

เอกสารประกอบการบรรยาย

วิชา คม331 เคมีอินทรีย์ 1

โครงสร้างผลึก (Crystal Structure)

- ☐ นิยามของผลึกและระบบผลึก
- ☐ แลตทิซและหน่วยเซลล์
- ☐ การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึกของแข็ง
- ☐ โครงสร้างผลึกที่สำคัญ

อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

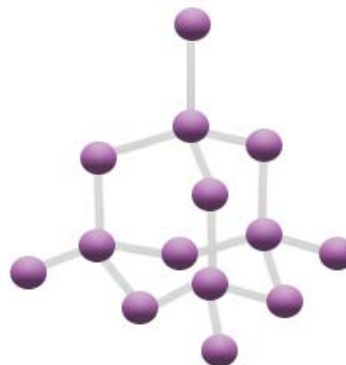
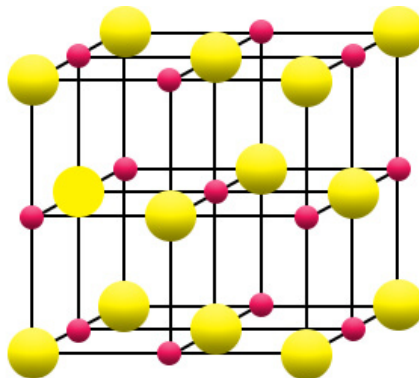
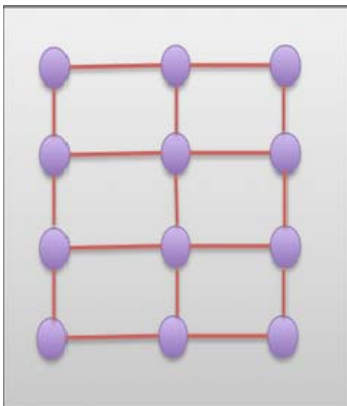
นิยามของผลึกและระบบผลึก

ของแข็ง (solids)

ของแข็งผลึก

(crystalline solids)

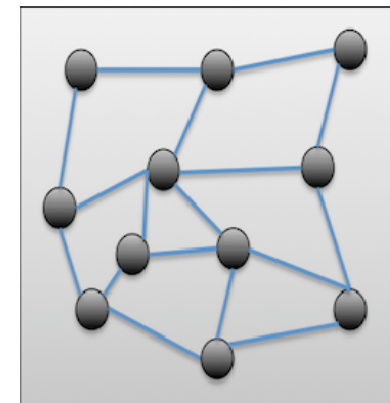
- มีตำแหน่งที่อยู่ของอะตอมหรือโมเลกุลหรือไอออนที่แน่นอน
- มีความเป็นระเบียบในระยะไกล (long range order)



ของแข็งอสัณฐาน

(amorphous solids)

- ไม่มีการวางตัวอะตอมหรือโมเลกุลหรือไอออนที่แน่นอน
- ขาดความเป็นระเบียบในระยะไกล (no long-range order < 1–10 nm)



แลตทิซและหน่วยเซลล์



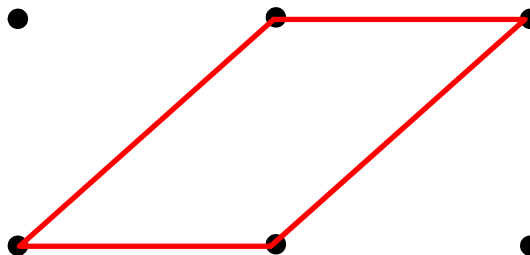
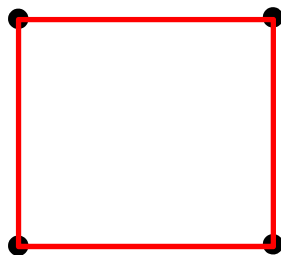
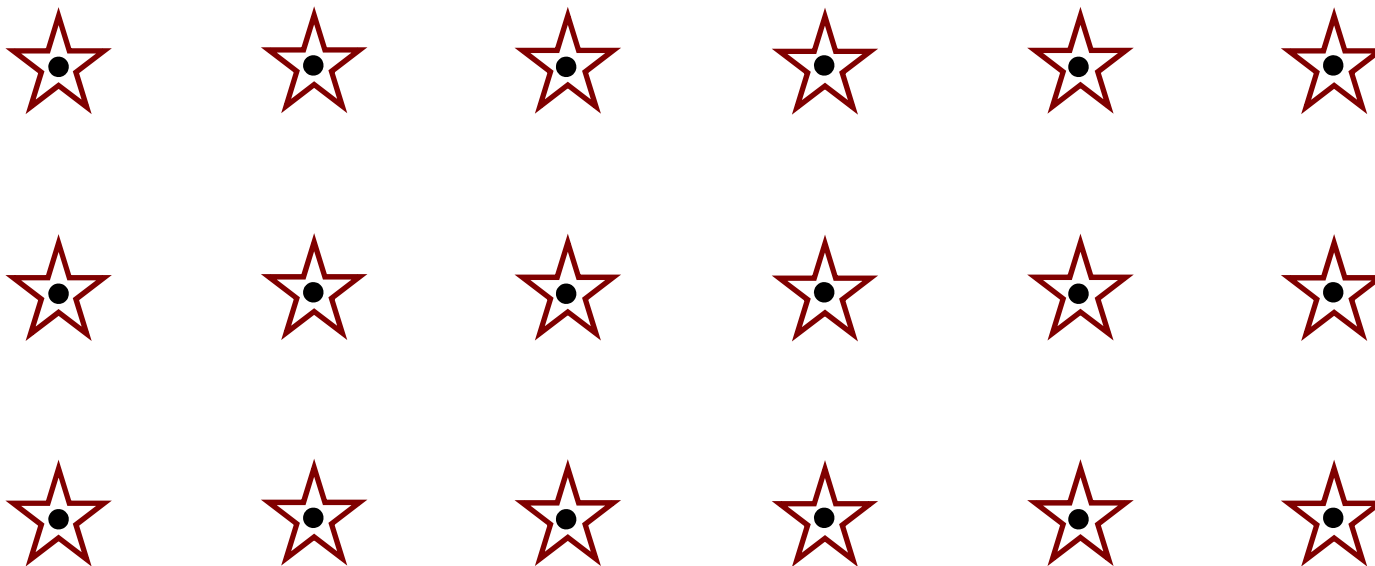
แบบที่ 1

