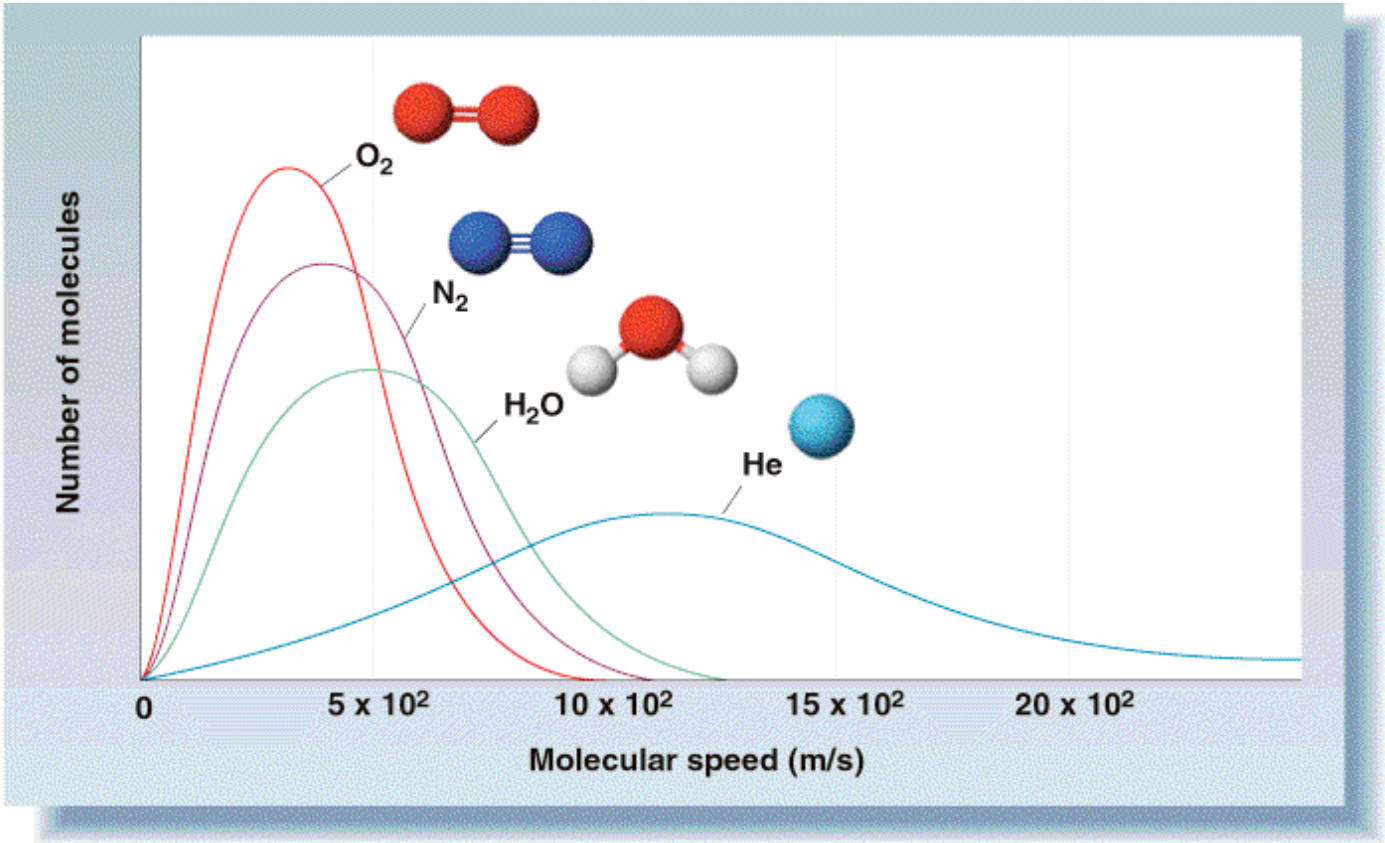
# Αέρια κατάσταση-Η Κινητική-Μοριακή Θεωρία

("The Theory of Moving Molecules"; Rudolf Clausius, 1857)

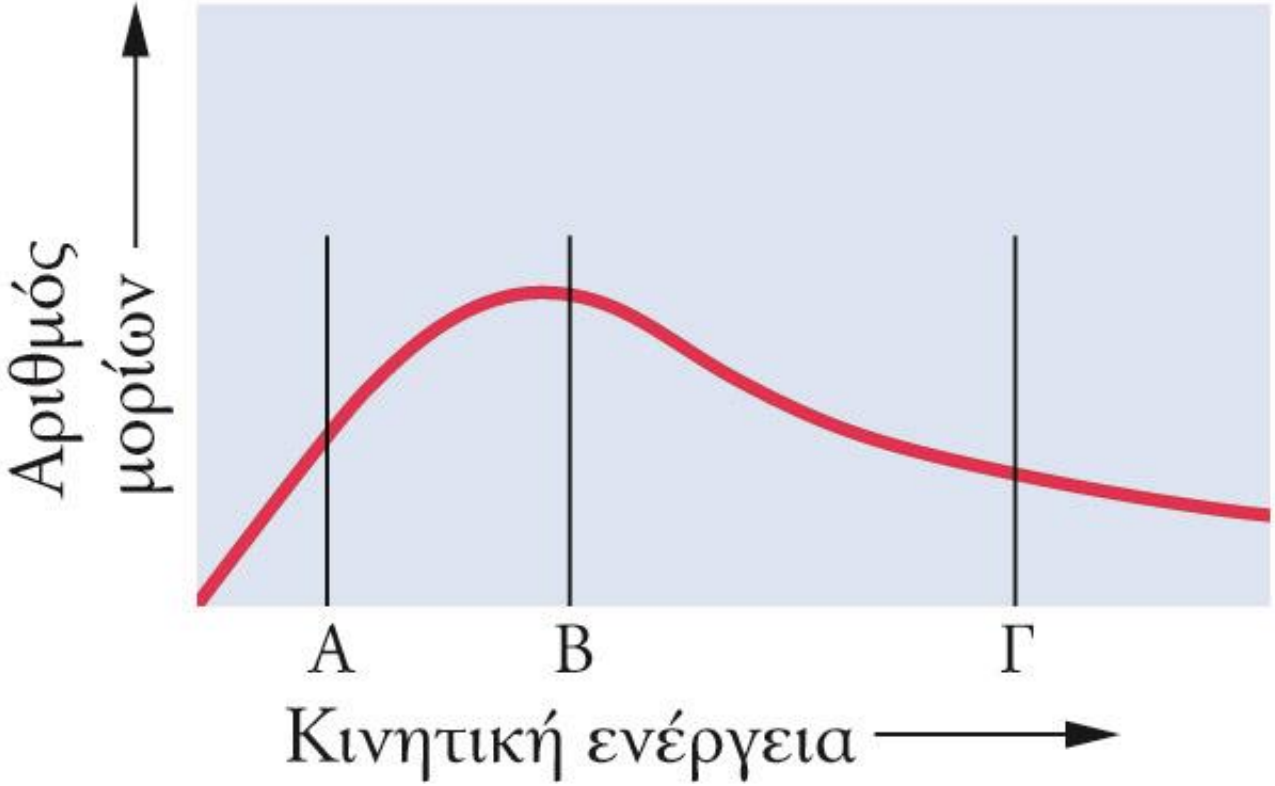
- Τα αέρια αποτελούνται από μόρια (ή άτομα στην περίπτωση των αδρανών αερίων) που ευρίσκονται σε συνεχή, χαοτική κίνηση
- Ο όγκος των μορίων του αερίου είναι αμελητέος σε σύγκριση με τον συνολικό όγκο του δοχείου που περιέχεται το αέριο
- Οι ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του αερίου είναι αμελητέες
- Η μέση κινητική ενέργεια των μορίων δεν αλλάζει με το χρόνο (εφ' όσον η Τ του αερίου παραμένει σταθερή
  - Ενέργεια μπορεί να μεταφέρεται μεταξύ μορίων κατά την διάρκεια των συγκρούσεων (οι οποίες είναι ελαστικές)
- Η μέση κινητική ενέργεια των μορίων είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας Τ
  - Για μια δεδομένη θερμοκρασία τα μόρια όλων των αερίων έχουν την ίδια μέση κινητική ενέργεια



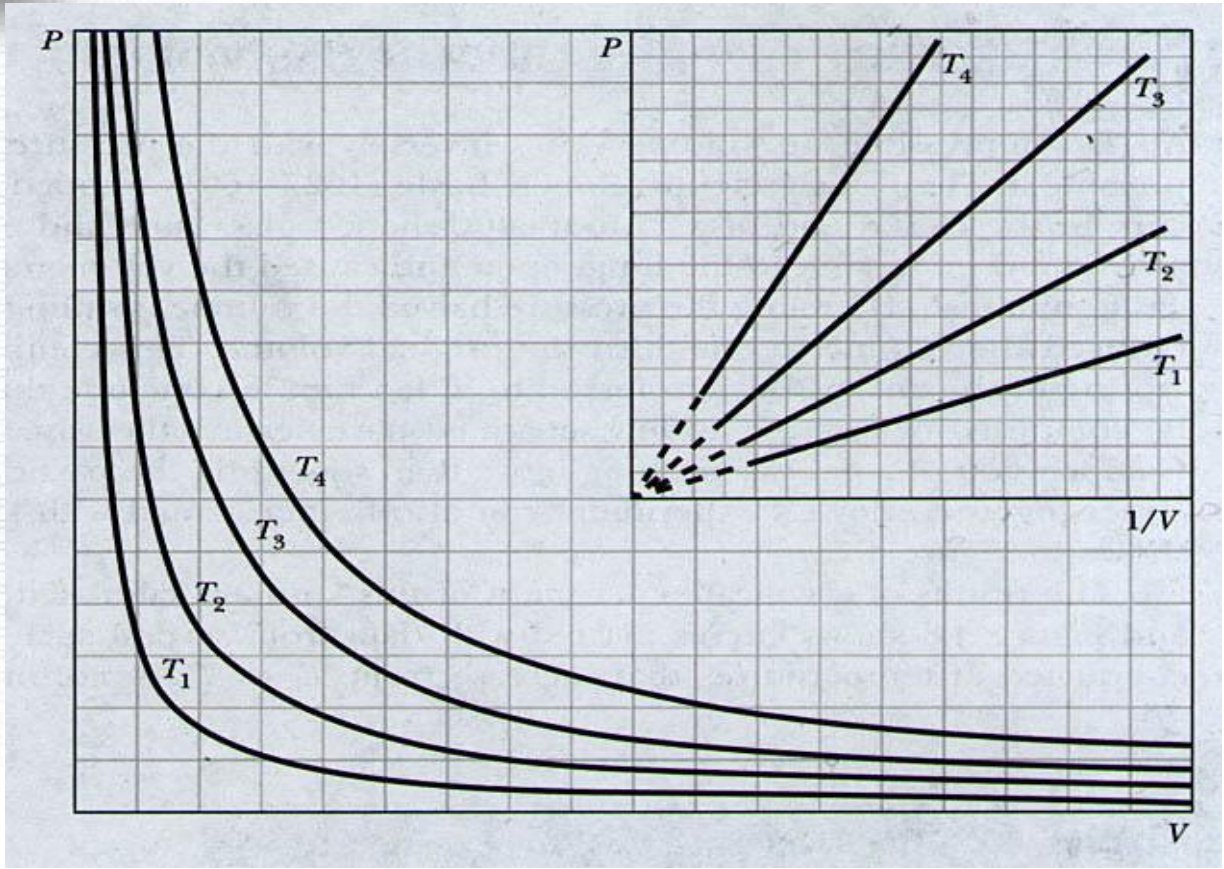
# Αέρια κατάσταση

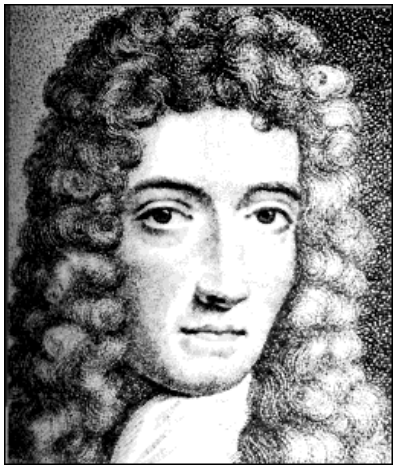


# Αέρια κατάσταση



# Τα Ιδανικά Αέρια υπακούουν στο νόμο του Boyle



Robert Boyle
(1627-1691)

$$V = constant \times \frac{1}{P} \quad \text{or} \quad PV = constant$$

# Καταστατικές Εξισώσεις

- **Ιδανικό αέριο (Ideal Gas)**

$$PV = nRT$$

**P** (atm): πίεση.
**V** (L): όγκος.
**n** (moles): αριθμός των moles.
**R** : σταθερά των αερίων (molar gas constant).
= 0,08206 (L · atm)/(K · mol)
**T** (K): απόλυτη θερμοκρασία.

- ***Αέριο Van der Waals***

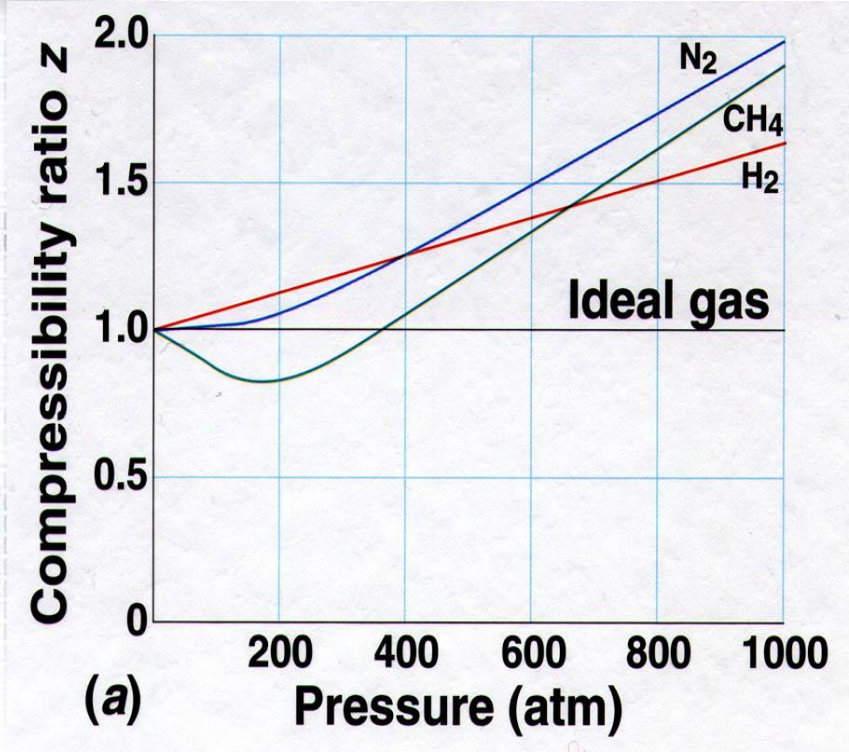
$$(P + n^2a/V^2)(V - nb) = n\,RT$$

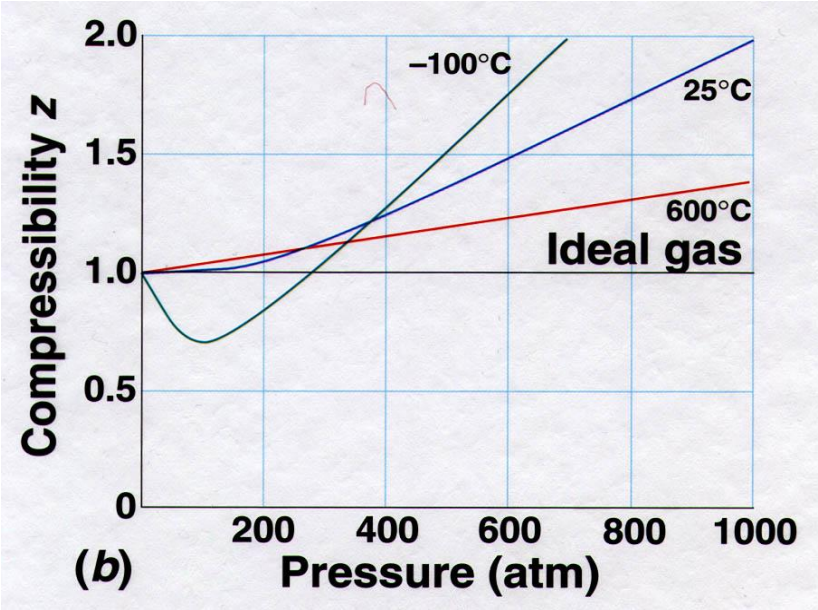
Διόρθωση για διαμοριακές έλξεις

Διόρθωση για τον όγκο των μορίων

| Αέριο | a (atm·L²/mol²) | b (L/mol) |
|---|---|---|
| He | 0,034 | 0,0237 |
| Ne | 0,211 | 0,0171 |
| Ar | 1,34 | 0,0322 |
| Kr | 2,32 | 0,0398 |
| Xe | 4,19 | 0,0266 |
| $O_2$ | 1,36 | 0,0318 |
| $H_2O$ | 5,46 | 0,0305 |
| $CO_2$ | 3,59 | 0,0427 |
| $CCl_4$ | 20,4 | 0,138 |

# Τα πραγματικά (van der Waals) αέρια αποκλίνουν από την ιδανική συμπεριφορά



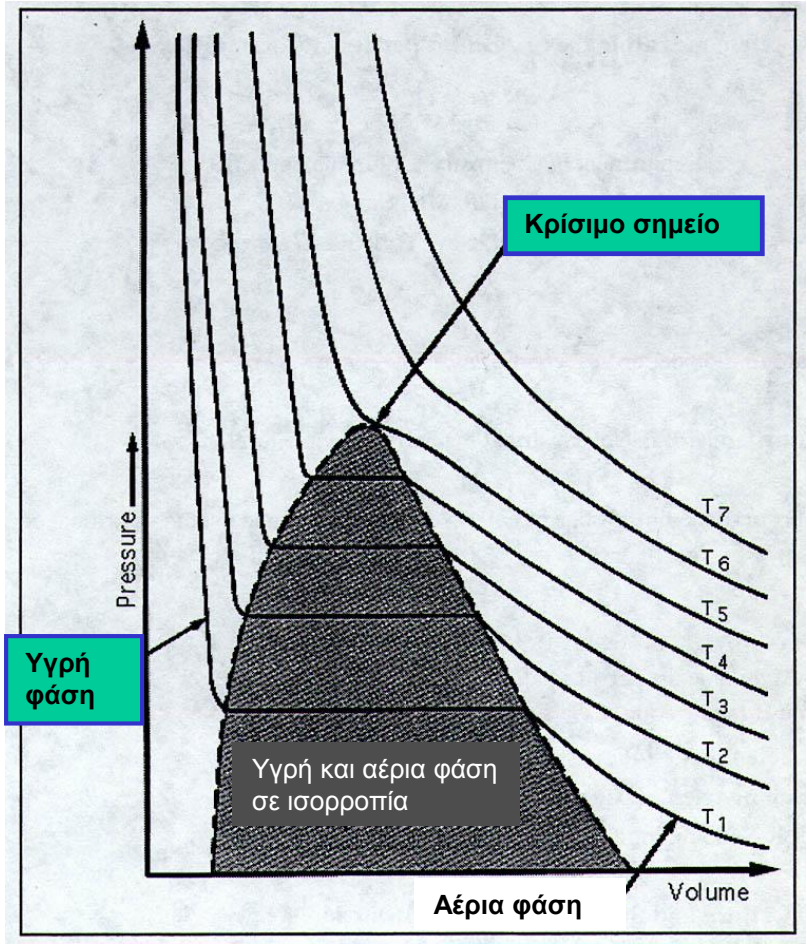




Αέρια στους 25°C

$N_2$ σε διαφορετικές T

# Κρίσιμες ιδιότητες του $CO_2$

- Κάθε χημική ένωση έχει μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, που ονομάζεται **κρίσιμη θερμοκρασία ($T_c$)** πάνω από την οποία η αέρια μορφή της δεν μπορεί να υγροποιηθεί ανεξάρτητα από το μέγεθος της πίεσης που μπορεί να εφαρμόσει κανείς.
  - $T_c$ η μέγιστη θερμοκρασία που μια ουσία μπορεί να υπάρχει στην υγρή της μορφή
  - **Η ελάχιστη πίεση που πρέπει να εφαρμόσουμε στην κρίσιμη θερμοκρασία** για να επέλθει υγροποίηση ονομάζεται **κρίσιμη πίεση ($P_c$).**



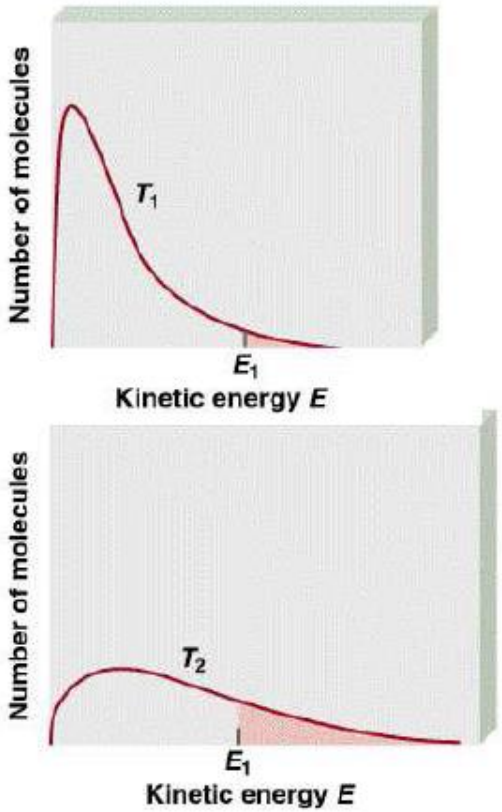
# Η Αέρια - Στερεά Κατάσταση

- Αέρια
  - Η μελέτη τους απλοποιείται από το γεγονός ότι τα άτομα και μόρια είναι...
    - απομακρυσμένα
    - άτακτα δευθετημένα
    - με ασθενείς αλληλεπιδράσεις.

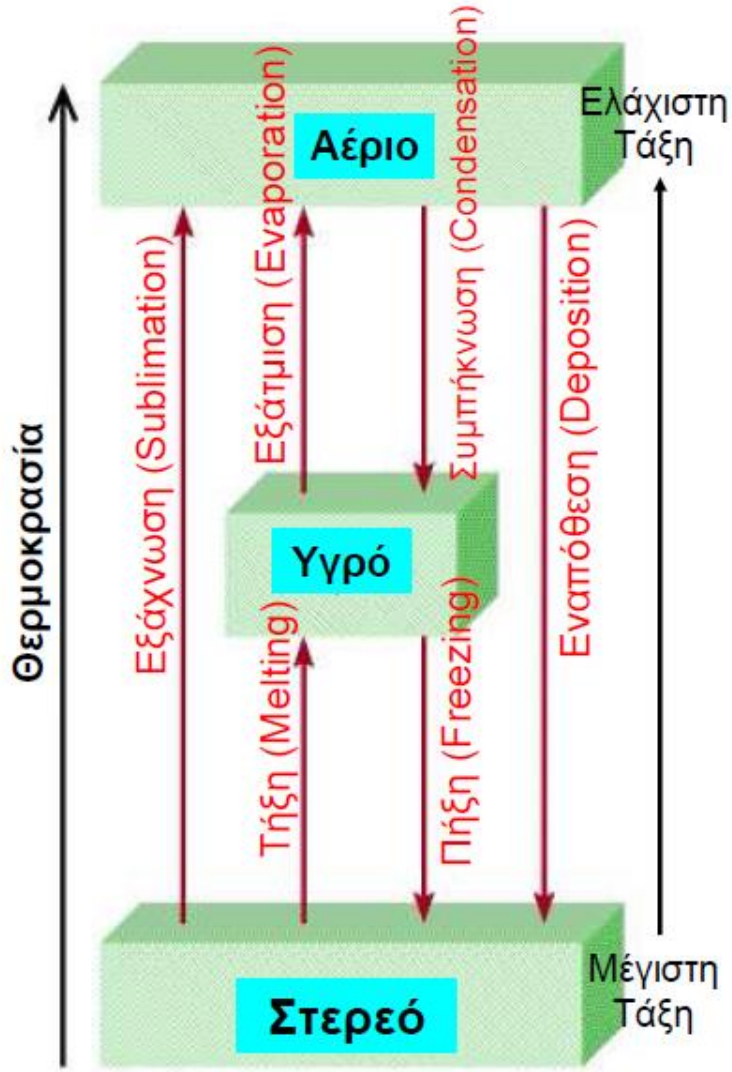
- Στερεά
  - Η μελέτη τους απλοποιείται από το γεγονός ότι τα άτομα και μόρια είναι ...
    - πολύ κοντά μεταξύ τους
    - κανονικά διευθετημένα
    - με ισχυρές αλληλεπιδράσεις.

# Στερεά – Υγρά - Αέρια

## Αλλαγές φάσεων




$T_2 > T_1$



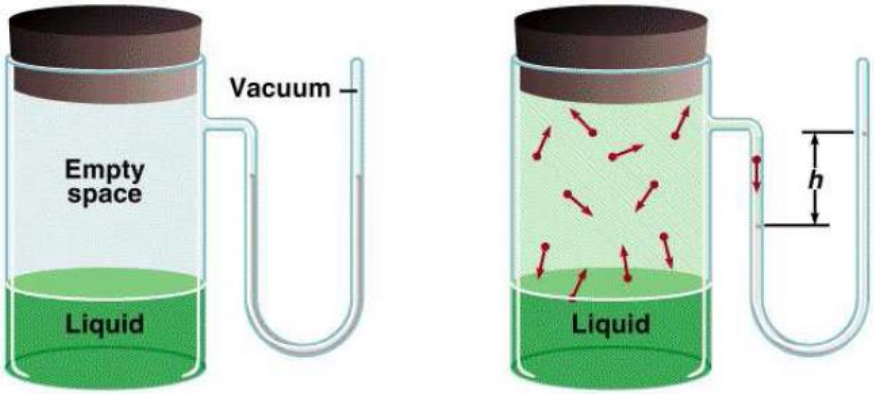
# Τάση ατμών

**Δυναμική Ισορροπία:** η μερική πίεση του ατμού δεν μεταβάλλεται, διότι υπάρχουν μόρια που εγκαταλείπουν το υγρό και μόρια που επιστρέφουν σε αυτό.

$$H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_2O\ (g)$$

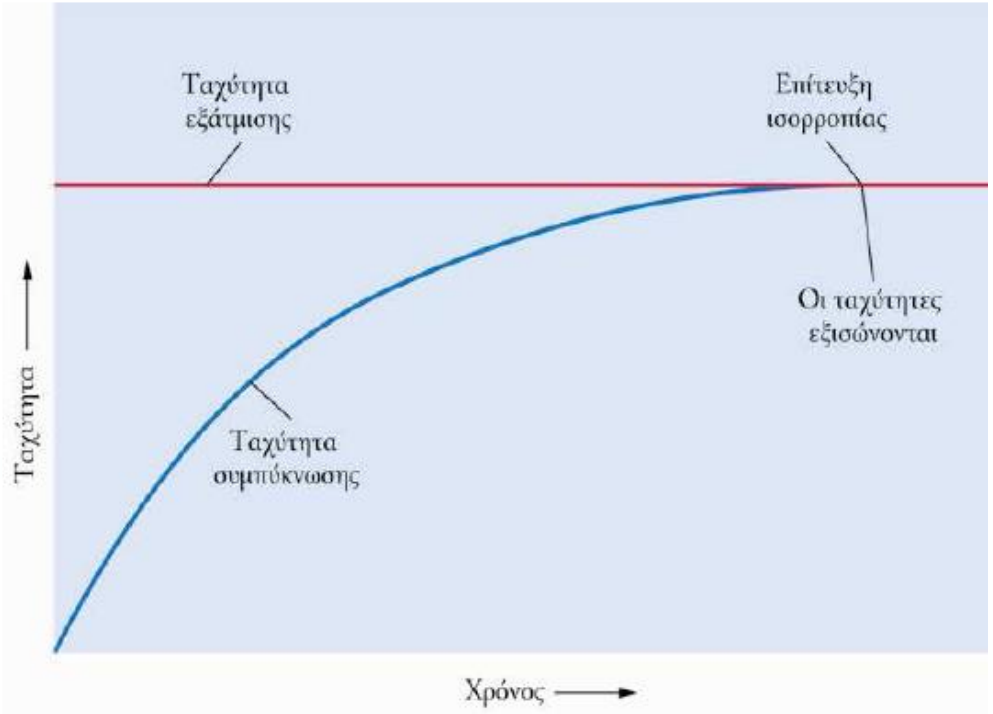
Ταχύτητα συμπύκνωσης = Ταχύτητα εξάτμισης

## Τάση ατμών

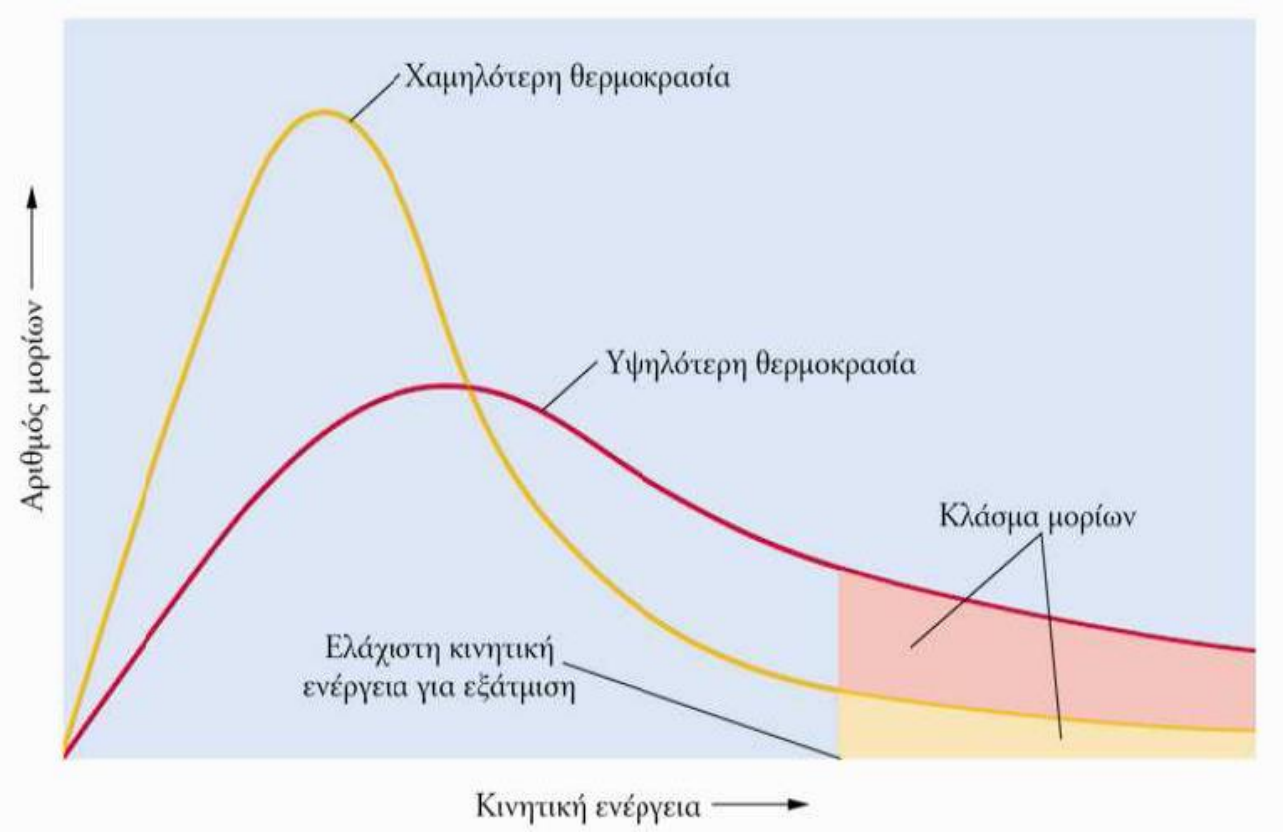


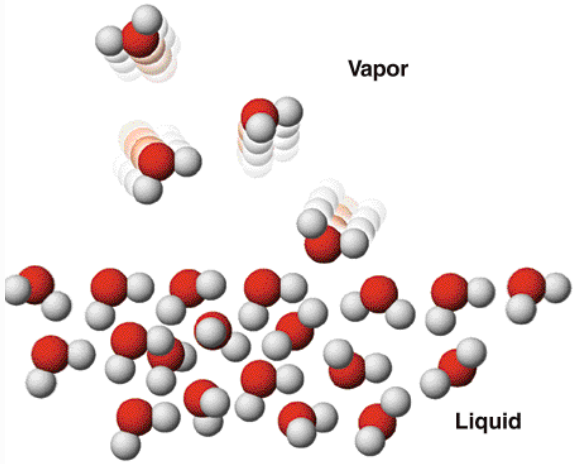

Πρίν από την εξάτμιση

Σε ισσοροπία



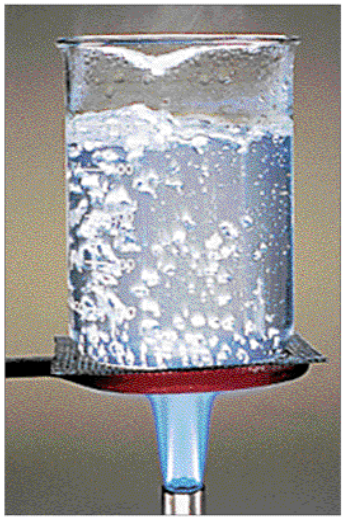
# Κατανομή κινητικών ενεργειών των μορίων ενός υγρού

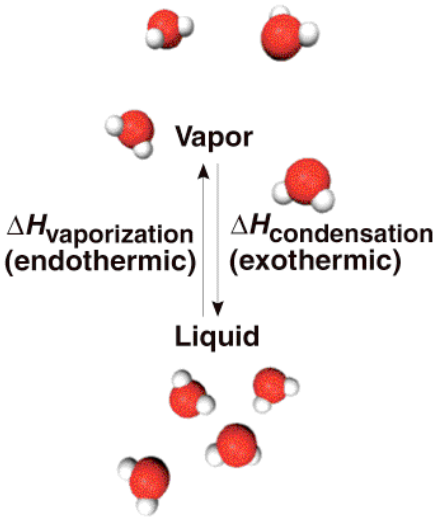


# Τάση ατμών

- Η **<u>γραμμομοριακή θερμότητα εξάτμισης</u>** ($\Delta H_{vap}$) ορίζεται σαν το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την εξάτμιση 1 mole υγρού.
  - Η $\Delta H_{vap}$ είναι ένα μέτρο της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων.






- Εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

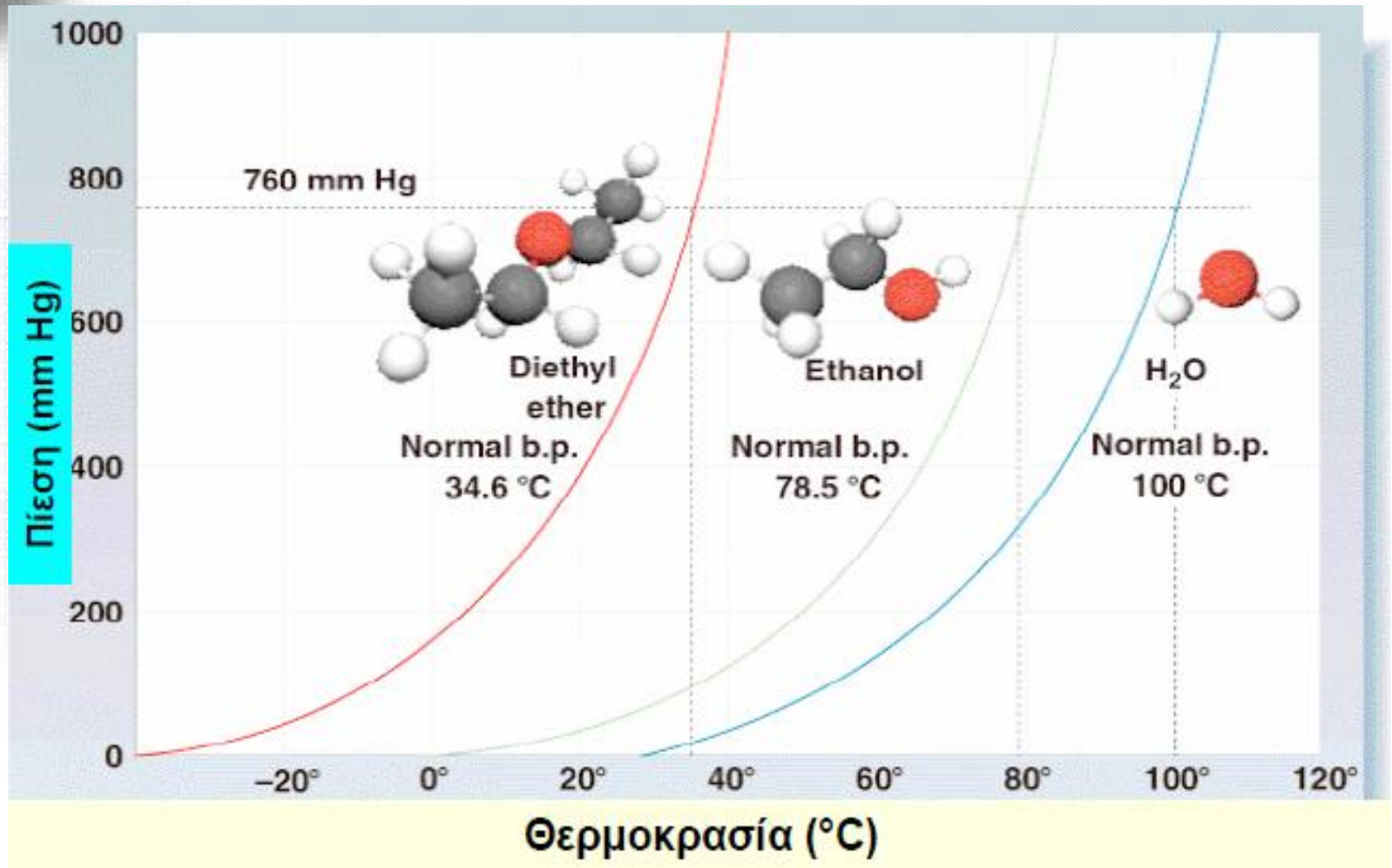
- Το σημείο ζέσεως ενός υγρού ορίζεται σαν η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του είναι ίση με την εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση.

# Τάση ατμών

- Πολικά μόρια βράζουν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με μη πολικά μόρια.
- Τα μόρια με δεσμούς υδρογόνου βράζουν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με μόρια χωρίς δεσμούς υδρογόνου.
- Τα μεγαλύτερα μόρια βράζουν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με μικρότερα μόρια.
- "Συμπαγή" μόρια βράζουν σε μικρότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με "ογκώδη" μόρια.

| Παραδείγματα: | $T_b$ |
|---|---|
| HCl | - 82 °C |
| Ar | - 186 °C |
| $CH_4$ | - 162 °C |
| $NH_3$ | - 34 °C |
| $H_2O$ | 100 °C |
| He | 4.22 K |
| Ar | 87.5 K |
| $CH_3(CH_2)_3CH_3$ | 36 °C |
| $C(CH_3)_4$ | 9.5 °C |

# Μεταβολή της τάσης ατμών με τη θερμοκρασία



# Γραμμομοριακές θερμότητες εξάτμισης

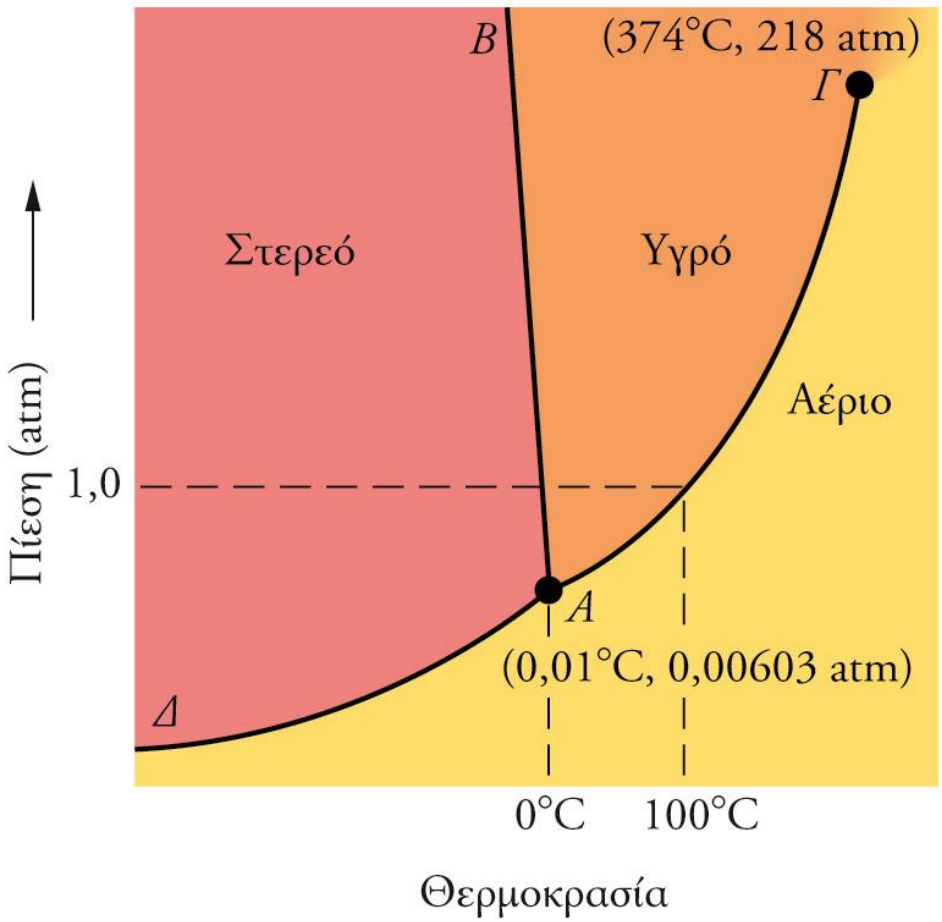
| Ουσία | $T_b$ (ºC) | $\Delta H_{vap}$ (kJ/mol) | $\Delta H_{fus}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| Ar | -186 | 6,3 | 1,3 |
| $CH_4$ | -159 | 9,2 | 0,84 |
| $C_2H_5OC_2H_5$ | 34,6 | 26,0 | 6,90 |
| $C_2H_5OH$ | 78,3 | 39,3 | 7,61 |
| $C_6H_6$ | 80,1 | 31,0 | 10,9 |
| $H_2O$ | 100 | 40,79 | 6,01 |
| Hg | 357 | 59,0 | 23,4 |

# Διαγράμματα φάσεων

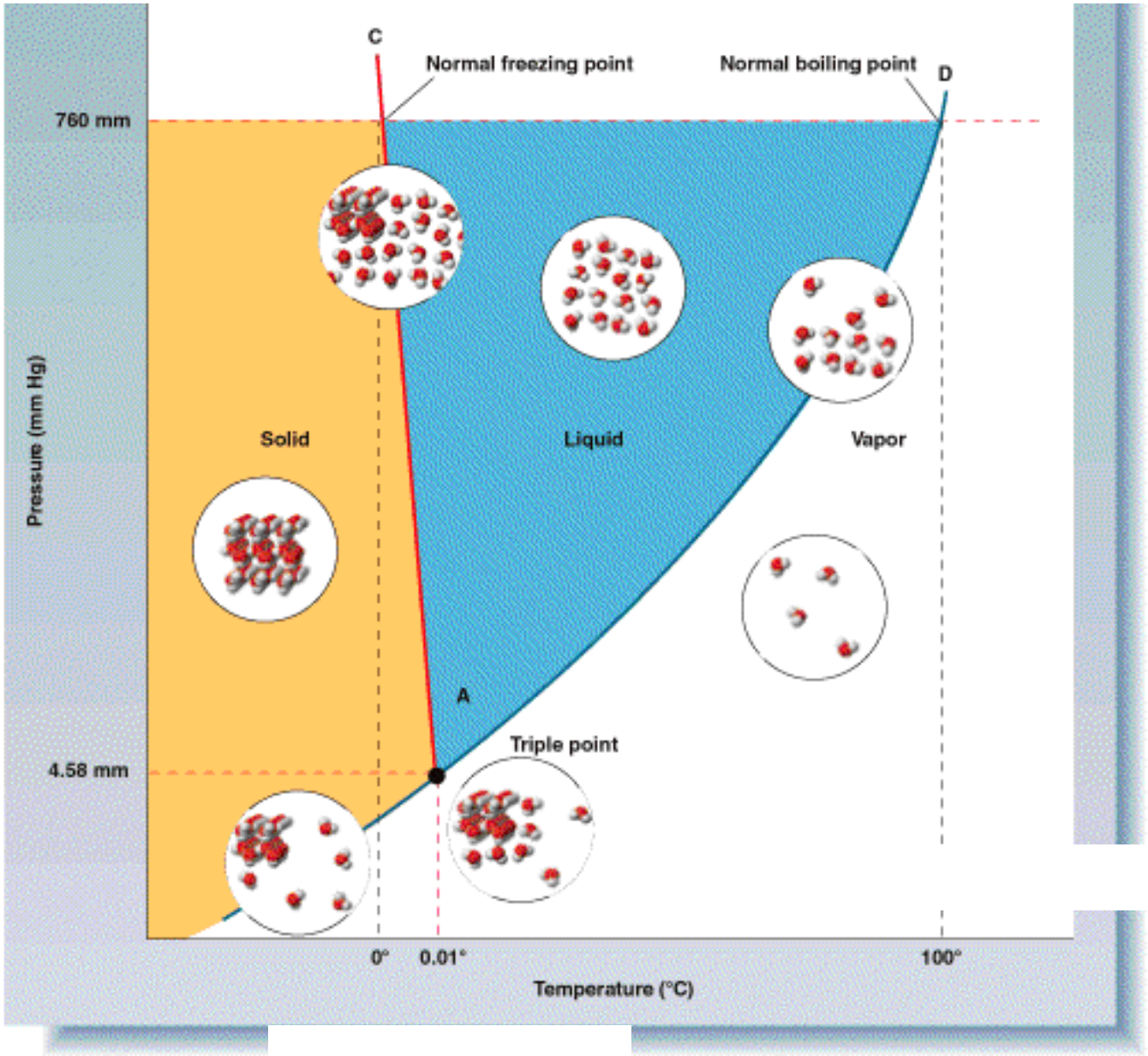
- Δείχνουν τις συνθήκες κάτω από τις οποίες μια ουσία μπορεί να υπάρχει σαν στερεό υγρό ή αέριο.

- Μας επιτρέπουν να προβλέπουμε τις αλλαγές του σημείου τήξεως και σημείου ζέσεως μιας ουσίας σαν αποτέλεσμα μεταβολών στην εξωτερική πίεση.

- Μας επιτρέπουν να προβλέπουμε τις μεταβολές φάσης που επέρχονται από αλλαγές στη θερμοκρασία και πίεση.

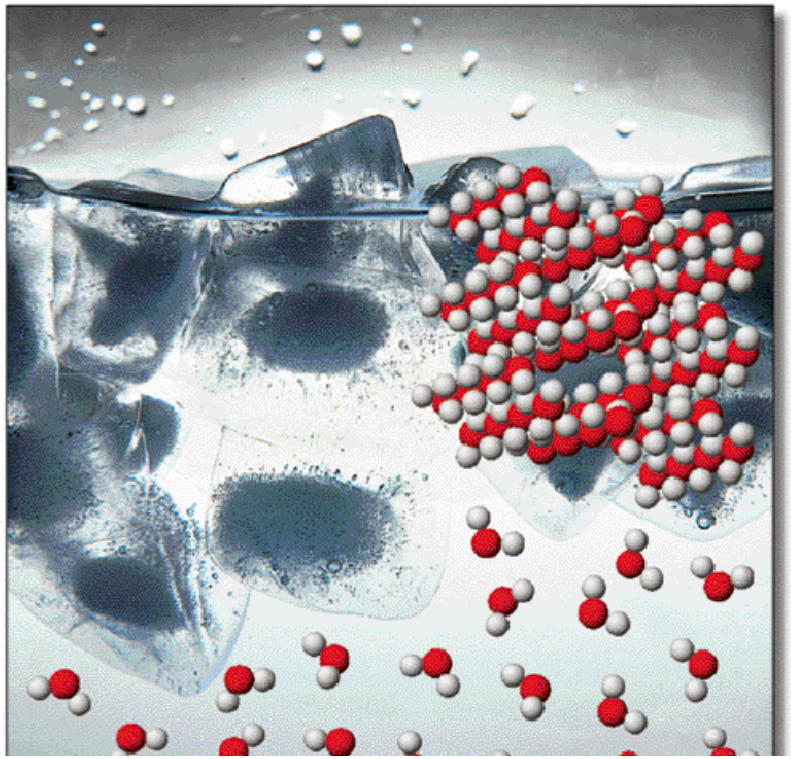


# Διαγράμματα φάσεων

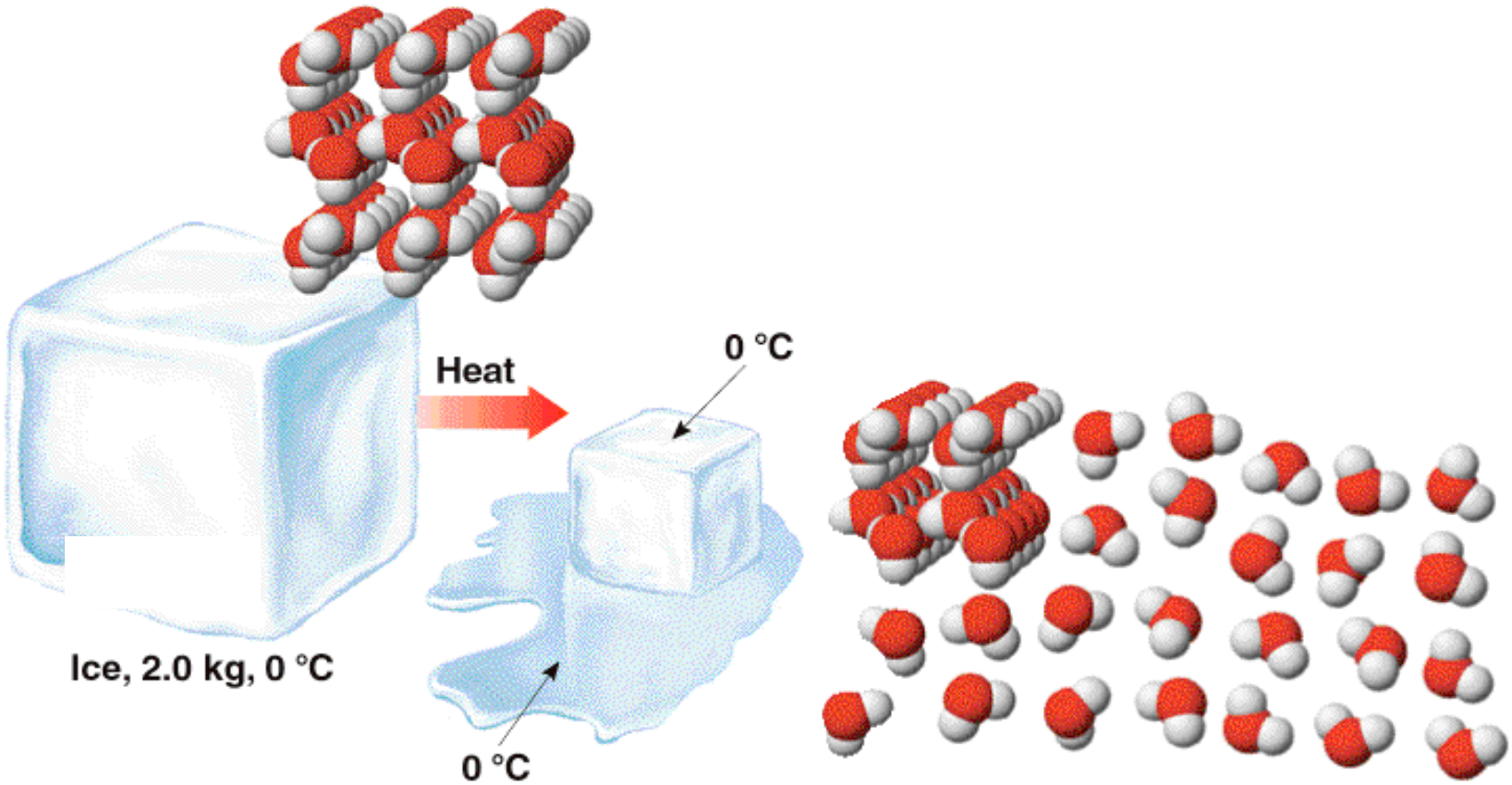


# Ισορροπία στερεού-υγρού

- ***Η γραμμομοριακή θερμότητα τήξεως*** ***($\Delta H_{fus}$)*** ορίζεται σαν το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την τήξη 1 mole στερεού.
    - Η $\Delta H_{fus}$ είναι γενικά μεγαλύτερη από την $\Delta H_{vap}$
- Το σημείο τήξεως ενός στερεού ορίζεται σαν η θερμοκρασία στην οποία η στερεή και η υγρή φάση συνυπάρχουν σε ισορροπία.

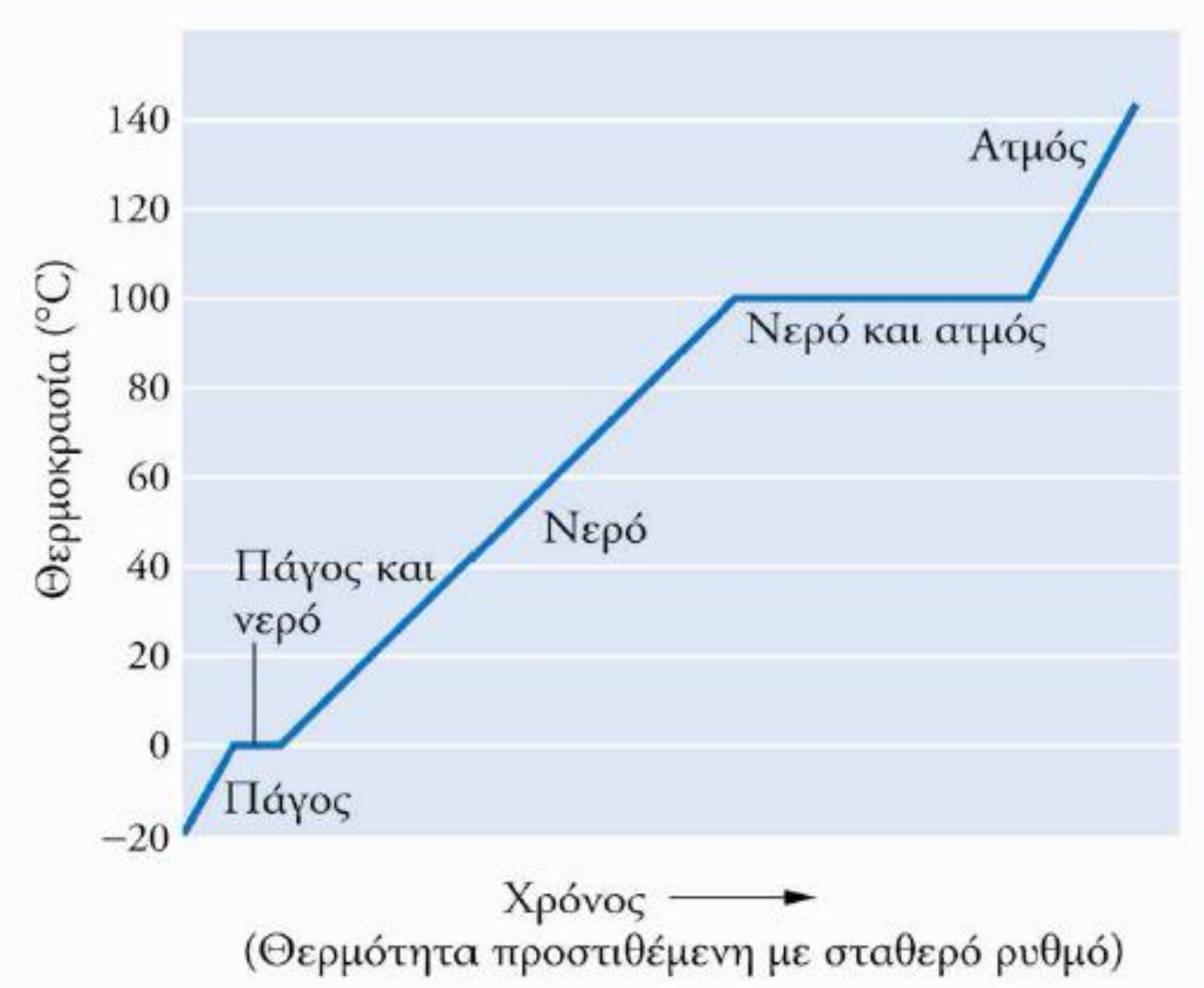


# Μεταβολές φάσεων



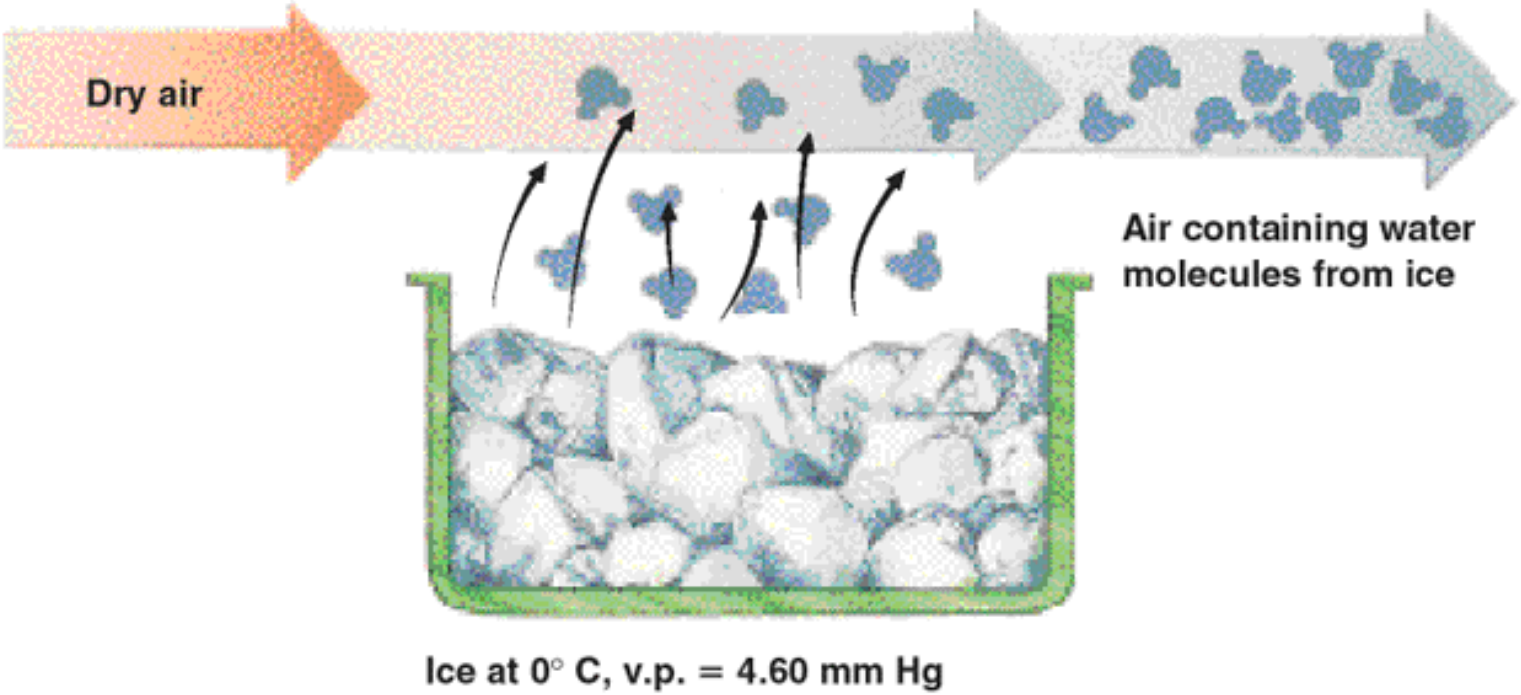

(b)

# Μεταβολές φάσεων

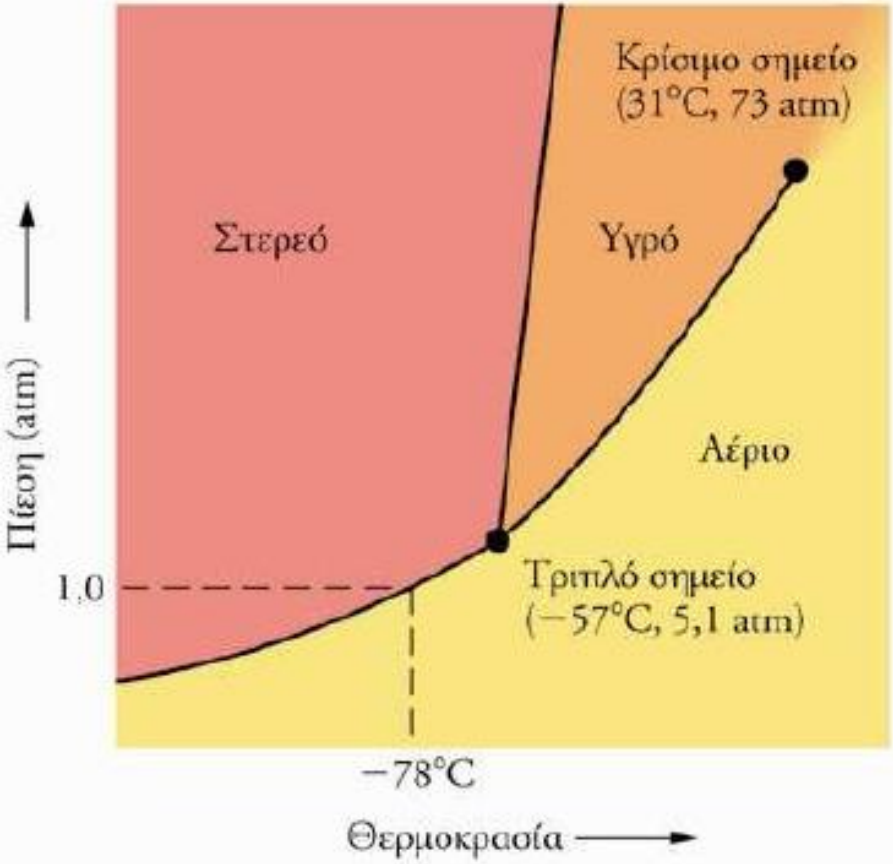


# Εξάχνωση

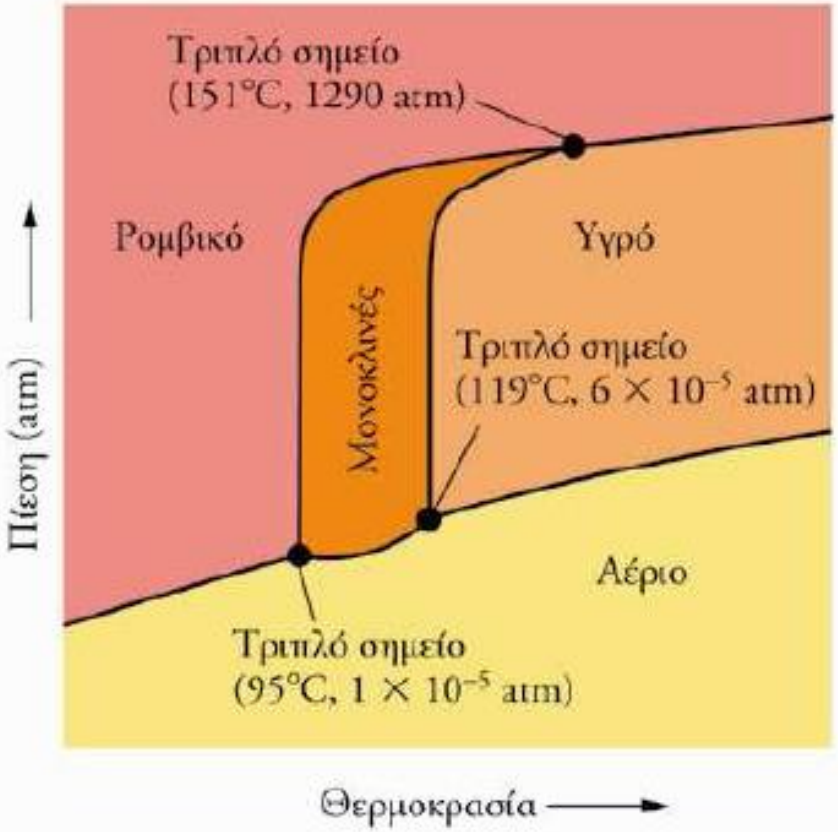
(Sublimation **:Why ice cubes shrink in the freezer)**



# Κρίσιμη θερμοκρασία – πίεση - σημείο

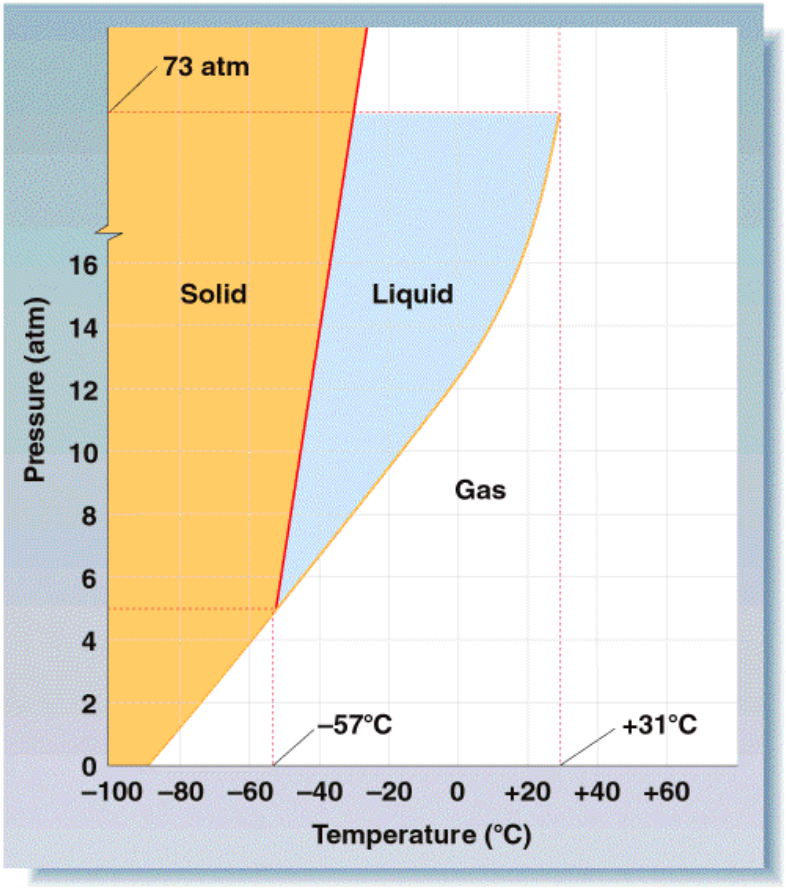


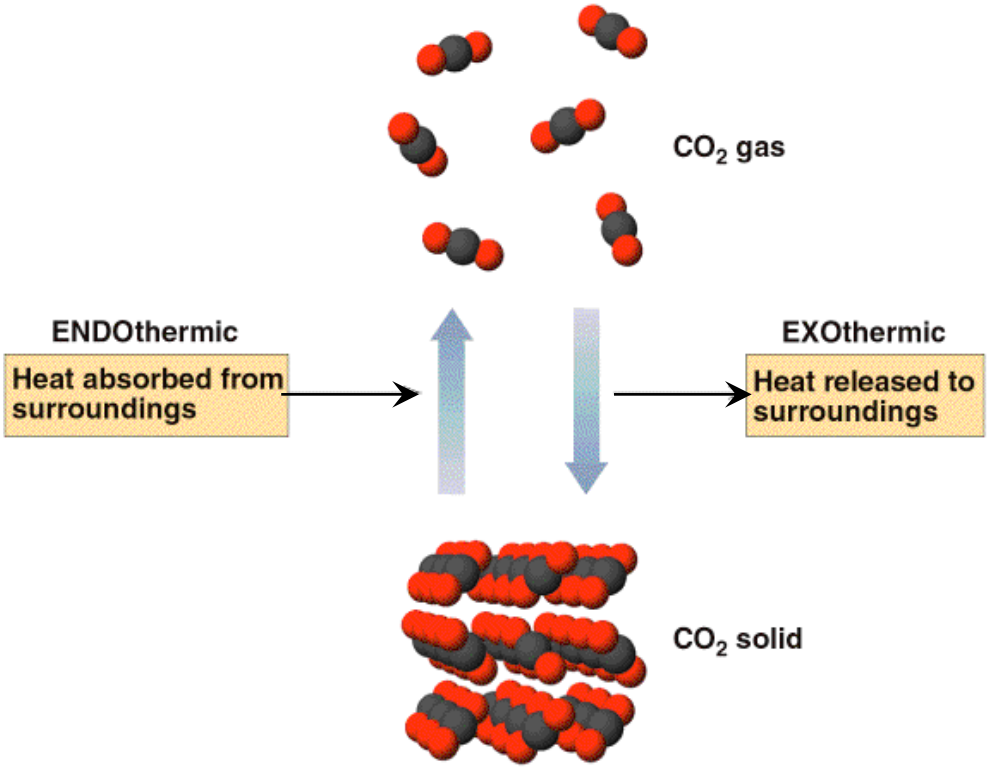

$SO_2$



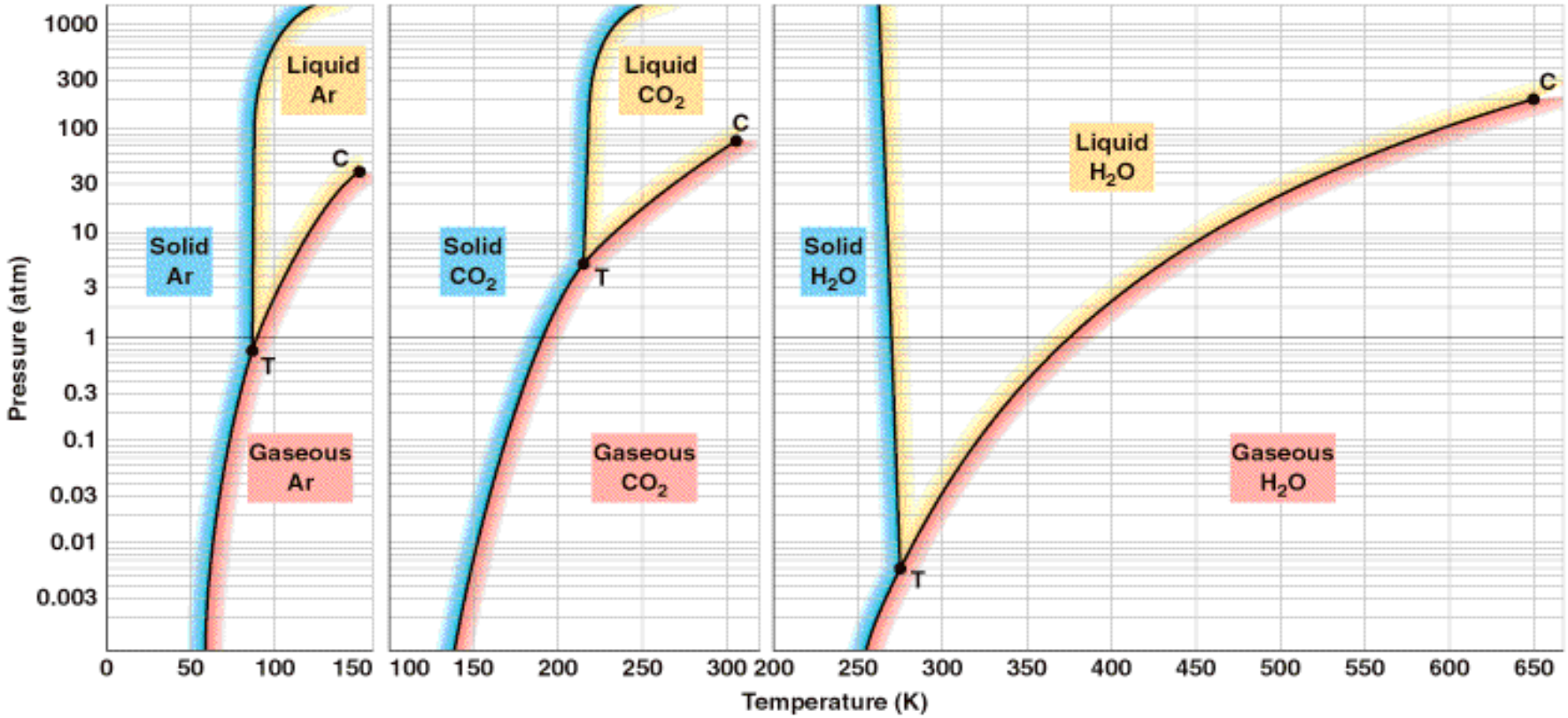

S

# Διάγραμμα φάσης για το $CO_2$



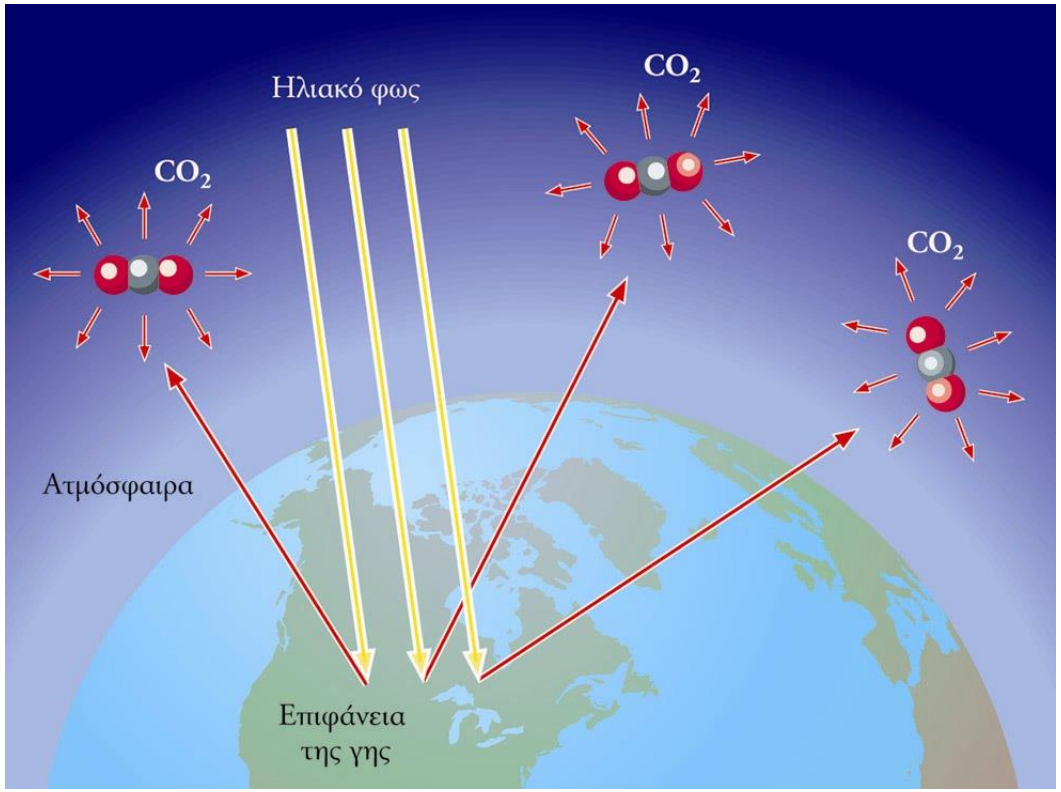



# Διαγράμματα φάσεων Ar, $CO_2$ και $H_2O$



# $CO_2$ and the Greenhouse Effect

- Certain gasses in the atmosphere are alleged to absorb heat energy and reduce the amount that escapes into space
- This '**trapping' of heat** from the Sun – by the atmosphere is known as the '**Greenhouse Effect**'
  - Water vapor is the most important greenhouse gas
  - ~ 60 - 98% of the greenhouse effect is due to water vapor in the atmosphere
  - $CO_2$ and other minor gasses account for the remainder

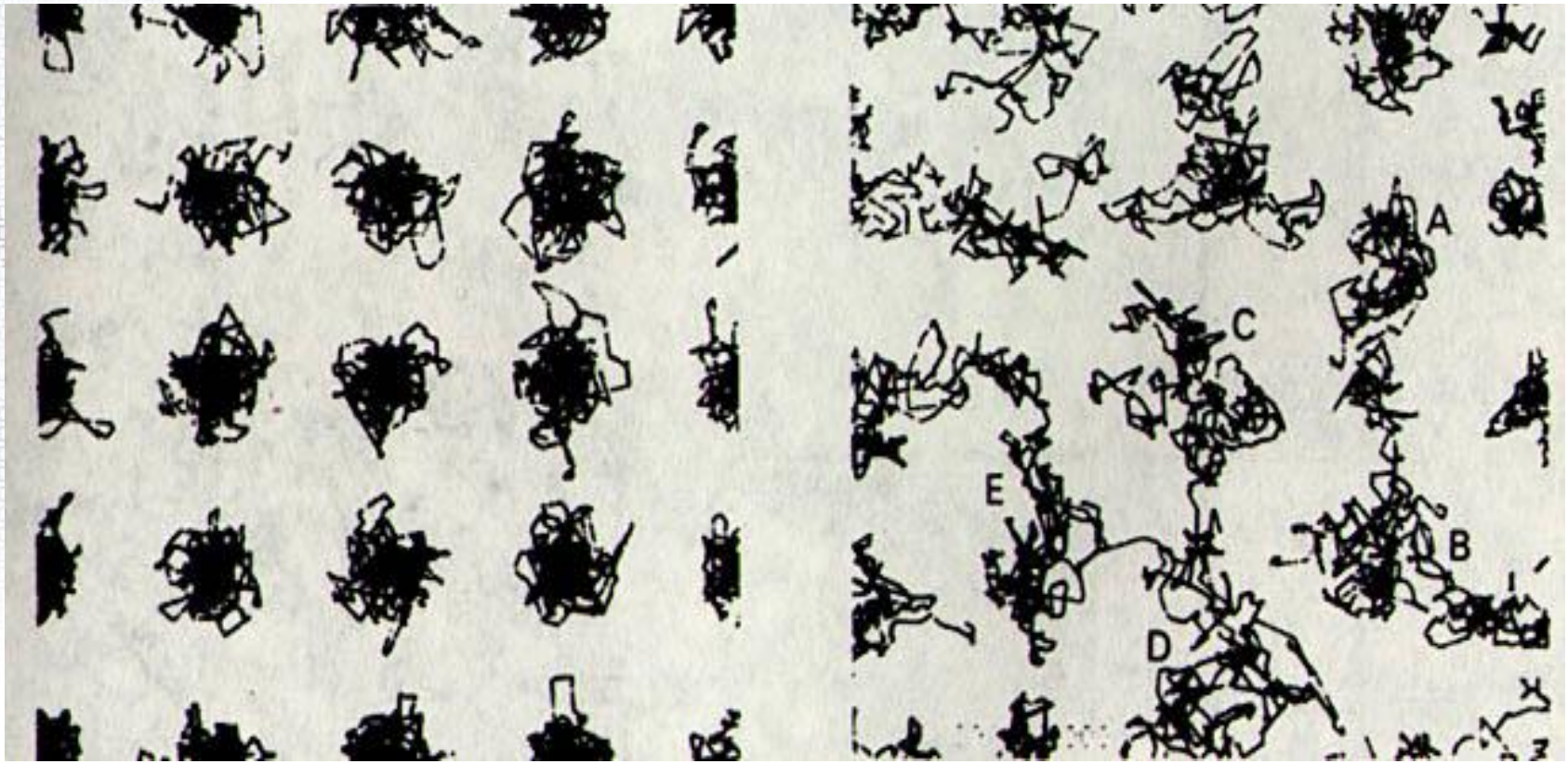


# Στερεά κατάσταση

## Τύποι στερεών

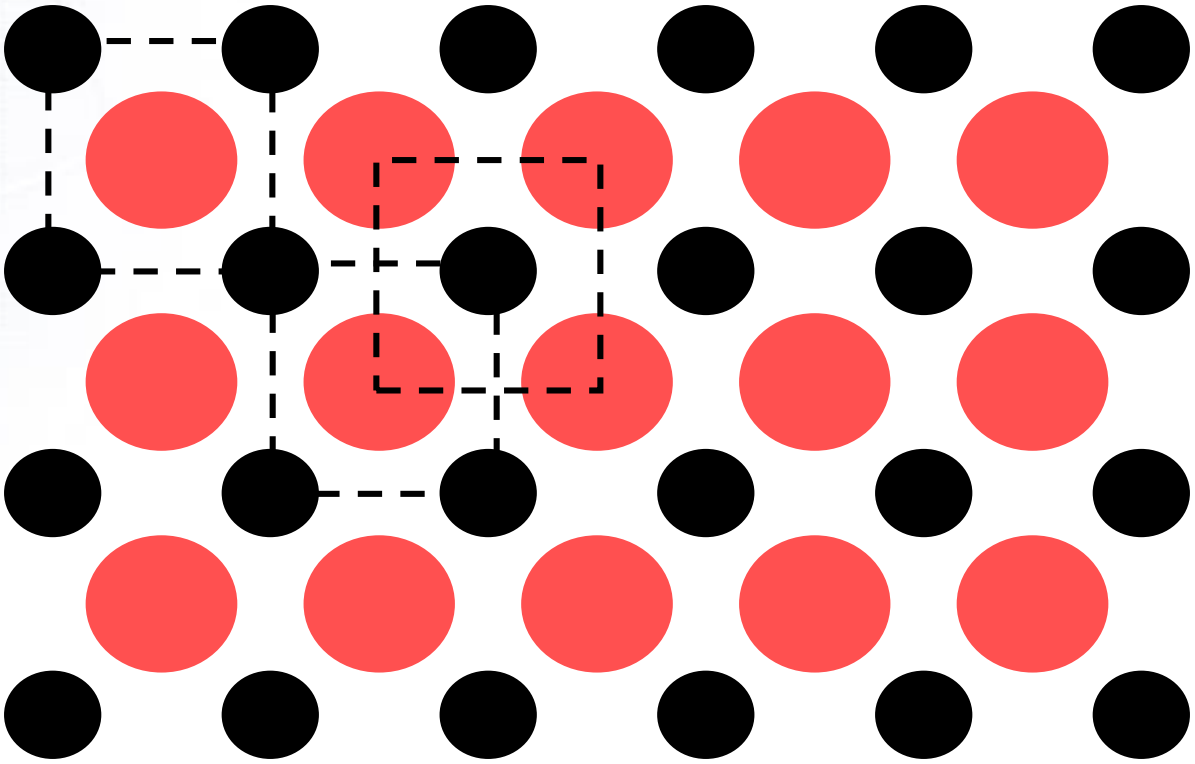
- **Μοριακό στερεό**
  είναι ένα στερεό που αποτελείται από άτομα ή μόρια συγκρατούμενα από διαμοριακές δυνάμεις
- **Μεταλλικό στερεό**
  είναι ένα στερεό που αποτελείται από θετικά ιόντα συγκρατούμενα από μια "θάλασσα" ηλεκτρονίων που τα περιβάλλει (μεταλλικός δεσμός)
- **Ιοντικό στερεό**
  είναι ένα στερεό που αποτελείται από κατιόντα και ανιόντα συκρατούμενα από την ηλεκτρική έλξη των αντιθέτων φορτίων (ιοντικοί δεσμοί)
- **Στερεό ομοιοπολικού πλέγματος**
  είναι ένα στερεό που αποτελείται από άτομα συγκρατούμενα από ομοιοπολικούς δεσμούς μέσα σε μεγάλα πλέγματα ή αλυσίδες

# Trajectories for Atoms at Lattice Points in Solids



# Μοναδιαίες κυψελίδες

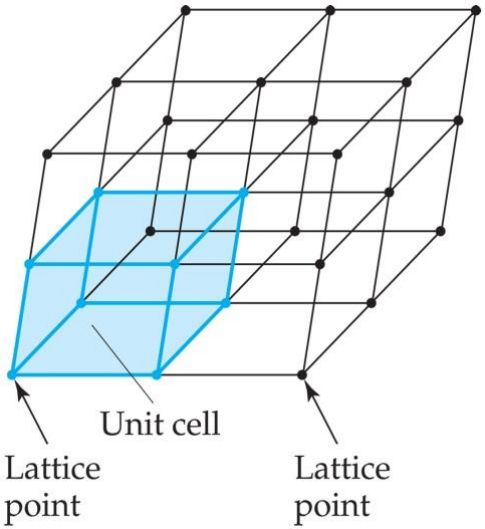
- Οι κρύσταλλοι αποτελούνται από ένα δίκτυο πλεγματικών σημείων (lattice network). Η μικρότερη επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι η μοναδιαία κυψελίδα (**unit cell)**.

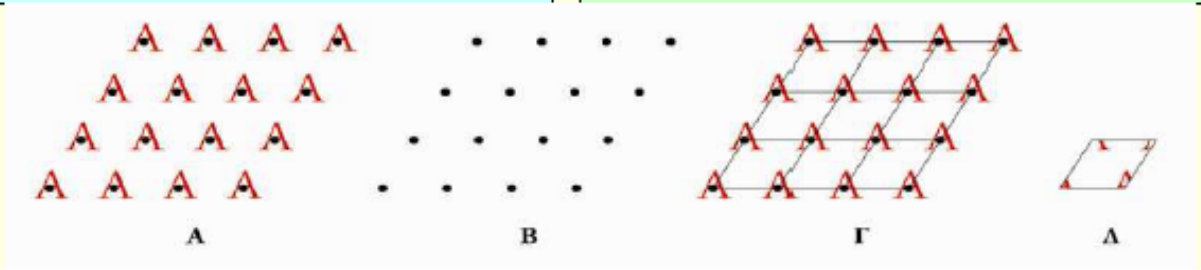


# Κρυσταλλογραφικά Συστήματα

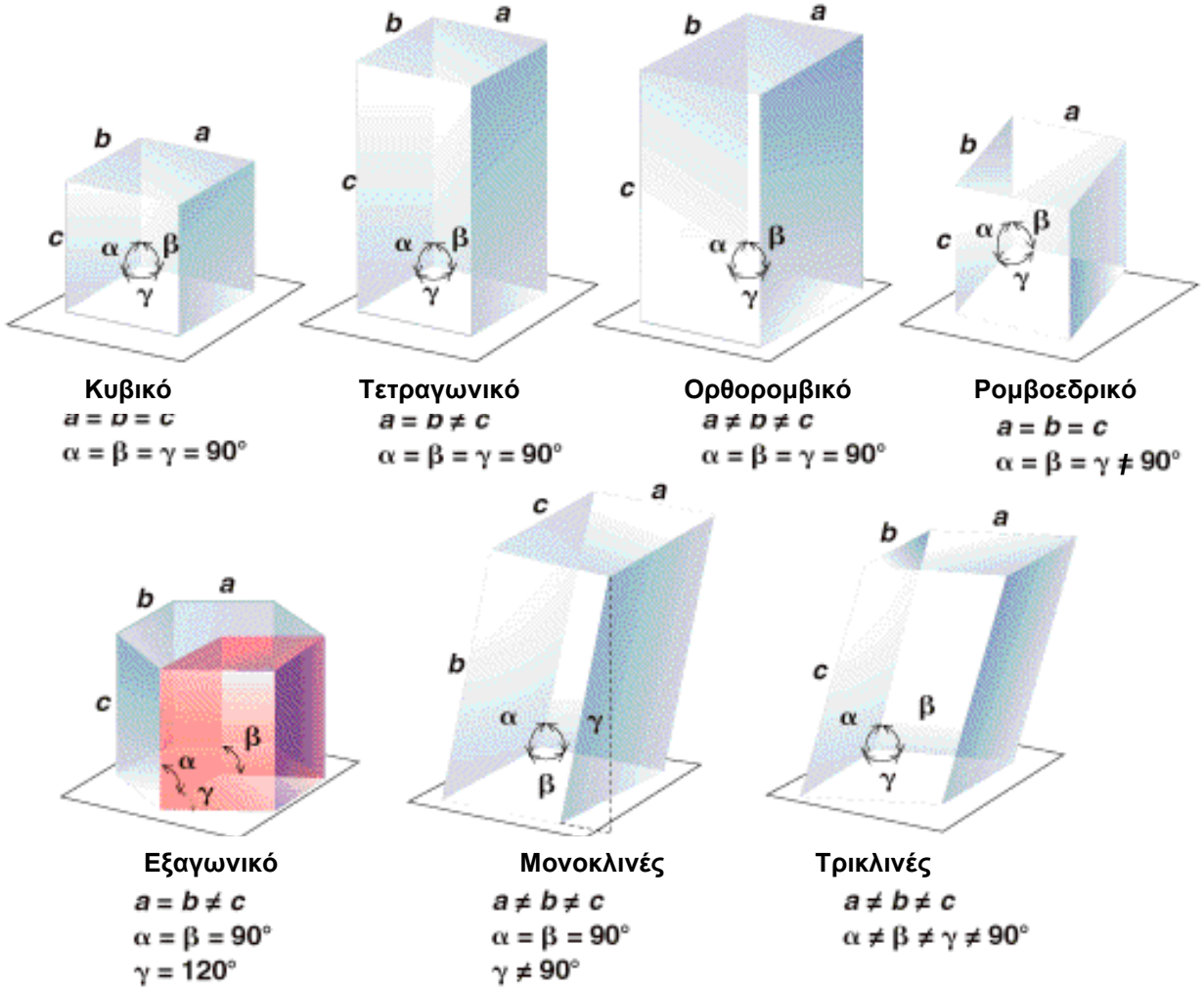
- Κρυσταλλικό πλέγμα (Crystal lattice)
  - ορίζουμε την τρισδιάστατη γεωμετρική διάταξη πλεγματικών σημείων ενός κρυστάλλου, η οποία προκύπτει όταν κάθε πλεγματικό σημείο επιλέγεται έτσι ώστε να αντιστοιχεί στην ίδια θέση μέσα σε κάθε μια βασική μονάδα του κρυστάλλου

- Μοναδιαία κυψελίδα (Unit cell)
  - είναι η μικρότερη κιβωτιοειδής μονάδα (παραλληλεπίπεδο) ενός κρυστάλλου η οποία επαναλαμβανόμενη σε τρεις κρυσταλλογραφικές διαστάσεις δημιουργεί τον κρύσταλλο



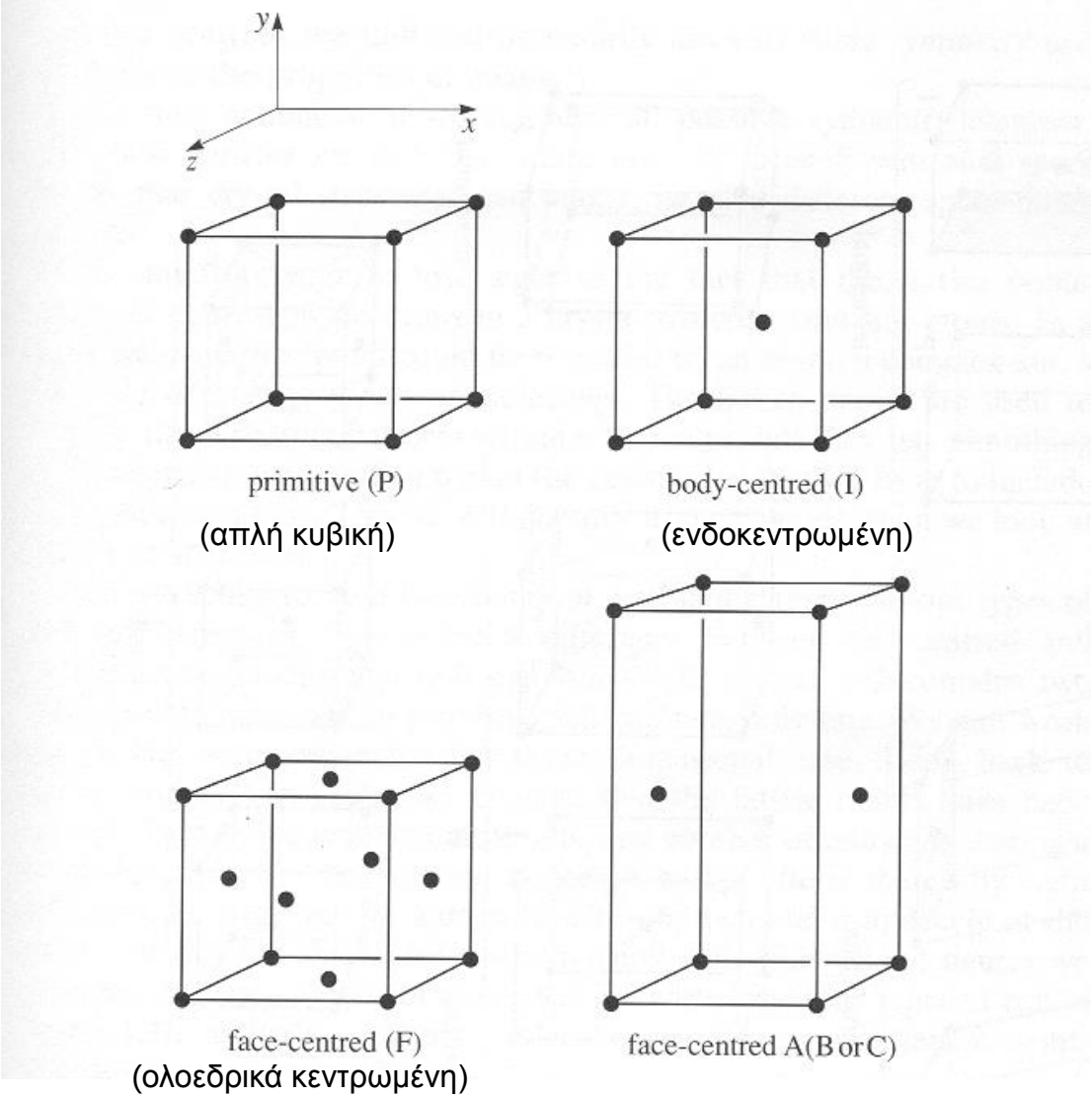
# Μοναδιαίες κυψελίδες των επτά βασικών κρυσταλλικών συστημάτων



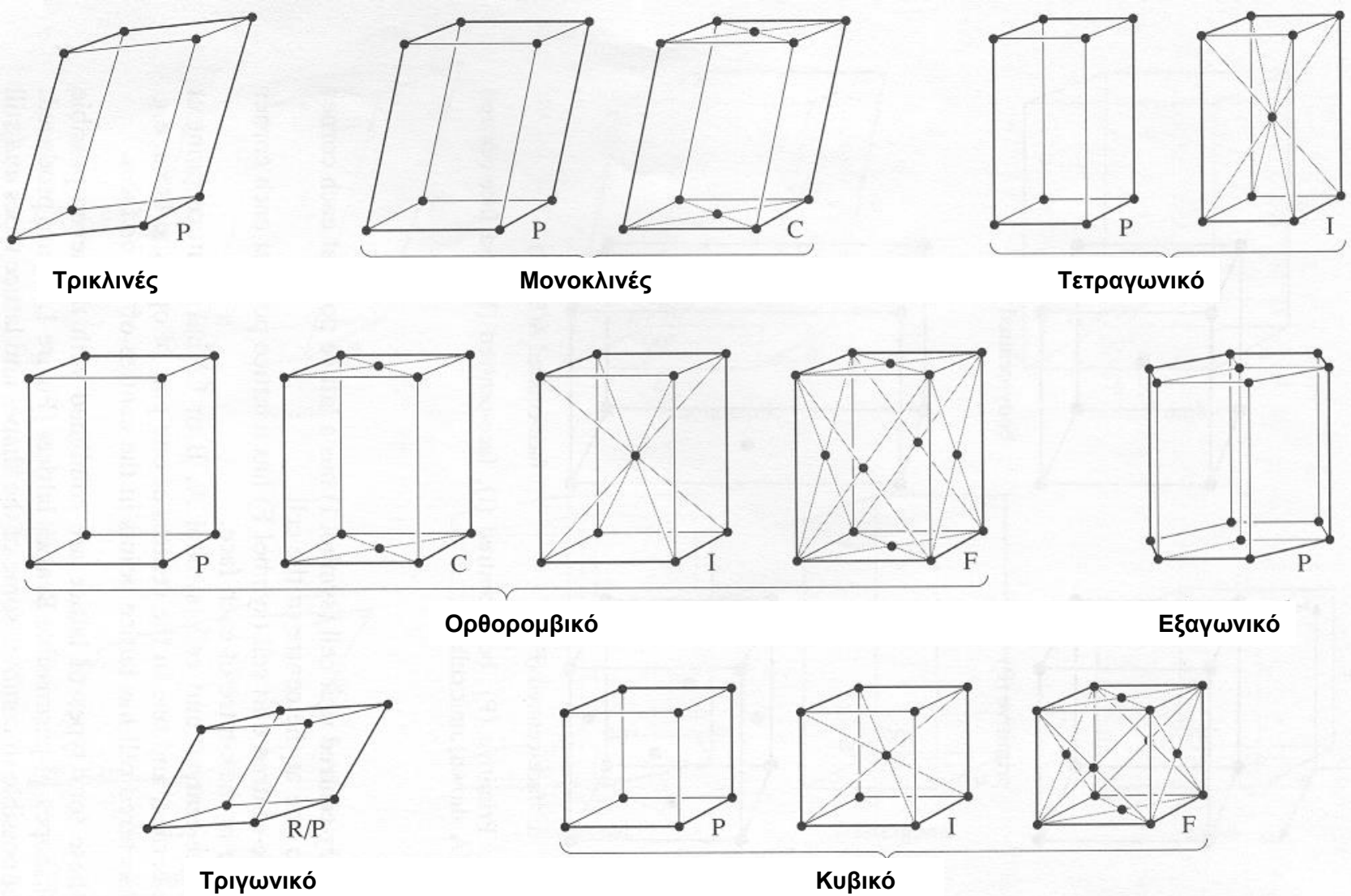
# Four Unit Cell Types

- Lattice points are molecules or collection of atoms (asymmetric unit)

- Combination of 7 crystal systems and 4 unit cell types
- $7 \times 4 = 28$ expected lattices



# The 14 Bravais Lattices (πλέγματα)




Τρικλινές

Μονοκλινές

Τετραγωνικό

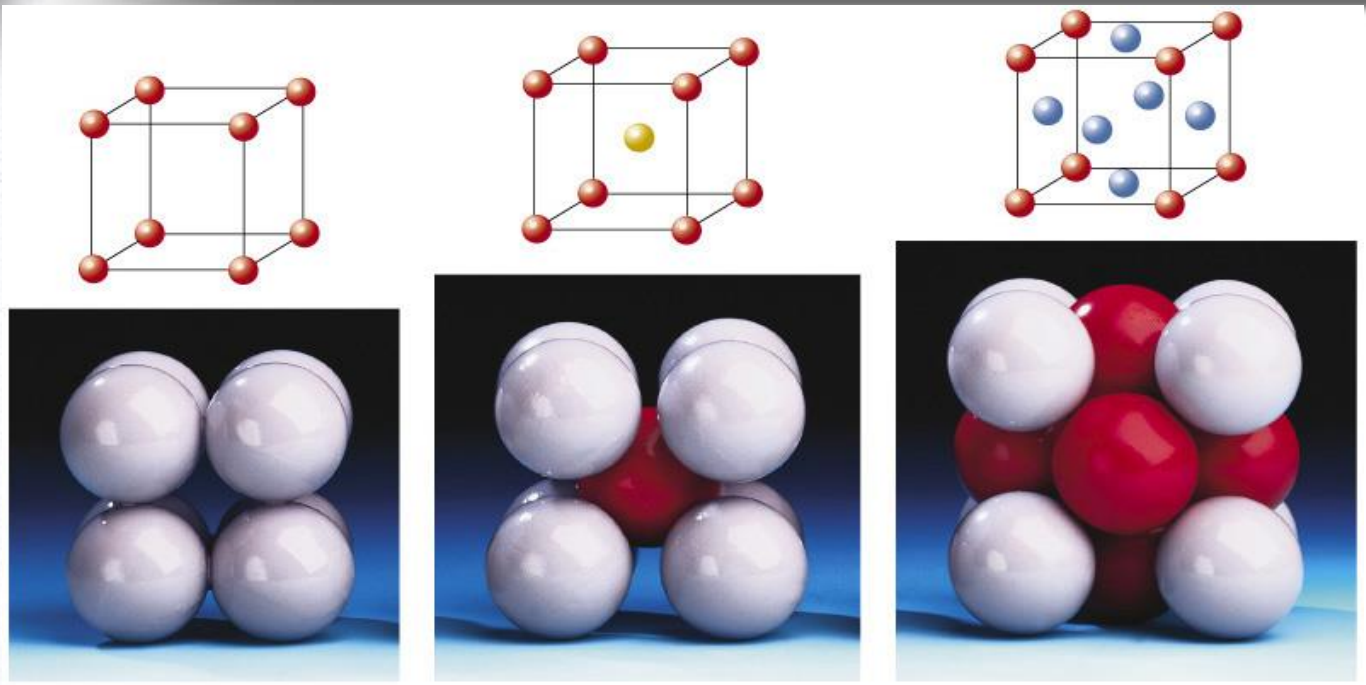
Ορθορομβικό

Εξαγωνικό

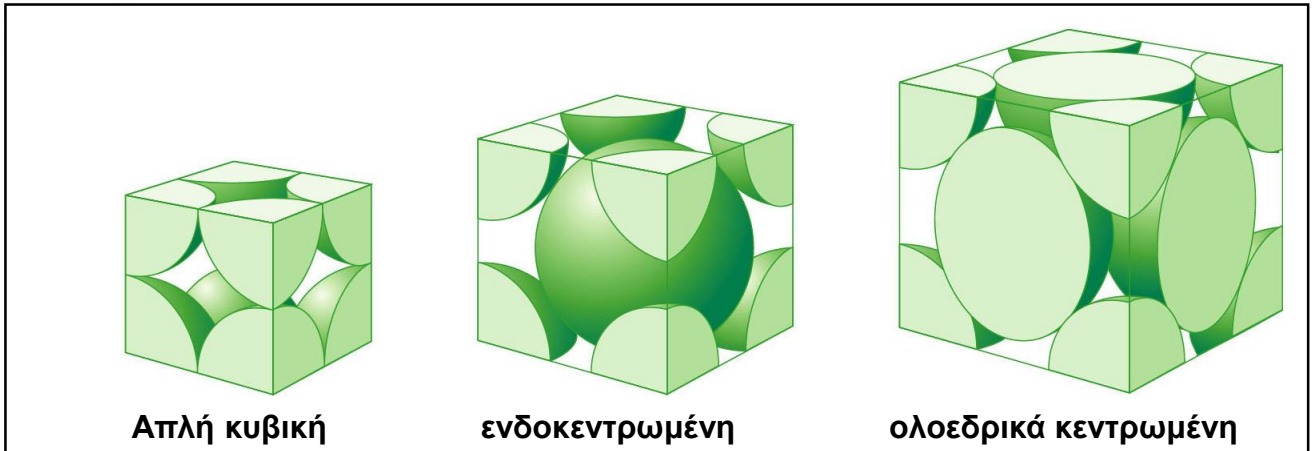
Τριγωνικό

Κυβικό

# Κυβικές Μοναδιαίες Κυψελίδες

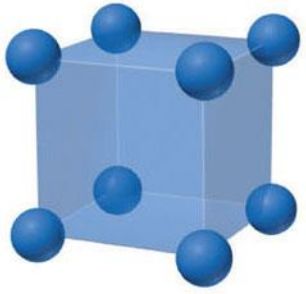


Simple cubic | Body-centered cubic | Face-centered cubic

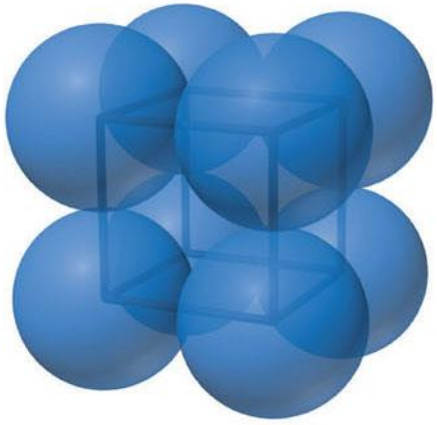


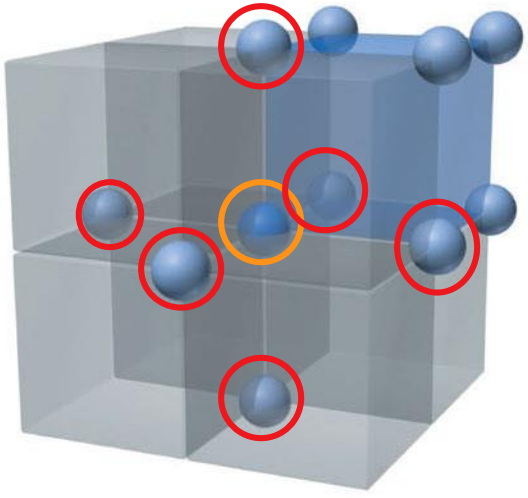
**Απλή κυβική** | **ενδοκεντρωμένη** | **ολοεδρικά κεντρωμένη**

# Οι τρείς Κυβικές Μοναδιαίες Κυψελίδες



**Απλή Κυβική**





Αριθμός σύνταξης = 6

**(Ο αριθμός των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων ενός ατόμου)**

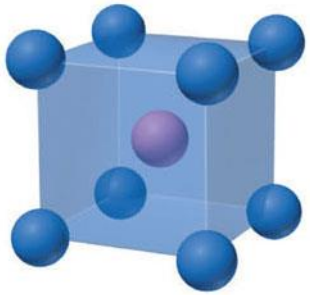
1/8 του ατόμου σε 8 γωνίες

- Άτομα/μοναδ. κυψελ. = 1/8 × 8 = 1
- Μήκος ακμής μοναδ. κυψελ. = 2r

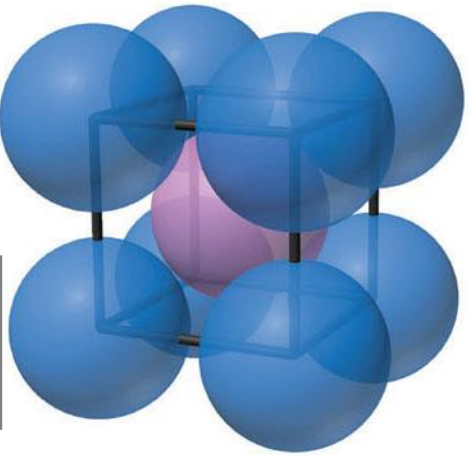
(όγκος = $(2r)^3 = 8r^3$)

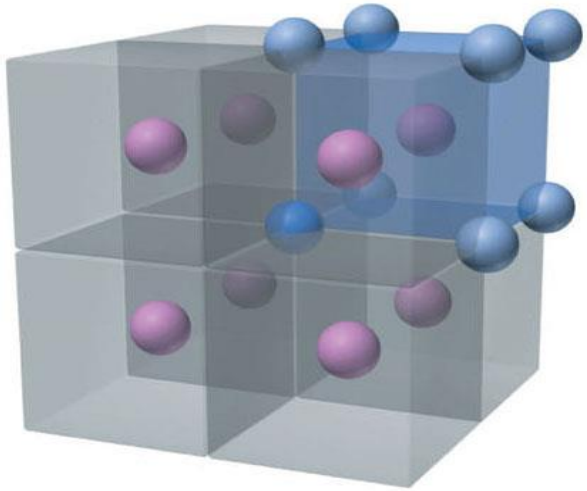
$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

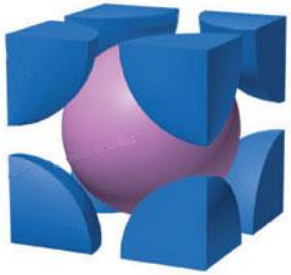
# Οι Τρείς Κυβικές Μοναδιαίες Κυψελίδες



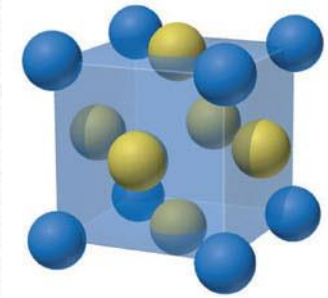
**Κυβική ενδοκεντρωμένη**



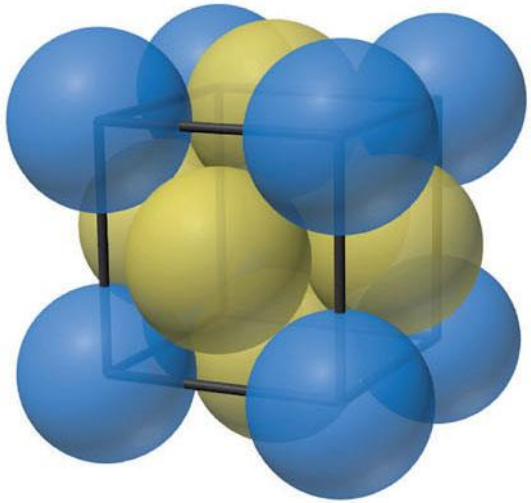


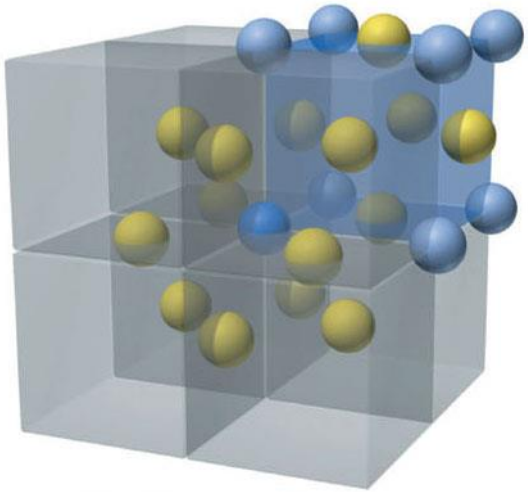


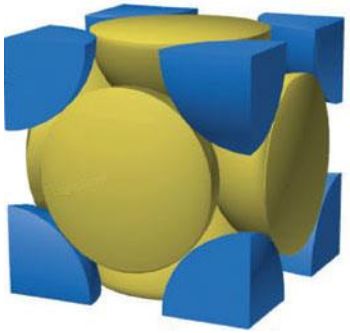
# Οι Τρείς Κυβικές Μοναδιαίες Κυψελίδες



**Κυβική ολοεδρικά κεντρωμένη**



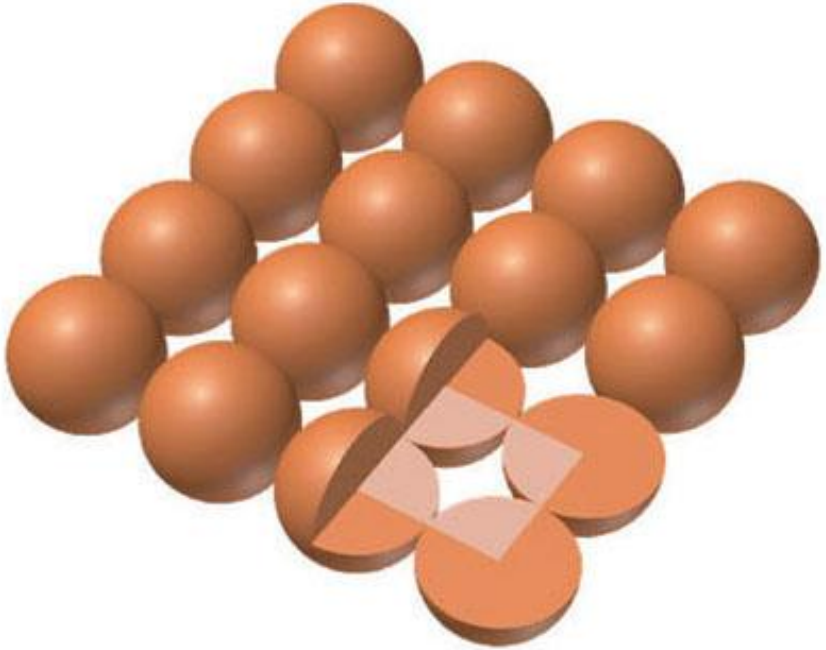


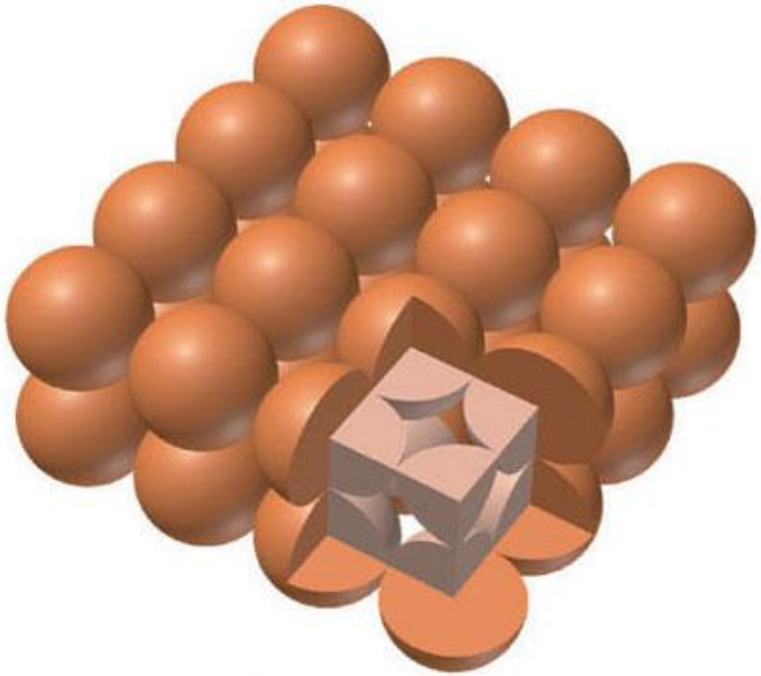


# Πυκνότατη συσσώρευση (Packing of spheres)

## Απλή κυβική

- 1ο στρώμα σφαιρών σχηματίζει ένα τετράγωνο
- 2ο στρώμα σφαιρών τοποθετείται ακριβώς επάνω από το 1ο στρώμα.
- Αποτελεσματικότητα συσσώρευσης **52% (packing efficiency)** – 48% άδειος χώρος

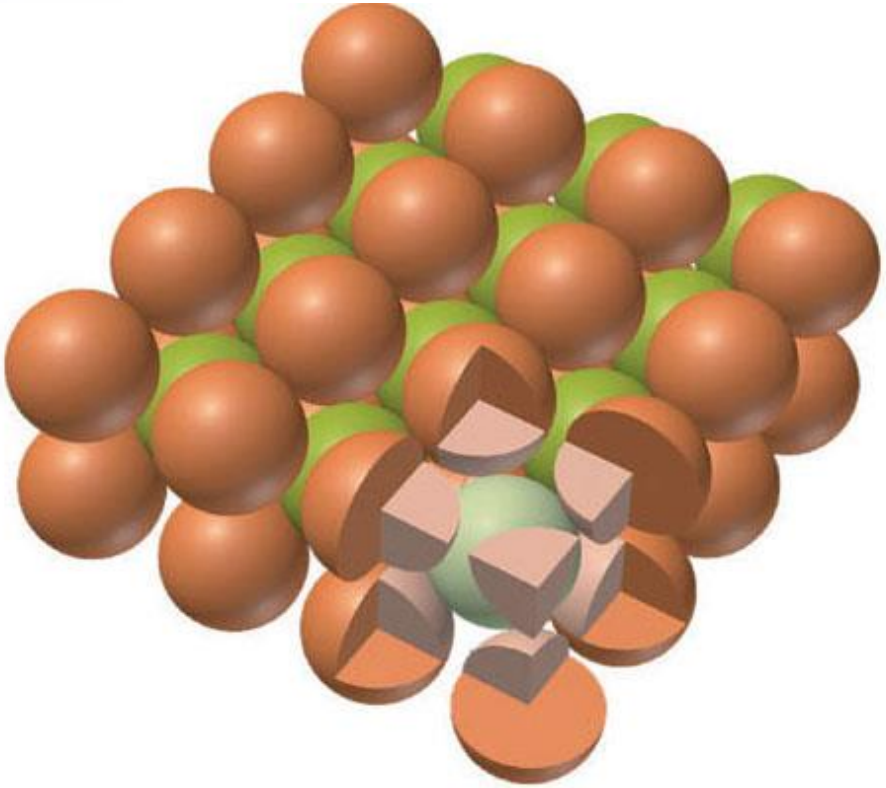




# Πυκνότατη συσσώρευση (Packing of spheres)

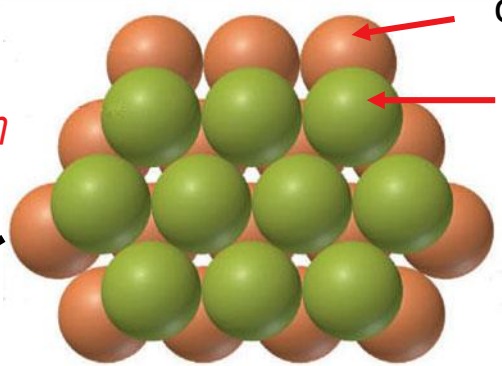
## Ενδοκεντρωμένη Κυβική

## (Body-Centered Cubic)



- 2ο στρώμα σφαιρών τοποθετείται πάνω στις“οπές” του 1ου στρώματος
- Αποτελεσματικότητα συσσώρευσης **68%** – μόνο **32**% άδειος χώρος

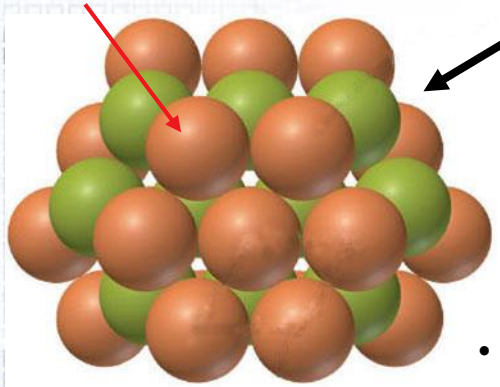
# Πυκνότατη συσσώρευση (Packing of spheres)



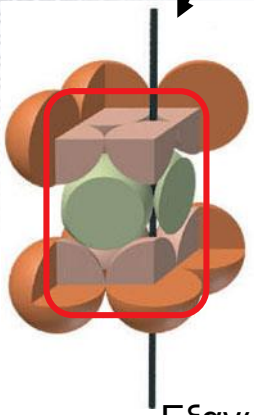

*Εξαγωνική διαστρωμάτωση*

*κυβική διαστρωμάτωση*

στρώμα a

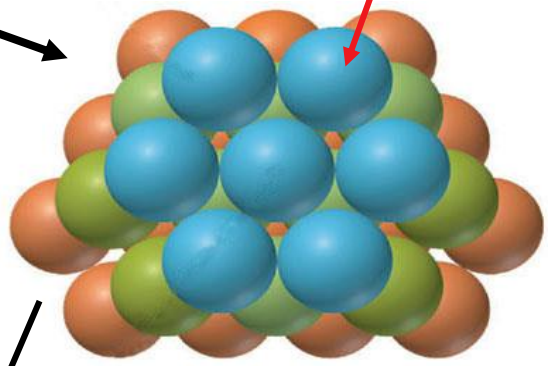


- Διαστρωμάτωση *abab*…
- αποτελεσματικότητα 74%

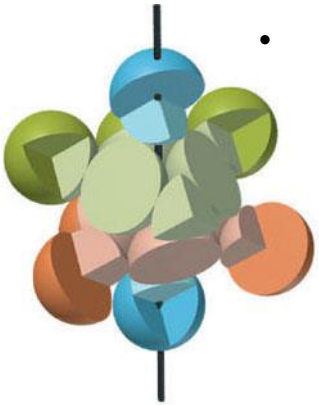


Εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδαl

στρώμα c



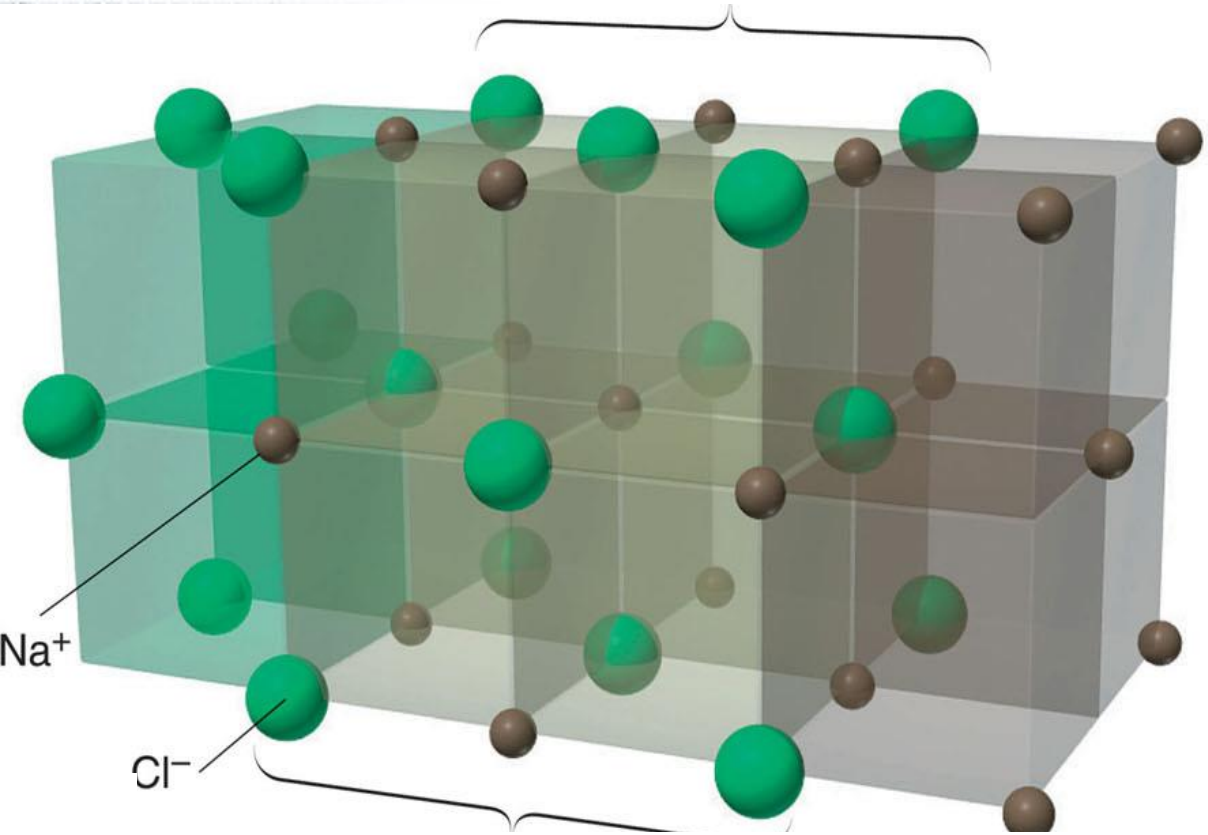
- Διαστρωμάτωση abcabc…
- αποτελεσματικότητα 74%

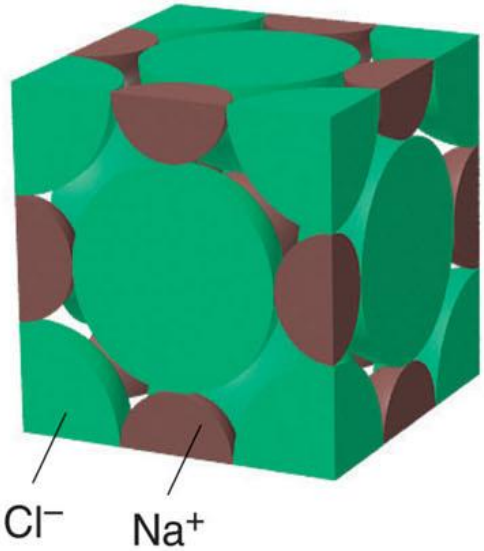


Ολοεδρικά κεντρωμένη μοναδιαία κυψελίδα

# Ιοντικοί κρύσταλλοι

Μοναδιαία κυψελίδα NaCl

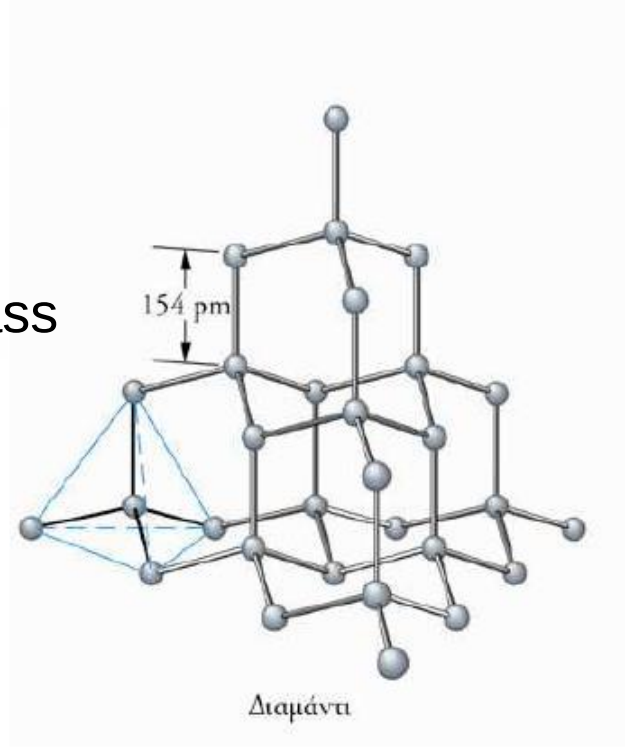


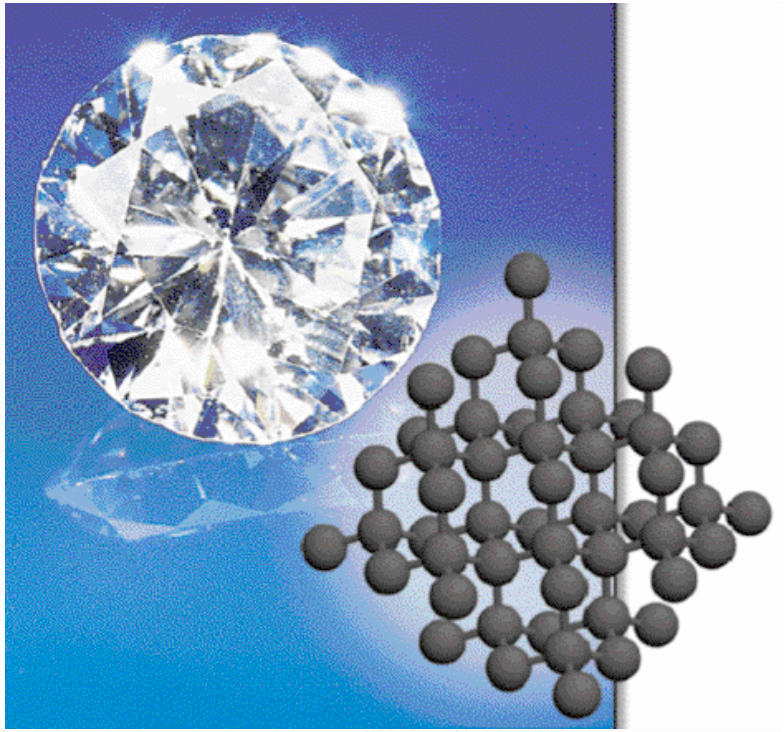




Μοναδιαία κυψελίδα NaCl

# Diamond

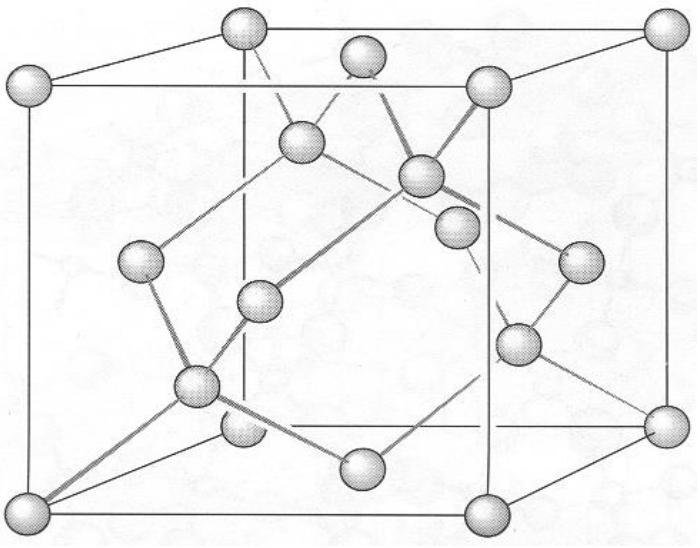
- Dense
- Tetrahedral
- Rigid
- Abrasive
  - Scratches glass



# Diamond Materials

- Physical properties
  - Hardness
  - Thermal conductivity
  - Electrical resistance
  - Transparency
- Natural occurrence
  - India-Brazil-South Africa
  - Volcanic eruptions from regions of high T & P

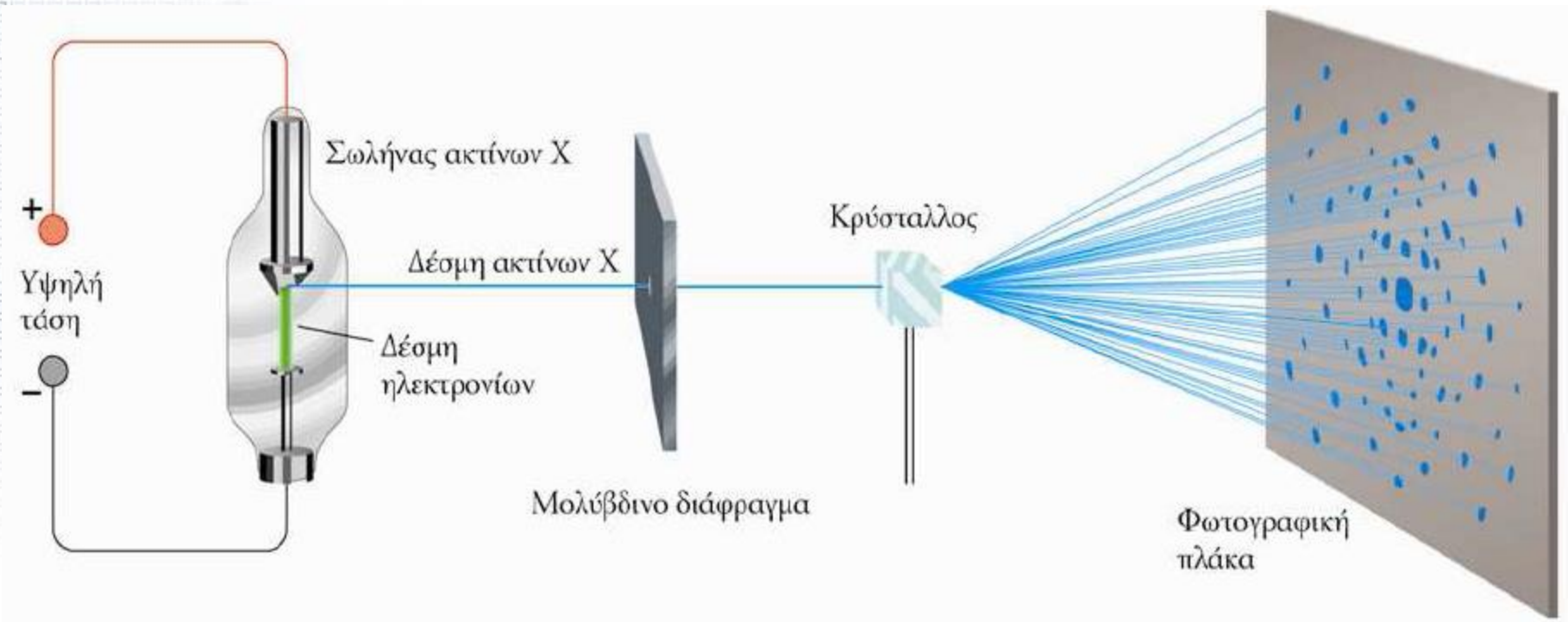


# Diamond Materials

- Synthetic Preparations
  - High pressure (1958 GE process)
    - 55 kilobars @ 1600K produces small black diamonds of industrial quality.
  - Low pressure (1986 GE, PSU, USSR)
    - CVD technology for high quality single crystals and polycrystalline films.
    - $H_2$ gas heated to 2200°C in the presence of simple hydrocarbons.

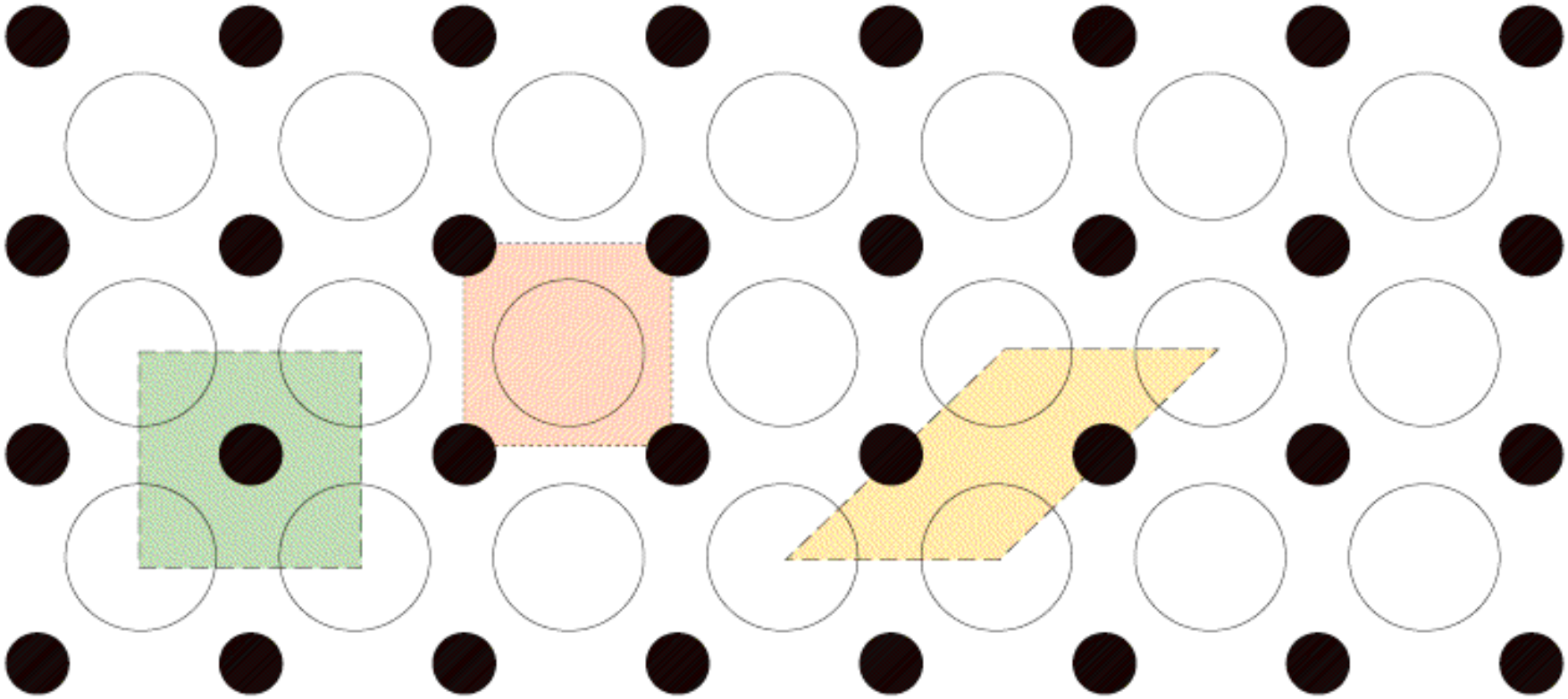
# Περίθλαση ακτίνων-Χ (X-ray Diffraction XRD)

- Το 1912 ο Max von Laue* πρότεινε το εξής:
  - **επειδή το λ των ακτίνων Χ είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις μεταξύ των σημείων του κρυσταλλικού πλέγματος, το πλέγμα θα μπορούσε να προκαλεί περίθλαση των ακτίνων Χ.**




***Max von Laue,** (1879-1960). Γερμανός Φυσικός. (Βραβείο Nobel στη Φυσική το 1914 για την ανακάλυψη της περίθλασης των ακτίνων-Χ)

# Μοναδιαίες κυψελίδες



# Νόμος του Bragg

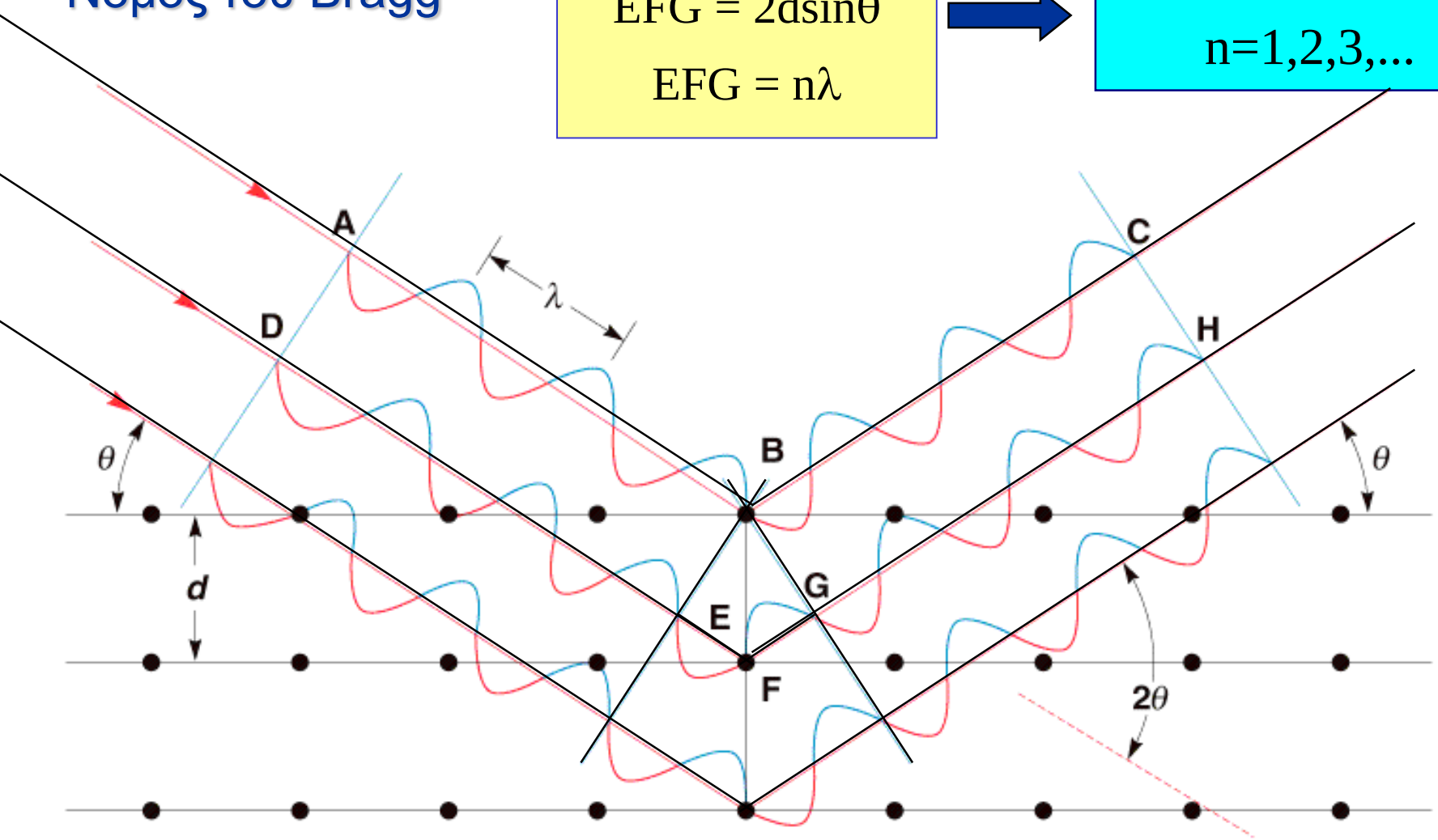
$EF = FG = d\sin\theta$

$EFG = 2d\sin\theta$

$EFG = n\lambda$

$n\lambda = 2d\sin\theta$

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




**Για να είναι τα σκεδαζόμενα κύματα σε φάση πάλι, η έξτρα απόσταση που διανύουν (EFG) πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ: EFG = nλ**

# X-Ray Diffraction

- **$\lambda \approx 1$Å (1nm = 10Å)**
- **$\geq$ 10kV to 50kV**
- **Electrons accelerated to anode**
- **Monochromatic $\lambda$'s (lines) due to kicking out a core $e^-$ of target Cu)**
  - 1s removed, outer $e^-$ (2p or 3p) falls to occupy vacancy
  - 2p to 1s: K$\alpha$
- 
  - ✓ **Cu(K$\alpha$) = 1,54051Å**
  - ✓ **Mo(K$\alpha$) = 0,7093Å**

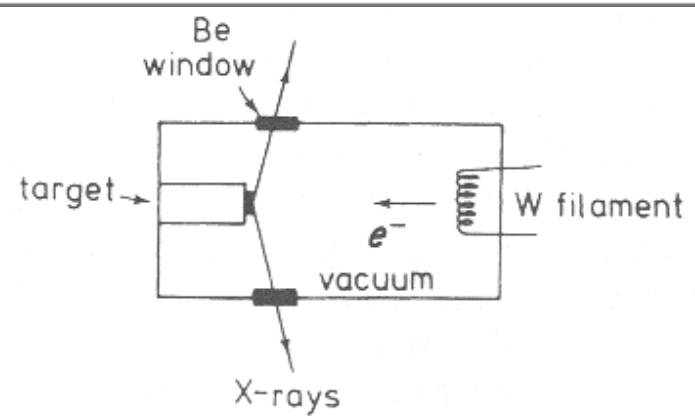



**Fig. 3.2** Schematic design of a filament X-ray tube

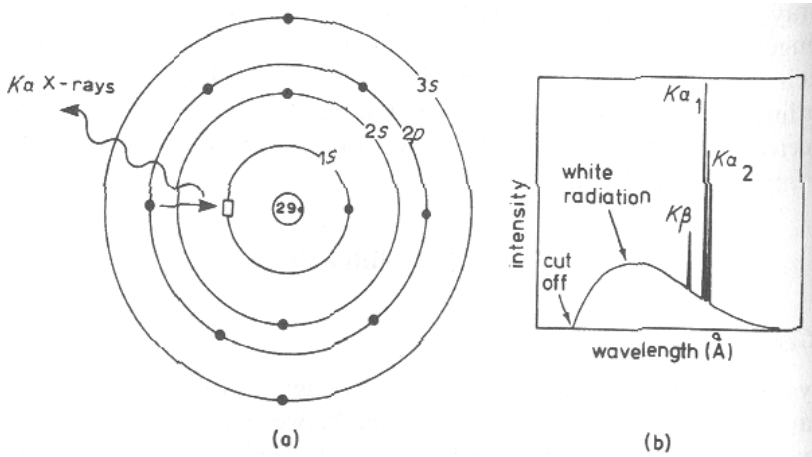
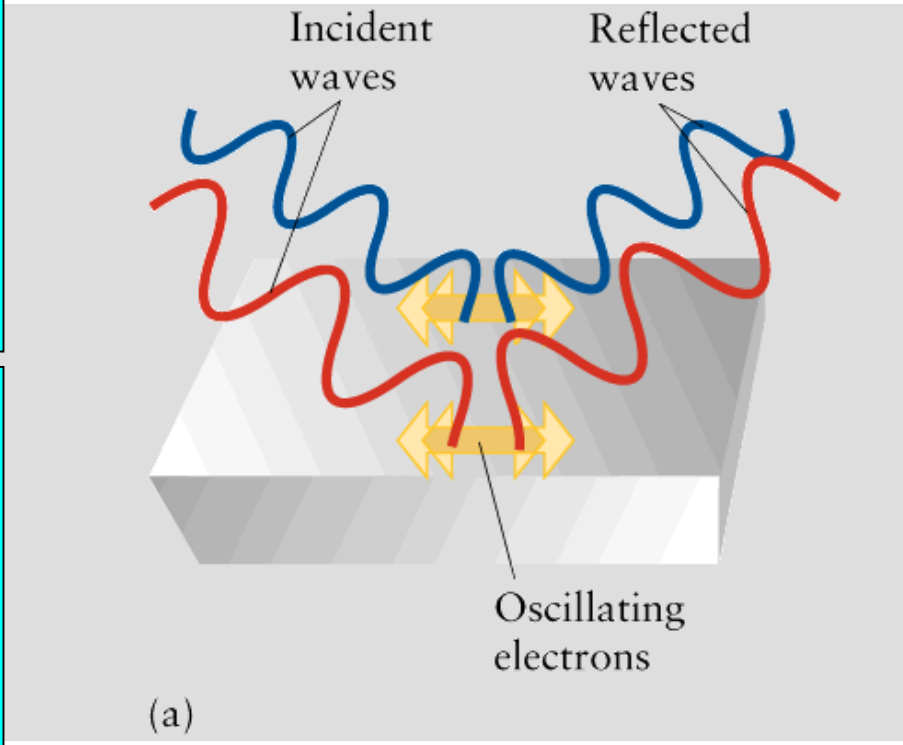



**Fig. 3.1** (a) Generation of Cu K$\alpha$ X-rays. A 1s electron is ionized; a 2p electron falls into the empty 1s level (□) and the excess energy is released as X-rays. (b) X-ray emission spectrum of Cu

# Why Use X-rays to Study Solids?

- **Powder X-Ray Diffraction (PXRD)**
- Randomly ordered, 1mm crystals
- PXRD fingerprint, compare to known patterns
- Crystallinity, phase identification, other phase(s)

- **Single Crystal X-Ray Diffraction (SC-XRD)**
- Determine crystal structure
- Unit cell, space group and asymmetric unit → 3D arrangement of atoms

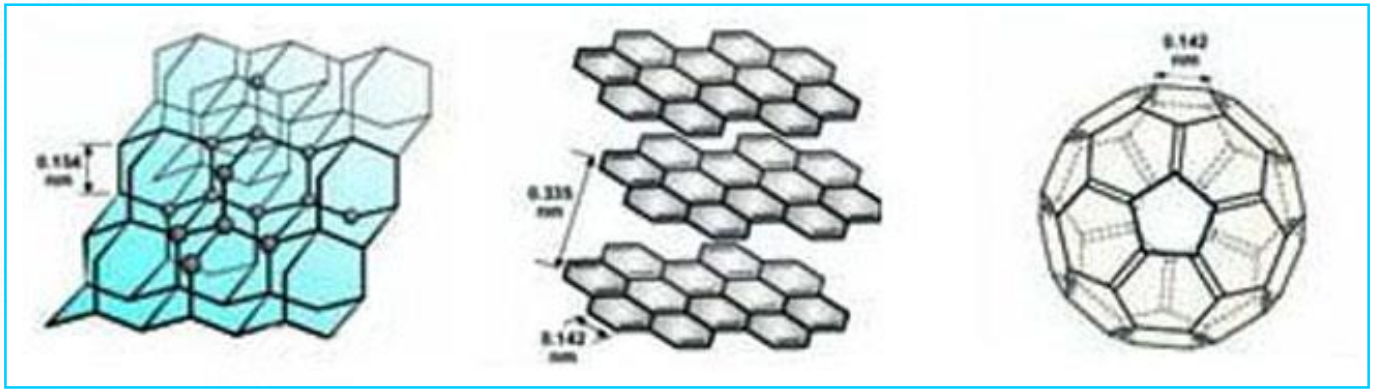


# Άμορφα στερεά

- Τα άμορφα στερεά όπως το γυαλί, καουτσούκ, διάφορα πλαστικά,... χαρακτηρίζονται από έλλειψη περιοδικής τρισδιάστατης διευθέτησης των ατόμων στο χώρο.
- Το γυαλί είναι από τα αρχαιότερα πολύτιμα υλικά...1000 π.Χ.
  - έχει την ικανότητα να ρέει
  - υπάρχουν περίπου 800 διαφορετικοί τύποι γυαλιού σε χρήση σήμερα
  - το χρώμα του οφείλεται στην παρουσία μεταλλικών ιόντων (οξειδίων)
    - πράσινο γυαλί ($Fe_2O_3$ ή Cuo)
    - κίτρινο ($UO_2$)
    - Μπλέ (CoO και CuO)
    - κόκκινο (περιέχει μικρά σωματίδια Au ή Cu)

# Οι τρεις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

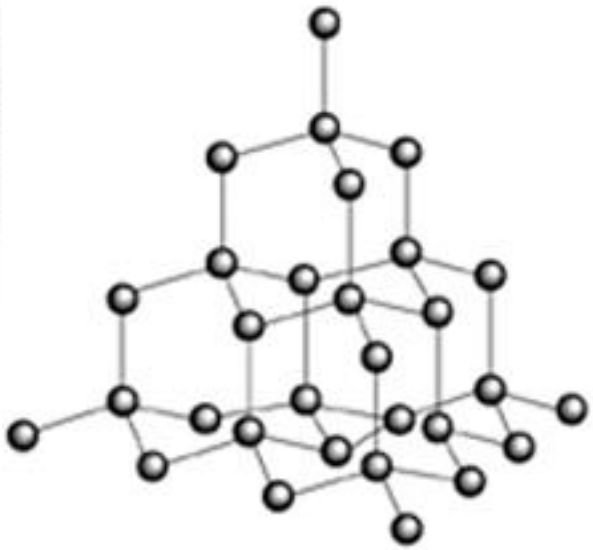
Διαμάντι Γραφίτης Φουλερένιο

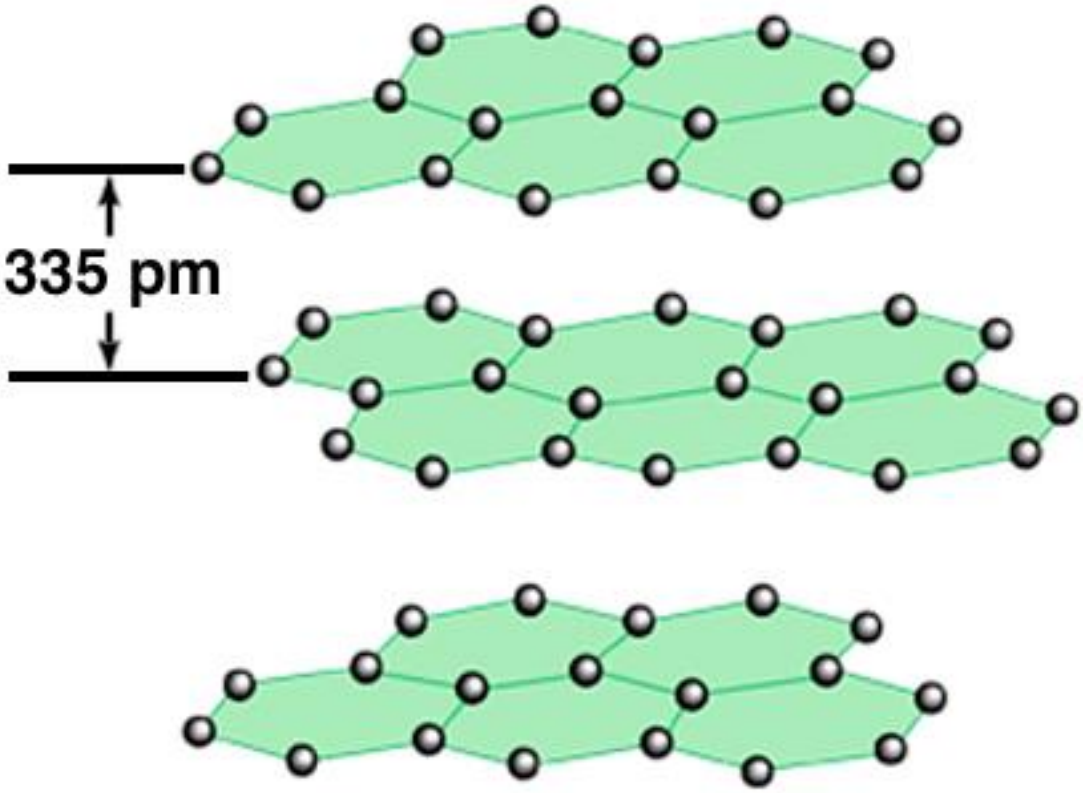


# Ομοιοπολικοί κρύσταλλοι

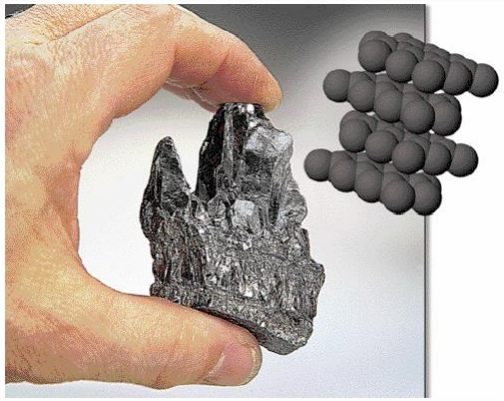
Γραφίτης

Διαμάντι

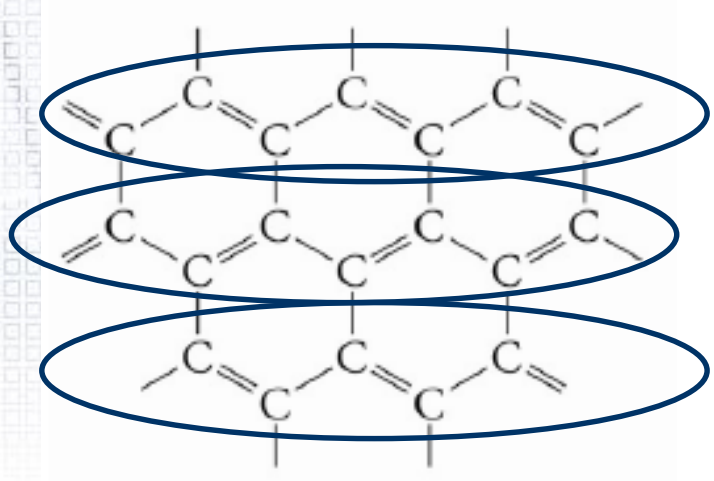


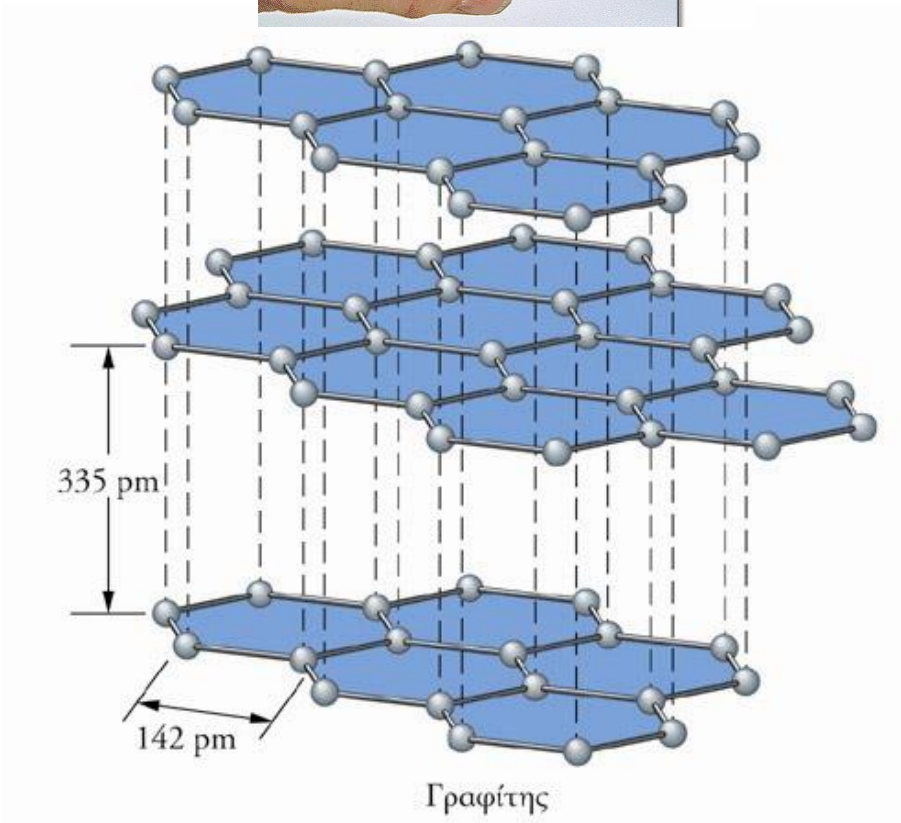


# Δεσμός στον γραφίτη



- Κάθε φύλλο γραφίτη μπορεί να περιγραφεί με την παρακάτω δομή:

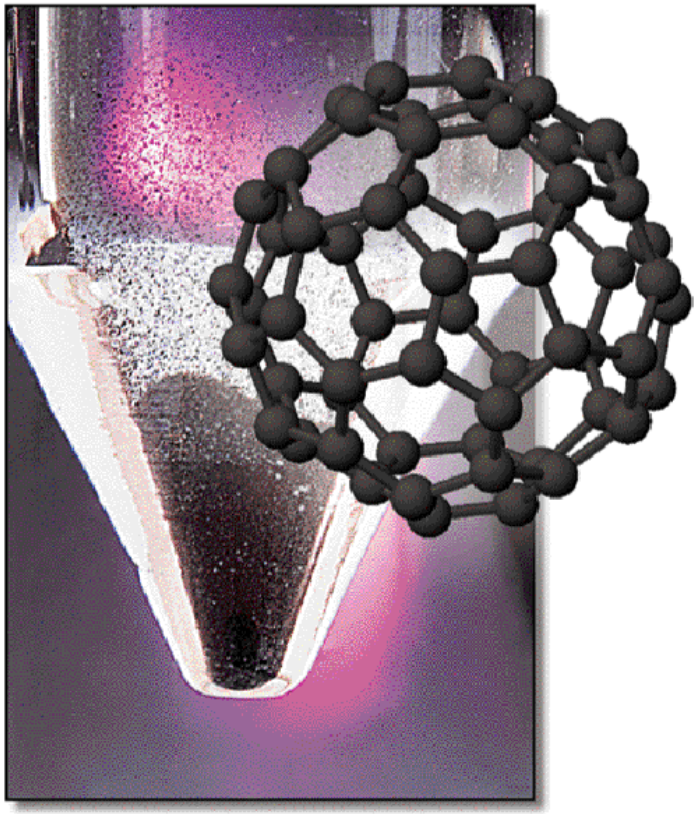





- $sp^2$ υβριδισμό

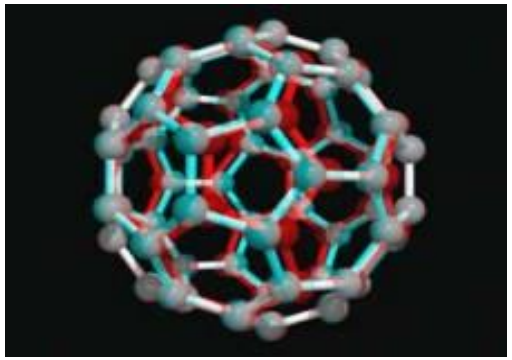
# $C_{60}$ (Fullerenes)

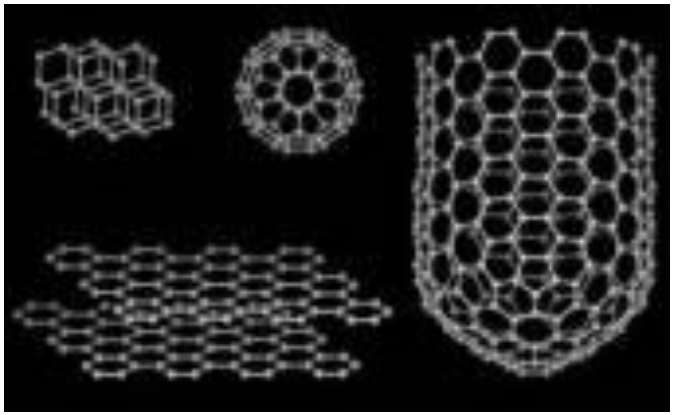
- Stable, soccer ball-like icosahedra:
  - 12 pentagonal rings embedded between 20 hexagonal rings.
- Abundant throughout the universe:
  - Candle- and wood-burning; star-burning
- Uses and applications:
  - Catalytic surfaces
  - transport of small molecules
  - lubricants
  - nanotubes.



# Fuller, R. Buckminster (1895-1983)

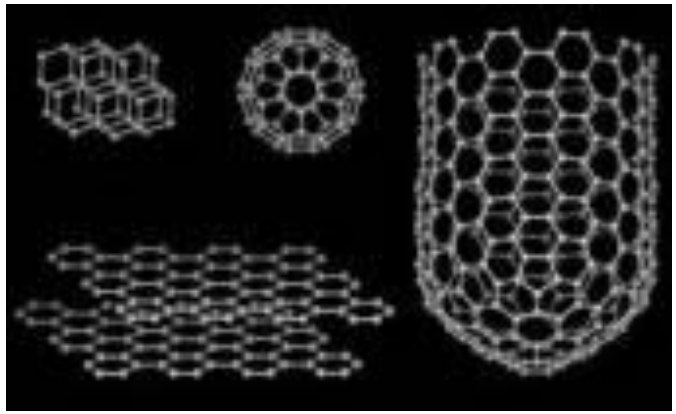
- American engineer, inventor, designer, architect, writer, educator, philosopher, and poet,
- noted for his **innovative use of technology** to deal with global problems facing humanity in the second half of the 20th century.



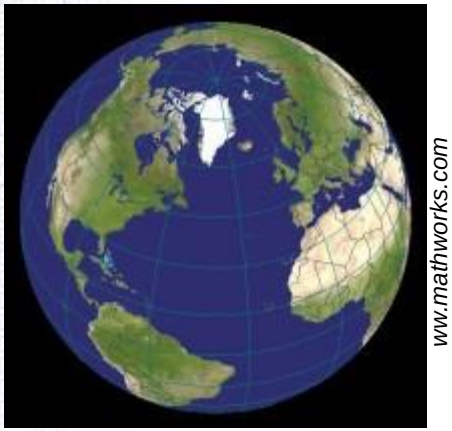


# Νανοσωλήνες

- Πρόκειται για σωληνοειδή μόρια που αποτελούνται από άτομα άνθρακα και διαθέτουν ιδιαίτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες.
- Η αντοχή τους πλησιάζει αυτή του διαμαντιού, του πιο ανθεκτικού υλικού που γνωρίζουμε.
  - Εάν τα νήματα είχαν πάχος ένα χιλιοστό, θα μπορούσαν αντέξουν βάρος 20 τόνων!
- Οι πιθανές πρακτικές τους εφαρμογές είναι πολλές και ιδιαίτερα ποικίλες: θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή
  - τεχνητών μυών,
  - υπεραγώγιμων υλικών και
  - ακόμα γρηγορότερων υπολογιστών,
  - για τη δημιουργία αποθηκευτικών μέσων για το υδρογόνο,
  - ακόμα και για βιοιατρικές εφαρμογές.



# Νανοκλίμακα (Nanoscale)



www.mathworks.com

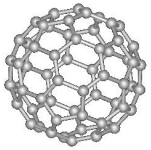
12,756 Km

**$1.27 \times 10^{7}$ m**

22 cm

**0.22 m**

Fullerenes $C_{60}$



0.7 nm

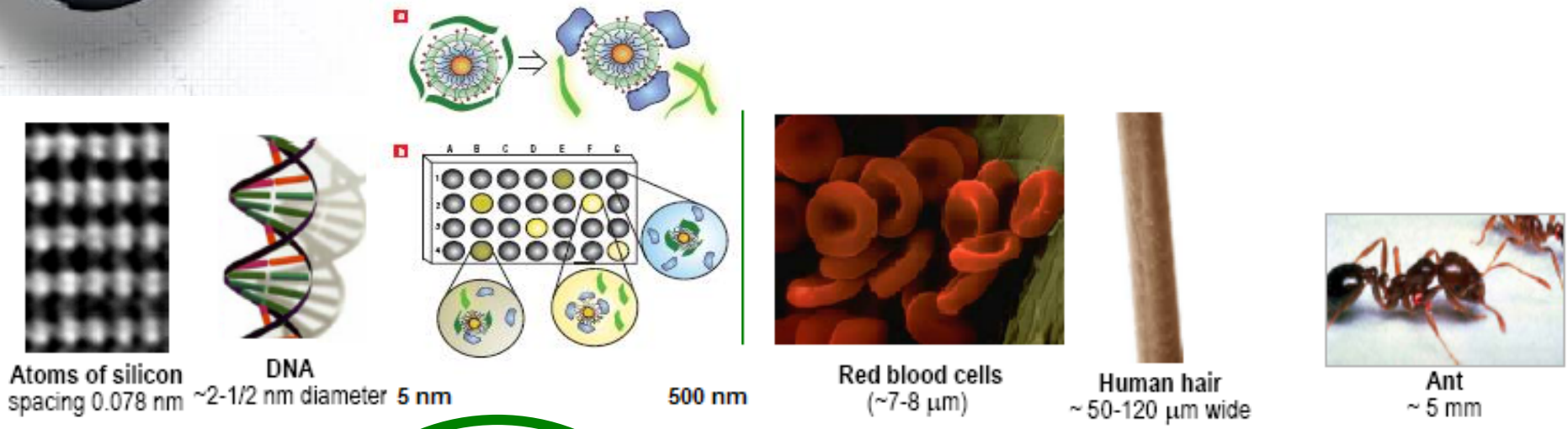
www.physics.ucr.edu

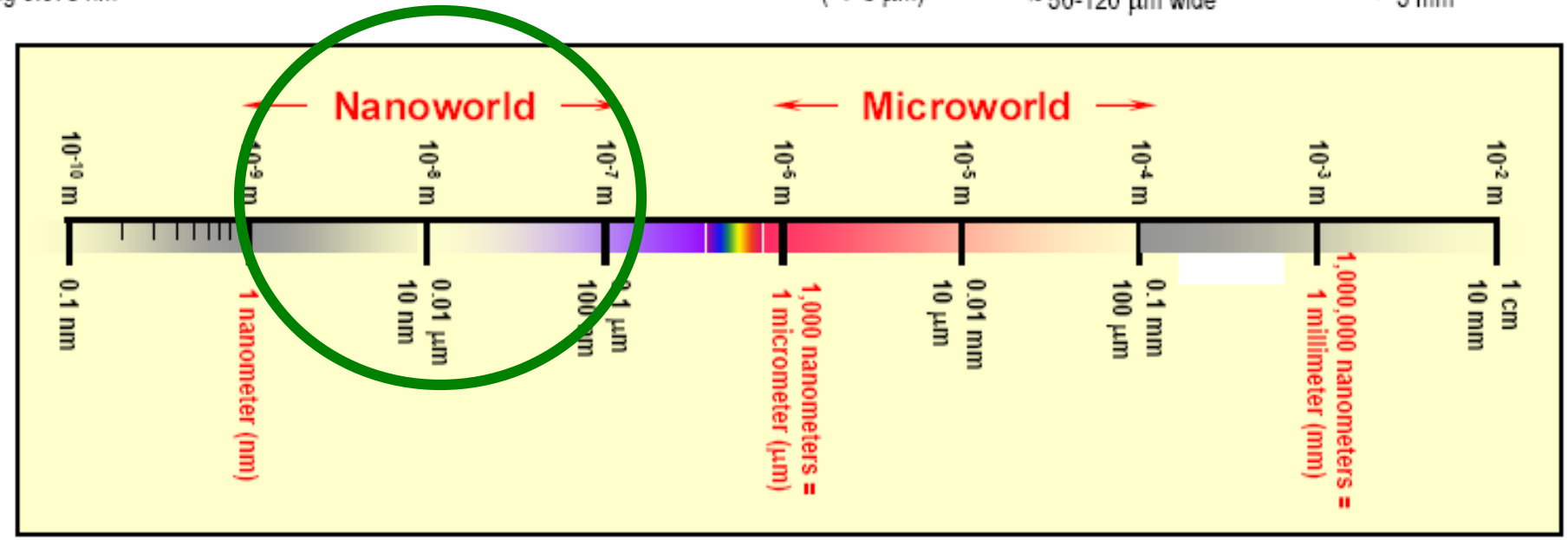
**$0.7 \times 10^{-9}$ m**

10 εκατομμύρια φορές μικρότερη

1 δισεκατομμύριο φορές μικρότερη

# Νανοκλίμακα (Nanoscale)



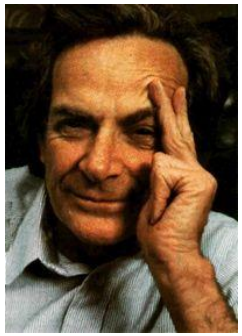

Images adapted from http://www.er.doe.gov/bes/scale_of_things.html

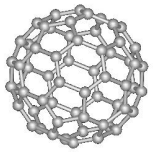
# Είναι τα νανοϋλικά νέα προϊόντα ;

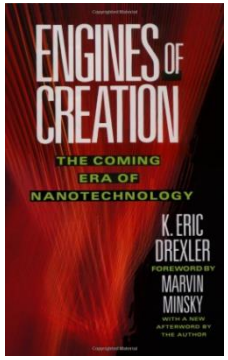
- Οι νανοτεχνολογία δεν είναι κάτι νέο
  - Οι χημικοί συνθέτουν συνεχώς πολυμερή που βασίζονται σε υπομονάδες νανοκλίμακας εδώ και πάρα πολλά χρόνια.
  - Το γάλα (ανθρώπινο γάλα και το πρωτόγαλα - colostrum) περιέχει
    - μικκύλια καζεΐνης (casein micelles, 50 - 300 nm)
    - πρωτεΐνες ορού γάλακτος (whey proteins, 4 - 6 nm)
    - Λακτόζη (lactose, 0.5 nm)
    - σφαιρίδια λίπους (fat globules, 300 nm)

# Ιστορία της Νανοτεχνολογίας

- **~ 2000** χρόνια πριν - νανοκρύσταλλοι σουλφιδίων χρησιμοποιούνται από τους Έλληνες για τη βαφή μαλλιών
- **~ 1000** χρόνια πριν – νανοσωματίδια χρυσού για να παράγουν τα διαφορετικά χρώματα βιτρώ
- **1959** – “There is plenty of room at the bottom” by R. Feynman
- **1974** – «Νανοτεχνολογία» - Ο Taniguchi χρησιμοποιεί τον όρο νανοτεχνολογία για πρώτη φορά
- **1981** – Η IBM αναπτύσσει το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (Scanning Tunneling Microscope)
- **1985** – “Buckyball” - Επιστήμονες στα Πανεπιστήμια Rice και Sussex ανακαλύπτουν τον $C_{60}$
- **1986** – “Engines of Creation” - το πρώτο βιβλίο σχετικά με τη νανοτεχνολογία από τον K. Eric Drexler.
- **1991** – Ανακάλυψη νανοσωλήνα άνθρακα από τον S. Iijima
- **1999** – “Nanomedicine” – 1ο βιβλίο Νανοϊατρικής από τον R. Freita







# There's Plenty of Room at the Bottom

Richard Feynman at the annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology (Caltech) on December 29th **1959**

*...As we go down in size, there are a number of interesting problems that arise. All things do not simply scale down in proportion. There is the problem that materials stick together by the molecular (Van der Waals) attractions. It would be like this: After you have made a part and you unscrew the nut from a bolt, it isn't going to fall down because the gravity isn't appreciable; it would even be hard to get it off the bolt. It would be like those old movies of a man with his hands full of molasses, trying to get rid of a glass of water. There will be several problems of this nature that we will have to be ready to design for...*

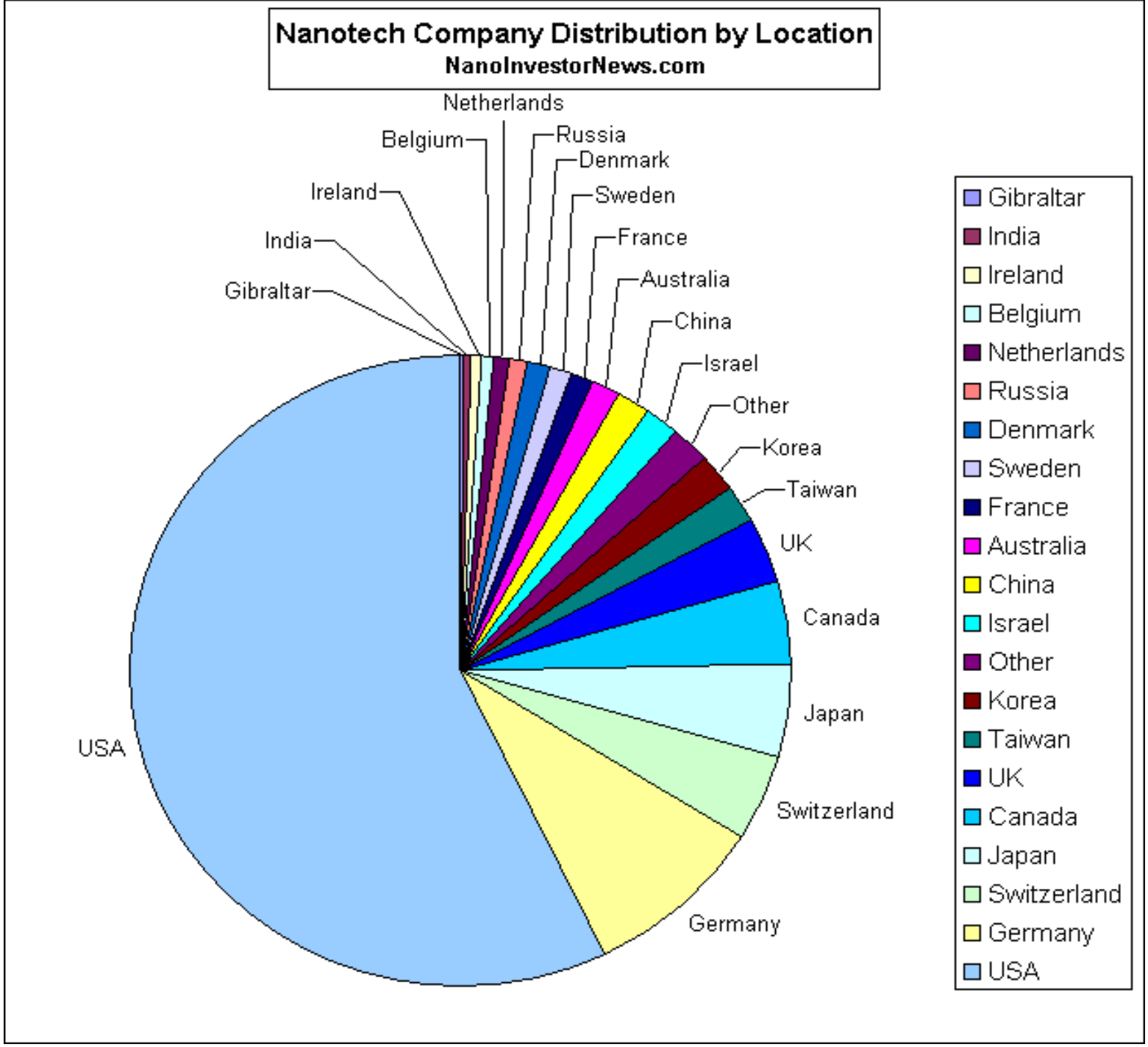
*...What are the possibilities of small but movable machines? ... Lubrication might not be necessary. Bearings could run dry; they wouldn't run hot because heat escapes from such a small device very, very rapidly.*

*...An internal combustion engine of that size is impossible. Other chemical reactions, liberating energy when cold, can be used instead...*

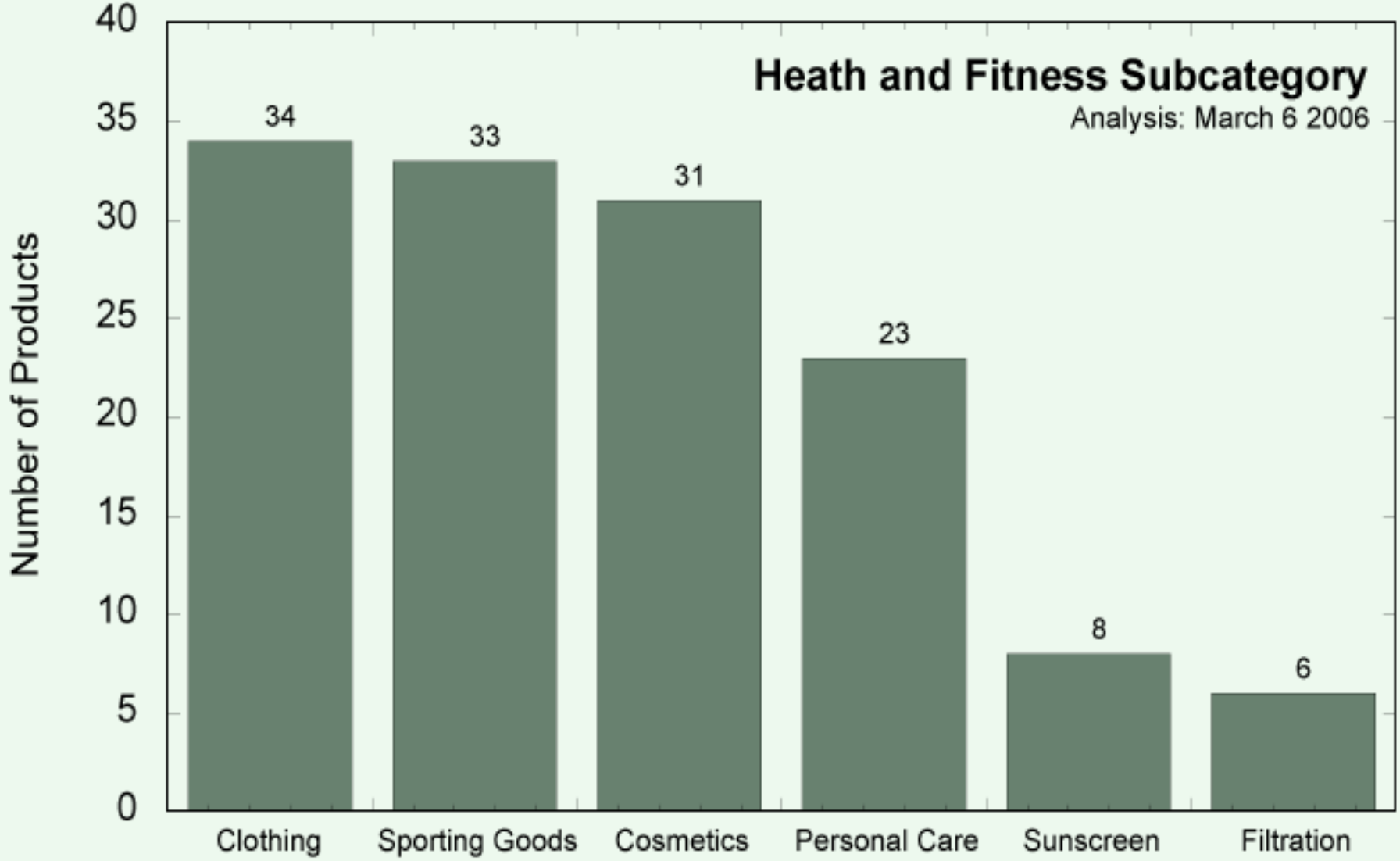
*...What would be the utility of such machines? Who knows? ...I cannot see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of things on a molecular scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of the different things we can do...*

# Τομείς βιομηχανικών εφαρμογών

- ***Χημικές***:
  - κατάλυση, μεμβράνες και προϊόντα φιλτραρίσματος, χρωστικές και επιχρίσματα, λειαντικά, λιπαντικά, σύνθετα υλικά,…
- ***Φαρμακευτικές και βιοϊατρικές***:
  - διαγνωστικά, φάρμακα, νανοχειρουργική, βιοαισθητήρες, βιοσυμβατά υλικά
- ***Τεχνολογία της πληροφορίας***:
  - λιθογραφία, συστήματα αποθήκευσης, κβαντικοί υπολογιστές,…
- ***Προηγμένες τεχνολογίες (****για τις μεταφορές και την αεροδιαστημική βιομηχανία)*:
  - αισθητήρες, οθόνες,…
- ***Παραγωγή και μετατροπή ενέργειας***:
  - κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες, φωτοβολταϊκά, εξοικονόμηση/αποθήκευση ενέργειας,…


Nanotech Company Distribution by Location
NanoInvestorNews.com
Netherlands
Belgium
Russia
Denmark
Ireland
Sweden
India
France
Gibraltar
Australia
China
Israel
Other
Korea
Taiwan
UK
Canada
Japan
USA
Switzerland
Germany
Gibraltar
India
Ireland
Belgium
Netherlands
Russia
Denmark
Sweden
France
Australia
China
Israel
Other
Korea
Taiwan
UK
Canada
Japan
Switzerland
Germany
USA

# Προϊόντα στην αγορά …




Nanotechnology Consumer Products Inventory www.nanotechproject.org/consumerproducts/

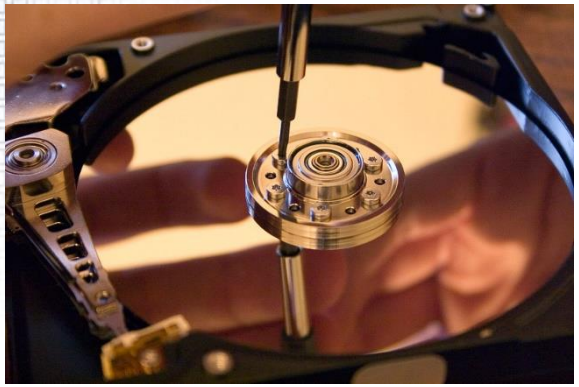
© 2006 All rights Reserved by Woodrow Wilson International Center for Scholars

# Που χρησιμεύει η νανοτεχνολογία ;

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f7/RAMAC_305_disk_.JPG

Αυτό είναι ένα το πρώτο μοντέλο σκληρού δίσκου που κυκλοφόρησε το 1956 (61 cm μήκος και αποθηκεύει 0.1 megabytes).

Υπάρχουν πολλά μικρά σωματίδια στην επικάλυψη αυτού του δίσκου. Αν κάνουμε τα σωματίδια μικρότερα τότε θα μπορέσουμε να αποθηκεύσουμε περισσότερα δεδομένα!



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/1/1d/Hard_disk_platter_reflection.jpg

Χωρητικότητα Gb's – Tb's

Χωρητικότητα 256 Gb…↑

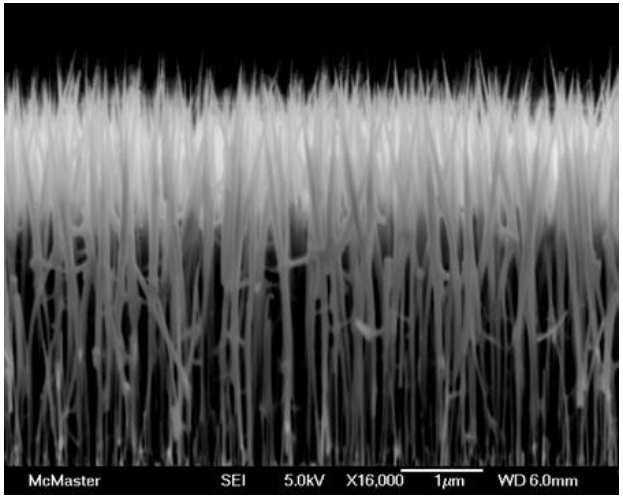
# Που χρησιμεύει η νανοτεχνολογία ;

Images from: http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Modern_3T_MRI.JPG http://en.wikipedia.org/wiki/Image:MRI_head_saggital.jpg

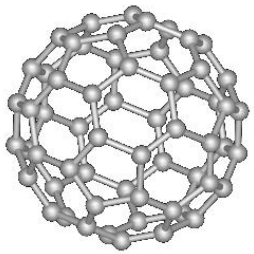
Στη μαγνητική τομογραφία παρακολουθούμε πώς τα κύτταρα μας θα ανταποκρίνονται σε ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο.

# Μοναδικές ιδιότητες των νανοϋλικών

- **Η χημική δραστικότητα** σε επίπεδο νανοκλίμακας είναι πολύ διαφορετική.
- Σημαντικά **αυξημένη επιφάνεια** ανά μονάδα μάζας π.χ. 100 $m^2/g$
- **Κβαντικές επιδράσεις** με μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρονικές, φωτονικές και μαγνητικές ιδιότητες.
- **Νέες χημικές μορφές** κοινών στοιχείων, π.χ., φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα, οξείδιο του τιτανίου, οξείδιο του ψευδαργύρου,…

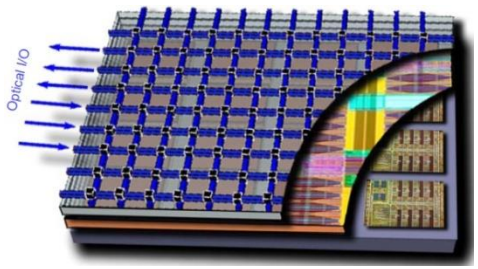



**Nanowire Solar Cell:** Τα νανοσύρματα δημιουργούν μια επιφάνεια που είναι σε θέση και απορροφά περισσότερη ηλιακή ακτινοβολία σε σχέση με μια επίπεδη επιφάνεια – *McMaster Univ., 2008*



## Nanophotonic Systems

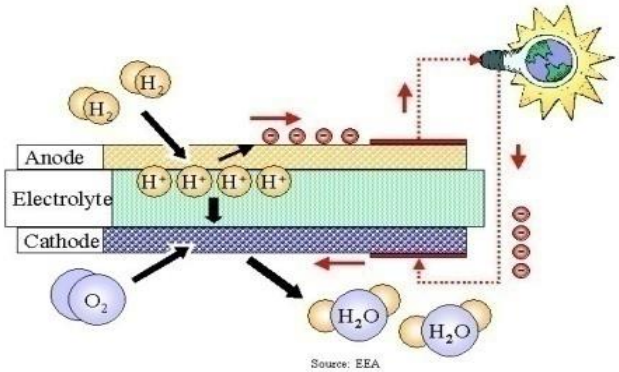
- Nanophotonic systems **work with light signals** vs. electrical signals in electronic systems
- **Enable parallel processing** that means **higher computing capability** in a smaller chip



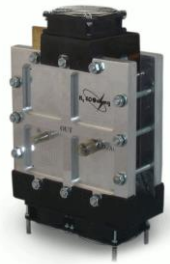

A silicon processor featuring on-chip nanophotonic network *– IBM Corp., 2008*

## Fuel Cells

- Fuel cells use **hydrogen and air** as fuels and produce water as by product
- The technology uses a **nanomaterial membrane to produce electricity**




Schematic of a fuel cell
*– Energy solution center Inc.*

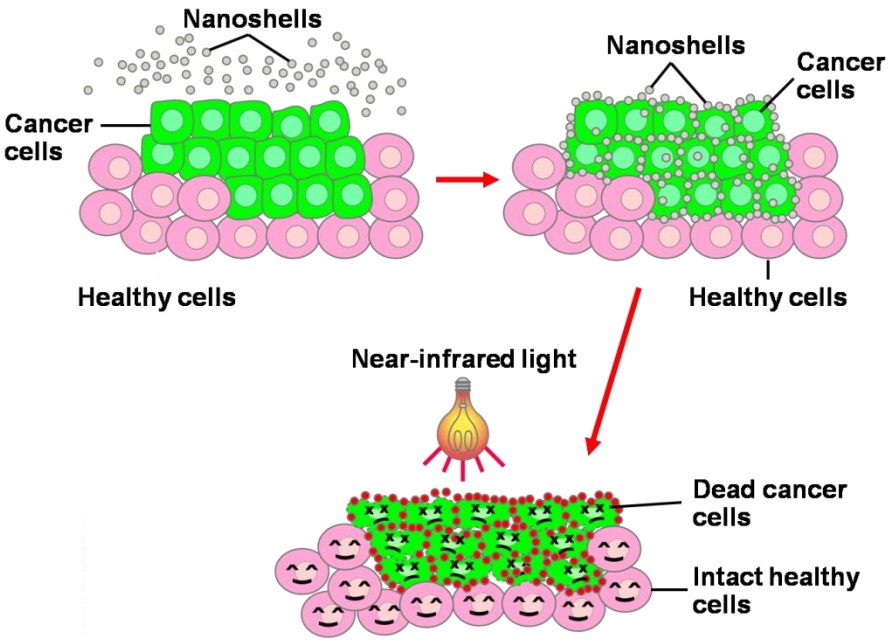


500 W fuel cell
*– H2economy.com*

# Nanotechnology in Health Care

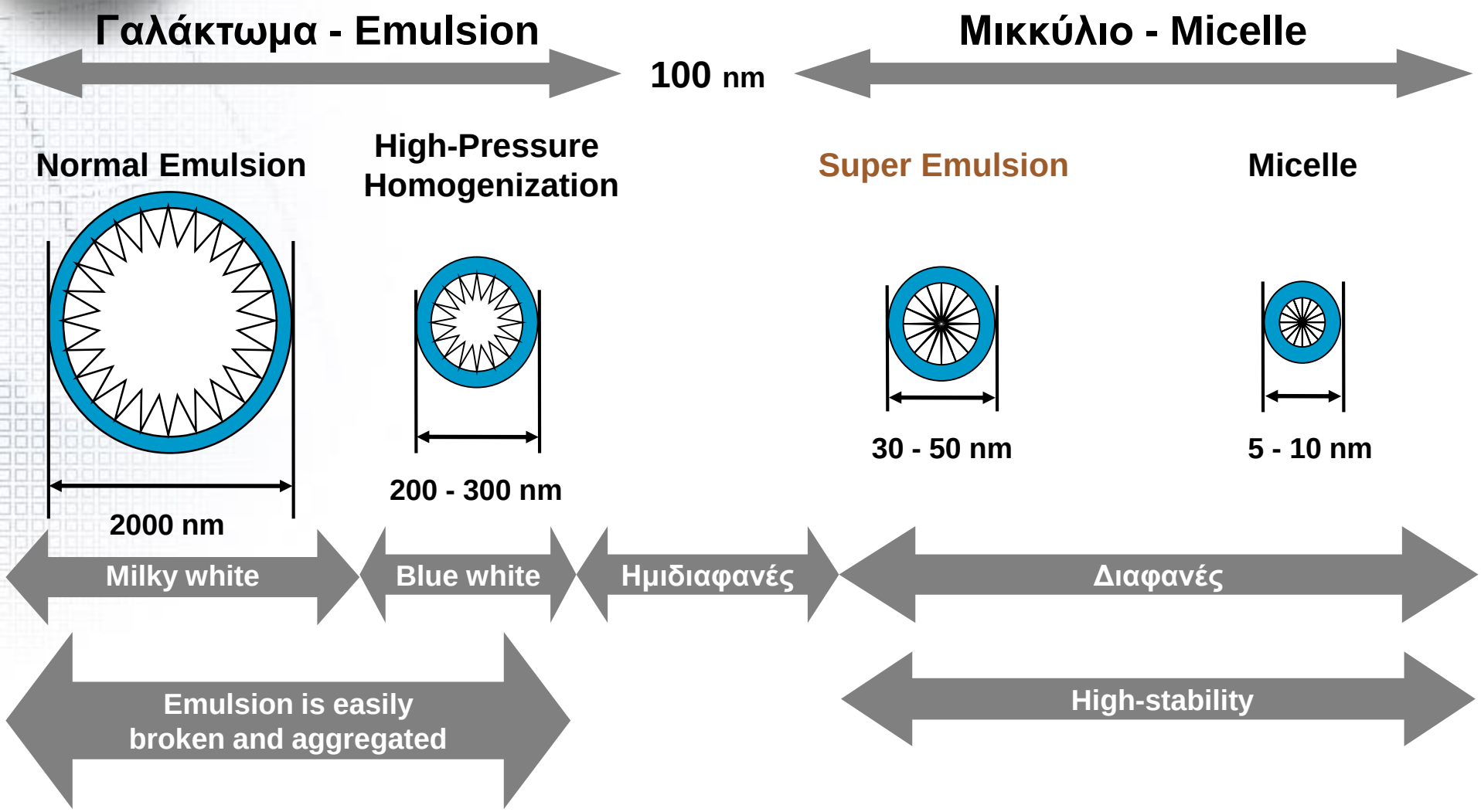
## Thermal ablation of cancer cells

- **Nanoshells** have metallic outer layer and silica core
- **Selectively attracted to cancer shells** either through a phenomena called enhanced permeation retention or due to some molecules coated on the shells
- The nanoshells are heated with an external energy source killing the cancer cells




Thermal ablation of cancer cells assisted by nanoshells coated with metallic layer and an external energy source – *National Cancer Institute*

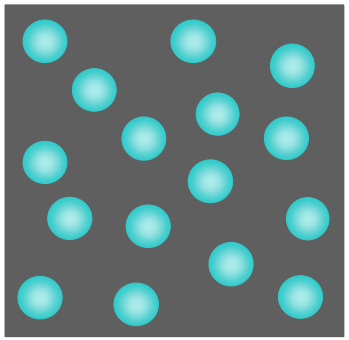
# Particle Size in the Liquid-Liquid Dispersion Model
## (a key to the Stability and Deliverability of Vitamins)



# Super Emulsion Oil-Soluble Vitamin Agent

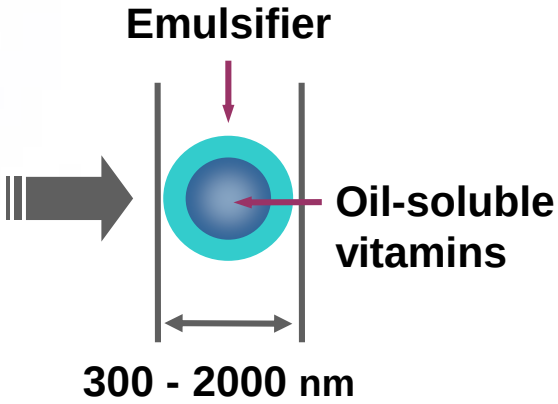
**The application of oil-soluble vitamins for water-soluble foods, O/W emulsion technology is required.** *(It creates an emulsifier barrier that maintains the uniform nano-particle size of between 30 - 50 nanometers, increases stability and delivers the vitamin in a highly bioavailable form).*

**O/W emulsion is unstable**



**Poor Stability**

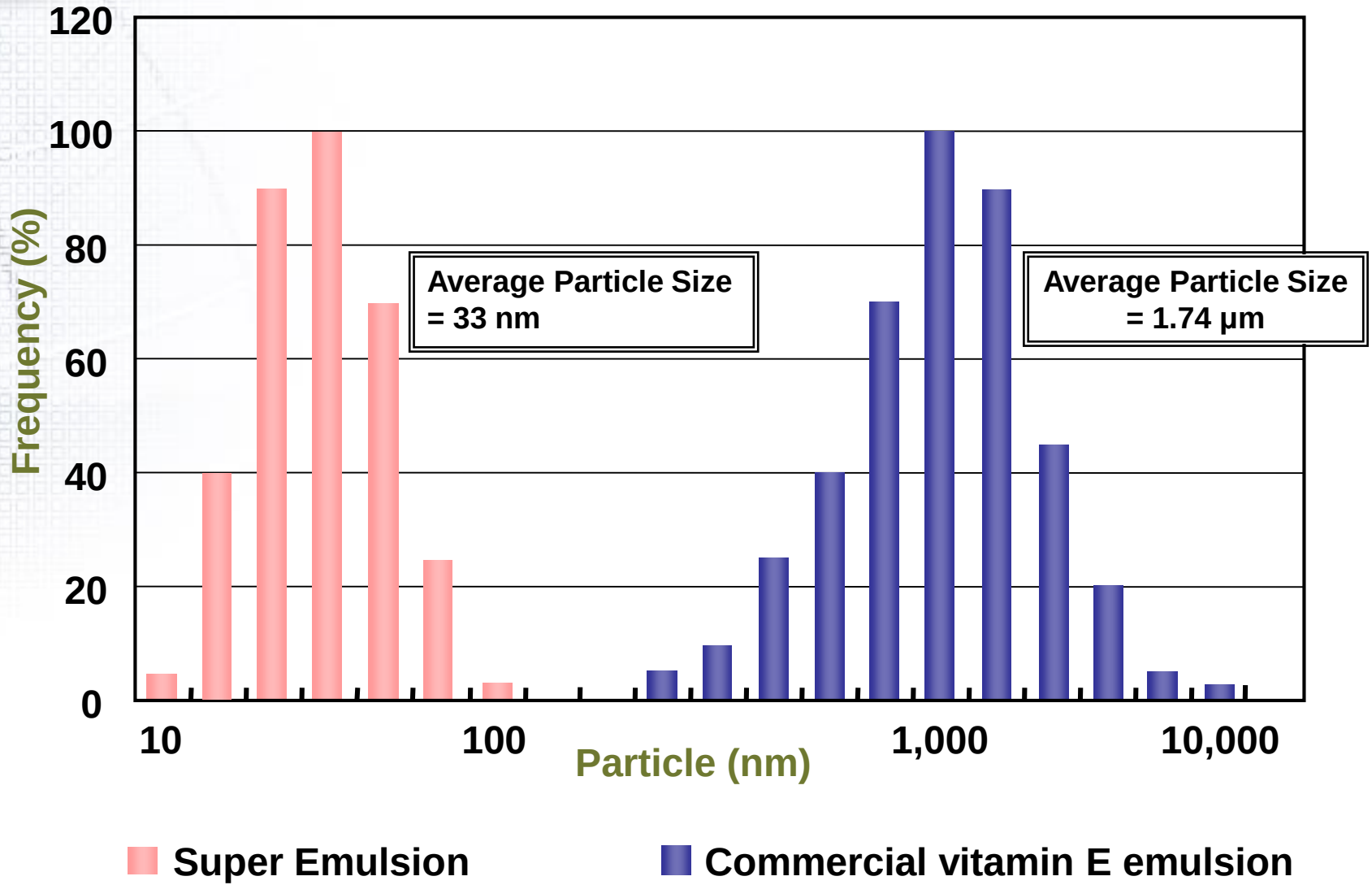
**Large Size**




**Development of Super Emulsion Technology**

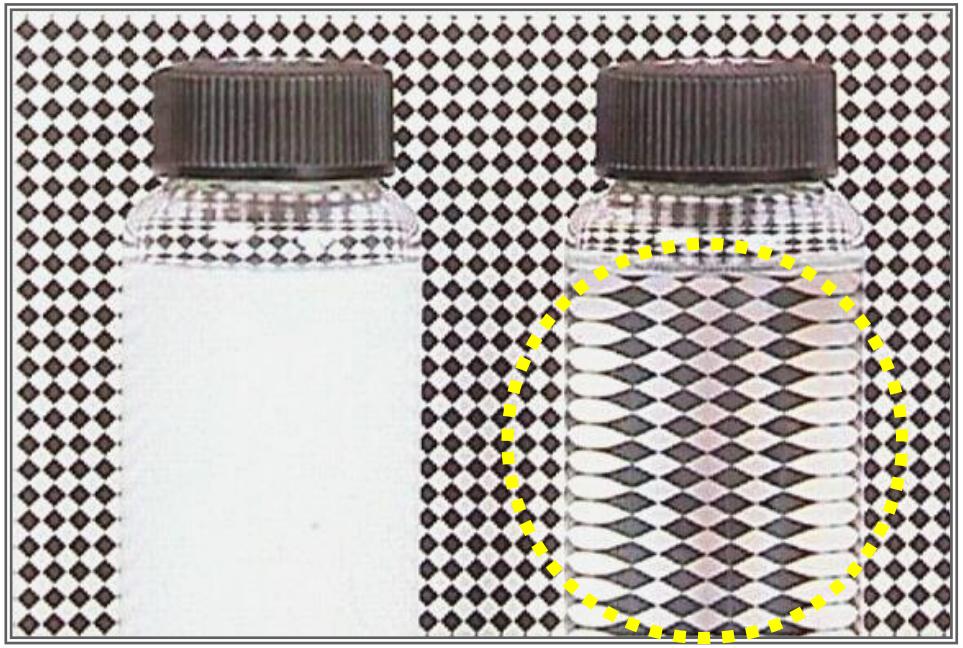
**30 - 50 nm**
**Excellent Stability**
**Uniform Small Size**

# Particle Size of Super Emulsion



# Effect of Super Emulsion

**Vitamin E drink (Vitamin E content 10 mg/100 ml)**



**Commercial Vitamin E Emulsifier** | **"Super Emulsion" Vitamin E**

**By the use of Super Emulsion Vitamin E series a transparent drink containing vitamin E can be produced.**

## The Views of the Scientific Community: New Nano-specific Toxicity Testing Paradigms are Required

- The European Commission's Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR):
  - "Experts are of the *unanimous* opinion that **the adverse effects of nanoparticles cannot be predicted (or derived) from the known toxicity of material of macroscopic size**, which obey the laws of classical physics."
- The U.K. Royal Society and Royal Academy of Engineering:
  - "Substances made using nanotechnology **should be considered *new chemicals* and undergo extra safety checks** before they hit the market to ensure they do not pose a threat to human health."
- New paradigms of toxicology testing have been proposed (Nel *et al.*, *Science* (2006); Oberdorster *et al.*, *Particle and Fibre Toxicology* (2005)).

# Νανοτεχνολογία και Τρόφιμα

## ΔΕΔΟΜΕΝΑ

- Τα νανοσωματίδια, παρουσιάζουν μεγαλύτερη διείσδυση στους πνεύμονες και διαπερνούν τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό (Blood-Brain Barrier).
- Είσοδος μέσω της εισπνοής, κατάποσης ή διείσδυσης μέσω του δέρματος.
- Μεγάλα κενά των γνώσεων μας για την ασφάλεια και τους προσδοκώμενους κινδύνους για την υγεία.
- Έλλειψη Κανονιστικών Διατάξεων που να διέπουν τον έλεγχο για την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας, και την αξιολόγηση κινδύνου.
- Τα προϊόντα αυτά κατά την άποψή πολλών επιστημόνων δεν μπορούν να υπάγονται στον Κανονισμό για τα νέα τρόφιμα, αφού το μέγεθος είναι νέου και διαφορετικού είδους.
- Η κλίμακα του μεγέθους τους είναι καθοριστική για τις πιθανές επιπτώσεις στην υγεία.

# Νανοτεχνολογία και Τρόφιμα

- **Κρίσιμα Ερωτηματικά**

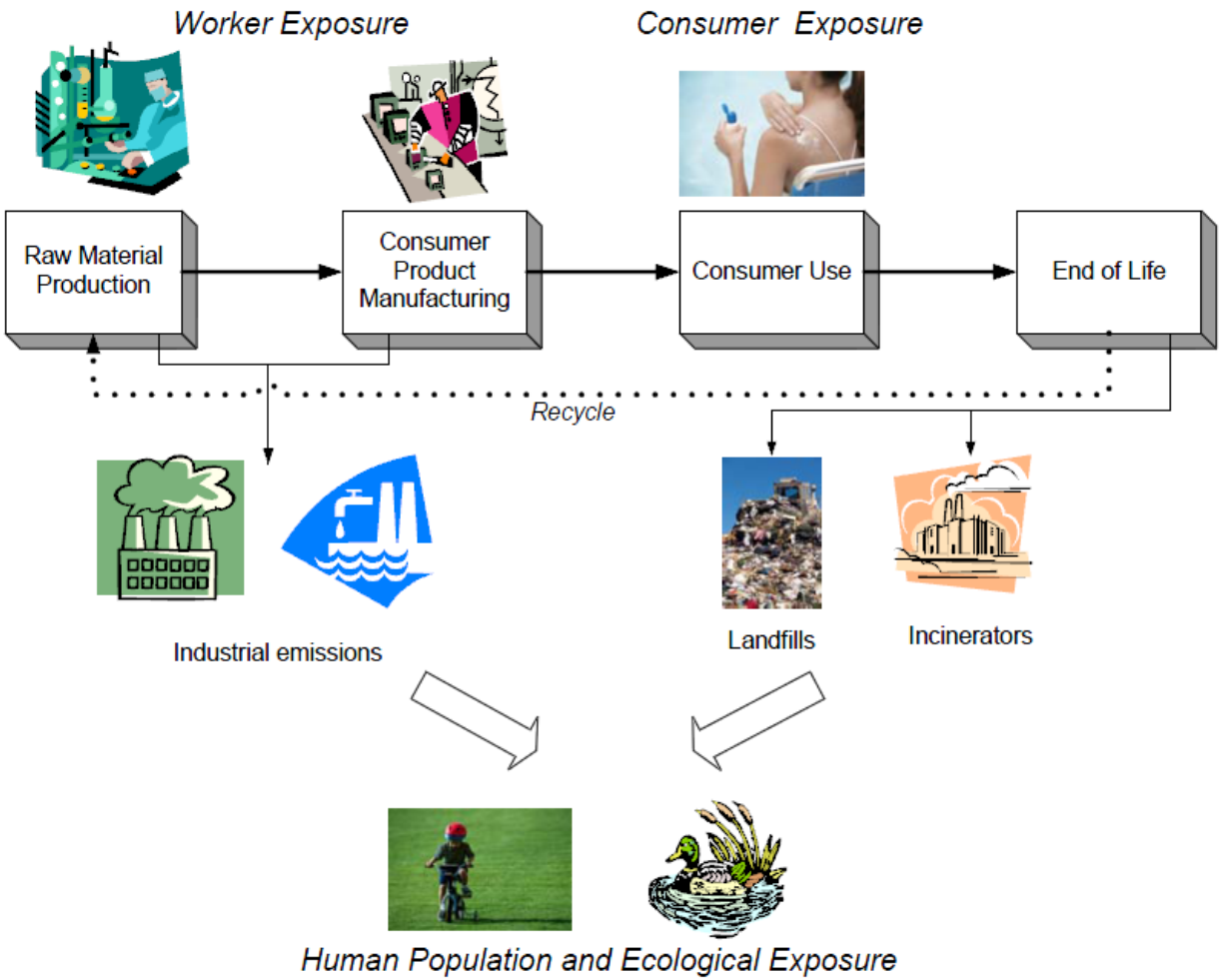
  Ενώ οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας επεκτείνονται διαρκώς στην βιομηχανία τροφίμων, είναι κρίσιμα τα πιο κάτω ερωτήματα:

- **Πώς θα αξιολογηθούν οι κίνδυνοι για την υγεία** και τη διάθεση προϊόντων νανοτεχνολογίας στην αγορά, **ενόψει της έλλειψης μεθόδων αξιολόγησης κινδύνου**;
- Πότε θα δημιουργηθεί το **νομικό πλαίσιο** που λείπει για τα τρόφιμα - προϊόντα νανοτεχνολογίας;
- **Θα ταχθεί η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υπέρ ενός μορατόριουμ** όσο δεν έχουν αρθεί οι κίνδυνοι για την υγεία και δεν έχει δημιουργηθεί το νομικό πλαίσιο που λείπει;

# Ασφάλεια εφαρμογών νανοτεχνολογίας…

- Άμεση επαφή
  - χορήγηση φαρμάκων
  - ιατρική απεικόνιση
  - βιοϋλικά
  - πρόσθετα τροφίμων
  - αντηλιακά
  - καλλυντικά

- Έμμεση επαφή
  - Συσκευασίες τροφίμων




Exposure of human and the environment to nanomaterials at different stages of product life cycle – *US environmental protection agency, 2007 (epa.gov)*

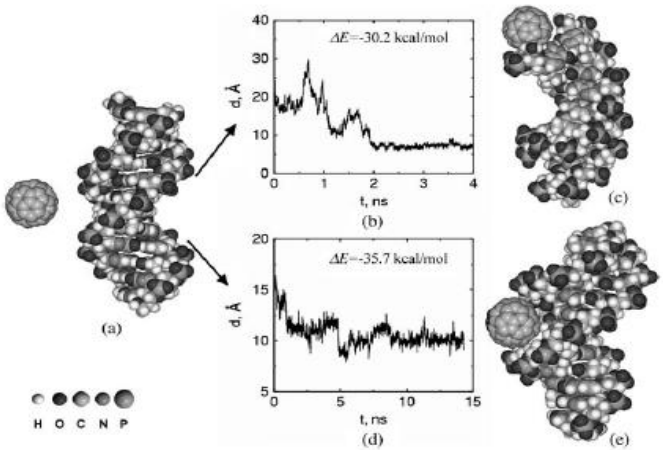
# Κίνδυνοι για την υγεία

- **<u>Αυξημένη τοξικότητα</u>** : ορισμένα νανοσωματίδια φαίνεται να προκαλούν (σε εργαστηριακές μελέτες) :
  - μετάλλαξη του DNA,
  - δομικές βλάβες στα μιτοχόνδρια
  - ακόμη και κυτταρικό θάνατο.
- Νανοσωματίδια $TiO_2$ και ZnO (σε καλλυντικά, αντηλιακά,…) παράγουν ελεύθερες ρίζες και προκαλούν βλάβες στο DNA
- Φουλερένια του άνθρακα ($C_{60}$):
  - ανεπιθύμητες επιπτώσεις στα υδρόβια είδη
  - χαμηλά επίπεδα $C_{60}$ έχει βρεθεί ότι προκαλούν βλάβες σε ανθρώπινα ηπατικά κύτταρα

# Size-related interactions…

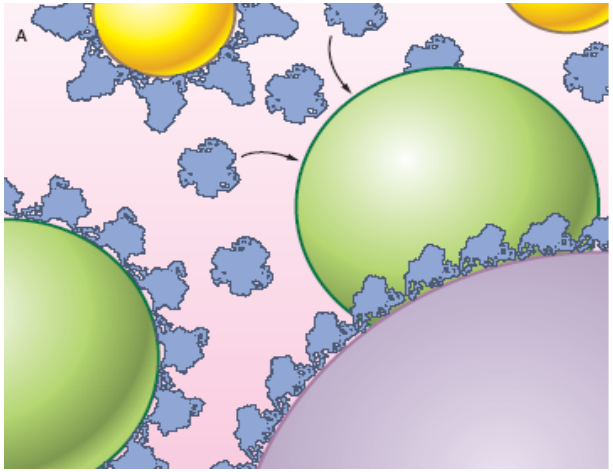
- Buckyballs reconfiguring DNA?

Zhao et al (2005) Biophys J




- Surface binding may bend proteins

Lynch et al (2006) Science STKE March 21



*Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 6954–6958

# Oxidation Reactions Mediated by Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution

LEI REN[†] AND WENWAN ZHONG[*,†,‡]

*Environmental Toxicology Graduate Program and Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92521*

*Received May 28, 2010. Revised manuscript received July 28, 2010. Accepted August 5, 2010.*

How single-walled carbon nanotubes (SWCNT) function in redox reactions may be related to their behaviors in the induction of oxidative stress. Herein, oxidation of several biologically relevant reducing agents in the presence of SWCNT was studied in aqueous solutions. The selected reductants included a common indicator for intracellular reactive oxygen species (ROS) (2,7-dichlorodihydrofluorescein), small antioxidants (vitamin C, Trolox, and cysteine), and a high-molecular-weight ROS scavenger (bovine serum albumin). The unmodified or carboxylated SWCNT acted as both the oxidants and the catalysts in reactions. Moreover, they accelerated the oxidation reactions mediated by horseradish peroxidase, a representative member of the enzyme family actively involved in balancing oxidative stress. These diverse roles in redox reactions may serve the chemistry basis for SWCNT to induce oxidative stress in biological systems as potential environmental pollutants.

reports detected the presence of free radicals in SWCNT suspension. (*29–31*) Previously our group discovered that species with similar oxidation potentials as the peroxyl radicals may be produced in SWCNT solutions, because the SWCNT solution could oxidize ROS indicators for peroxyl radicals and the oxidations could only be quenched by peroxyl radical inhibitors. (*32*) The oxidation was positively related to the surface adsorption of oxygen, which may form 1,4-endoperoxide or 1,2-dioxetane via the addition of $O_2$ across a $C_6$-hexagon or to one C=C bond. (*33*) Moreover, it has been revealed that SWCNT in aqueous solutions could be oxidized or reduced by strong oxidants and reductants. (*34–38*) Hence, we continued to investigate how SWCNT were involved in the oxidation of ROS indicators and common antioxidants like vitamin C, Trolox, and free thiol-containing components. In addition, we explored the impact of SWCNT on oxidations mediated by horseradish peroxidase (HRP), a representative member of the enzyme family actively involved

Επάγουν οξειδωτικό στρες σε βιολογικά συστήματα

## Experi[illegible]ion

**Che[illegible]d Reagents.** The present study focused on the u[illegible]ed and carboxylic acid-functionalized SWCNT ([illegible]NT-COOH). Both were obtained from Sigma and used [illegible] purchased. Information about the physical dimensions, functionalization, surface area, and metal impurity of SWCNT can be found in the Supporting Information, Table S1. HRP, ascorbic acid, bovine serum albumin (BSA), and 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox) were purchased from Sigma (St. Louis, MO). Cysteine, 2,7-

# In-vitro tests of skin cells

- Carbon Nanotubes (CNT's) cause oxidative stress in cultured keratinocytes
  - Shvedova et al., 2003,
  - Manna et al., 2005;
  - Monteiro-Riviere et al., 2005
- Anatase nanoscale titanium dioxide more cytotoxic than rutile
  - Sayes, et al., 2006

# Tattoo inks in general usage contain nanoparticles

T. Høgsberg, K. Loeschner,* D. Löf† and J. Serup

Department of Dermatology, Copenhagen University Hospital, Bispebjerg, Bispebjerg Bakke 23, 2400 Copenhagen NV, Denmark
*Division of Food Chemistry, National Food Institute, Technical University of Denmark, Mørkhøj Bygade 19, 2860 Søborg, Denmark
†R&D, Dyrup A/S, Gladsaxevej 300, 2860 Søborg, Denmark

Η συντριπτική πλειοψηφία των εξετασθέντων μελανιών τατουάζ περιείχε σημαντικά ποσοστά νανοσωματιδίων

## Summary

ur knowledge tattooing has never been thought of as a method of nanoparticles (NPs) into the human body by the intradermal route, it has never been a topic of research in nanotoxicology. The content of NPs inks is unknown.

*Objectives* To cla particle sizes in tattoo inks in general usage.

*Methods* The particle si measured by laser diffraction, electron microscopy and X-ray diffraction.

*Results* The size of the pigments co be divided into three main classes. The black pigments were the smallest, the wh pigments the largest and the coloured pigments had a size in between the two. The vast majority of the tested tattoo inks contained significant amounts of NPs except for the white pigments. The black pigments were almost pure NPs, i.e. particles with at least one dimension < 100 nm.

*Conclusions* The finding of NPs in tattoo inks in general usage is new and may contribute to the understanding of tattoo ink kinetics. How the body responds to NP tattoo pigments should be examined further.

E-mail: trinehoegsberg@yahoo.dk

**Accepted for publication**
29 July 2011

**Funding sources**
None.

**Conflicts of interest**
None declared.

DOI 10.1111/j.1365-2133.2011.10561.x

# Risk Assessment of Engineered Nanomaterials

- Helland et al, EST 42:640 (2008)
  - 40 German and Swiss companies working with NMs
  - **65% do not perform any risk assessment** of their NMs
  - **45% no toxicity tests**

- Participation in the UK's voluntary program is minimal (DEFRA 2006)

- U.S. voluntary system — as of May 2008
  - DuPont and Office ZPI, while 10 other companies have committed to reporting.

# Nanomaterials in Consumer Products:
## The Personal Care Industry Leading the Way

- **L'Oreal**, the world's largest cosmetics company, is devoting about $600 million dollars, of its $17 billion dollar revenues, to Nano patents, and has patented the use of dozens of "nanosome particles" 800 times smaller than a human hair as delivery systems for nutrients.
  - With 192 patents in Nanotechnology, L'Oreal now ranks No. 6 among Nano patents in the United States.
  - L'Oreal is focusing its research efforts and expertise on engineering ultra-tiny particles that can act on skin and hair in ways that naturally occurring molecules cannot.
    - Nano products introduced by L'Oreal include
      - *Revitalift* (described by L'Oreal as containing Nanosomes" of Pro-Retinal A),
      - *Vichy Reti C, Biotherm Age Fitness Nuit,* and
      - *Revitalift Double Lifting* (which delivers vitamin C into skin).
      - L'Oreal intends to introduce cosmetics containing Nanoparticles engineered to produce more vivid colors, including metallic's and iridescent shades.

BIONOVA
NANO SKIN TECH

(Photo by David Hawxhurst-Woodrow Wilson International Center for Scholars)

# Nanotechnology & Sunscreens

## a consumer guide for avoiding nano-sunscreens

August 2007

## (RED) PRODUCTS CONTAIN MANUFACTURED NANOPARTICLES

| BRAND | MANUFACTURER | NANO CONTENT CLAIM |
|---|---|---|
| Daily Sun Defense SPF 20 | SkinCeuticals® | Others claim nano content |
| Spectra3 SPF 50 | Coppertone® | Others claim nano content |
| SPF 20 Sunscreen Powder | Innovative® Skincare | Others claim nano content |
| Sport UV Defense SPF 45 | SkinCeuticals® | Others claim nano content |
| Sunscreen Plus Clear Zinc SPF30+ | Cancer Council Australia | Manufacturers claim nano content |
| SunSense™ SPF 30+ Sunscreen | NuCelle® Inc. | Manufacturers claim nano content |
| TiO2 Automotive Sunscreen* | Nano Chemical Systems Holdings, Inc. | Manufacturers claim nano content |

## (YELLOW) PRODUCTS MAY CONTAIN MANUFACTURED NANOPARTICLES - RETAILER WILL NOT PROVIDE INFORMATION

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Lancome | Nivea | Peter Thomas Roth | Rodan and Fields | Tanning Research Laboratories |
| L'Oreal | No-Ad | Philosophy | RoC | Ti-Silc |
| Lubriderm | Obagi | Physical Formula | Sea & Ski | TOPIX |
| Maybelline | Ocean Potion | Prescriptives | Shen Min | Total Skin Care |
| Md formulations | Olay | PreSun Ultra | Shiseido | Ultima II |
| Murad | Osmotics | Rachel Perry | Solar Sense | Unilever |
| National Allergy Supply | Palmer's | Ramy | Solbar PF | UV Natural |
| Nature's Gate | Panama Jack | Reviva | Somme | Walgreens |
| NeoStrata | Paula Dorf | Revlon | South Beach Sun | Zhen |
| Neutrogena | PCA | Rite Aid | Suave | Zia Natural |

## (RED) PRODUCTS CONTAIN MANUFACTURED NANOPARTICLES

| PRODUCT | MANUFACTURER | NANO CONTENT CLAIM |
|---|---|---|
| Applied Therapeutics™ | Applied Therapeutics™ | Others claim nano content |
| Bebe/Enfant High Protection SPF 50 | Mustela | Others claim nano content |
| Blue Lizard® BABY | Crown Laboratories, Inc. | Manufacturers claim nano content |
| Blue Lizard® Regular | Crown Laboratories, Inc. | Others claim nano content |
| Blue Lizard® Sensitive | Crown Laboratories, Inc. | Manufacturers claim nano content |
| Chemical-Free Sunscreen SPF 15 | Burt's Bees® Inc. | Manufacturers claim nano content |
| Cotz SPF 58 | Fallene | Others claim nano content |

**http://www.foe.org/projects/food-and-technology/nanotechnology**

# New report: Tiny ingredients, big risks

*Posted May. 21, 2014 / Posted by: EA Dyson*

## New report finds tenfold increase in unlabeled foods containing nanomaterials, amid growing safety concerns

**WASHINGTON, D.C.**— A new report (http://libcloud.s3.amazonaws.com/93/1d/9/4694/1/TinyIngredients_BigRisks.pdf) by Friends of the Earth, "**Tiny Ingredients, Big Risks**," documents a tenfold increase in unregulated, unlabeled "nanofood" products on the American market since 2008. The products containing unlabeled nano-ingredients range from **Kraft American Singles** to **Hershey's** chocolate. They are made by major companies including **Kraft (KRFT)**, **General Mills (GIS)**, **Hershey (HSY)**, **Nestle (NSRGY)**, **Mars, Coca-Cola (KO)**, **Unilever (UL)**, **Smucker's (SJM)** and **Albertsons**. But due to a lack of labeling and disclosure, a far greater number of food products with undisclosed nanomaterials are likely currently on the market.

"Major food companies have rapidly introduced nanomaterials into our food with no labels and scant evidence of their safety, within a regulatory vacuum," said report author Ian Illuminato, health and environment campaigner with Friends of the Earth. "Unfortunately, despite a growing body of science calling their safety into question, our government has made little progress in protecting the public, workers and the environment from the big risks posed by these tiny ingredients."

Nanotechnology involves the manipulation of materials and the creation of structures and systems at the scale of atoms and molecules, the nanoscale. These nanomaterials differ significantly from larger particles of the same chemical composition, and new studies are adding to a growing body of evidence indicating they may be more toxic to humans and the environment.

**Table 3: Commercially available nanofoods** http://www.foe.org/projects/food-and-technology/nanotechnology

| PRODUCT NAME | MANUFACTURER | NANO CONTENT |
|---|---|---|
| Best Foods Mayonnaise | Unilever | Titanium dioxide |
| Betty Croker Mashed Potatoes | General Mills | Titanium dioxide |
| Betty Croker Whipped Cream Frosting | General Mills | Titanium dioxide |
| Blue Diamond Almond Beverage | Blue Diamond | Titanium dioxide |
| Breathsavers Mints | Hershey's | Titanium dioxide |
| Cadbury Milk Chocolate Bar | Hershey's | Titanium dioxide |
| Canola Active Oil | Shemen Industries | Nano-sized self assembled structured liquids = micelles |
| Carnation Breakfast | Nestle | Titanium dioxide |
| Daisy Low Fat Cottage Cheese | Daisy | Titanium dioxide |
| Dannon Greek Plain Yogurt | Dannon | Titanium dioxide |
| Dentyne Fire Spicy Cinnamon | Mondelēz International | Titanium dioxide |
| Dentyne Ice Peppermint Gum | Mondelēz International | Titanium dioxide |
| Dickinson's Coconut Curd | Dickinson's | Titanium dioxide |
| Eclipse Spearmint Gum | Wrigley | Titanium dioxide |
| Fancy Flake Coconut | Spartan | Titanium dioxide |
| Fiber One Cereal | General Mills | Titanium dioxide |
| General Mills Trix Cereal | General Mills | Titanium dioxide |
| Good and Plenty Candy | Hershey's | Titanium dioxide |
| Hershey's Bliss Dark Chocolate | Hershey's | Titanium dioxide |
| Hershey's Bliss White Chocolate | Hershey's | Titanium dioxide |
| Hershey's Chocolate Syrup | Hershey's | Titanium dioxide |

# Ασφάλεια εφαρμογών νανοτεχνολογίας…

- Όπως με κάθε νέα τεχνολογία, μαζί με επιδιωκόμενα, κατά πάσα πιθανότητα θα υπάρξουν και απρόβλεπτες δυσμενείς επιπτώσεις.
- Υπάρχουν κενά σχετικά με τα διατροφική ασφάλεια και τις συνέπειες της εισαγωγής νανοϋλικών σε τρόφιμα και υλικά συσκευασίας τροφίμων.
  - Πώς αλλάζουν οι ιδιότητες των νανοϋλικών όταν εισάγονται σε διαφορετικούς τύπους τροφίμων ή όταν διαρρέουν από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα;
  - Τι συμβαίνει όταν τα νανοϋλικά αλληλοεπιδρούν με βιολογικά συστήματα, όπως το ανθρώπινο γαστρεντερικό σύστημα;