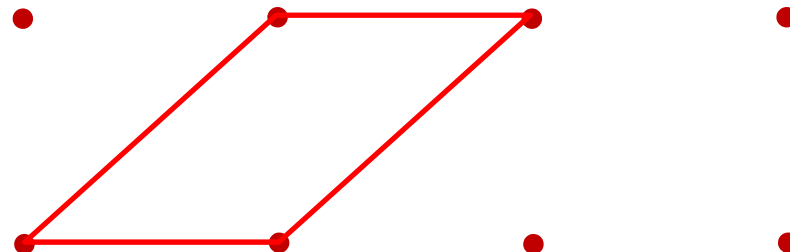
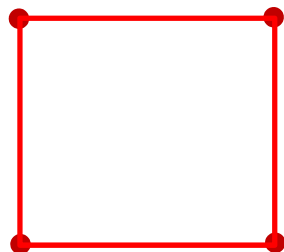
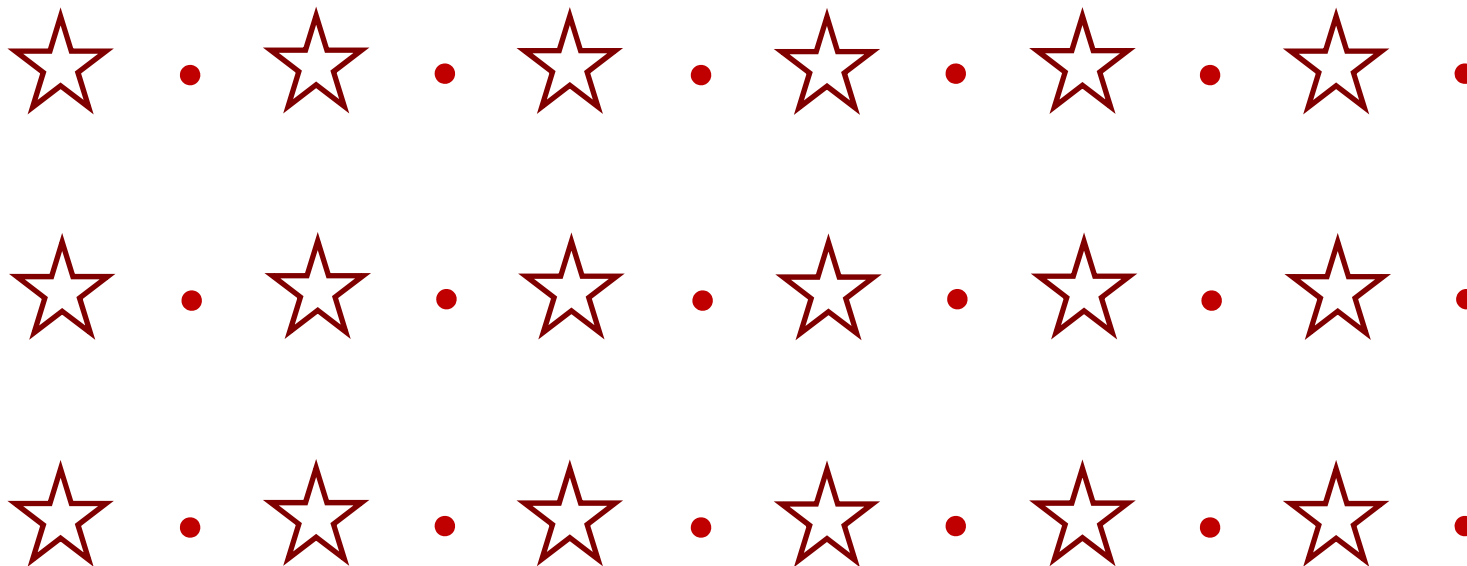


แบบที่ 2

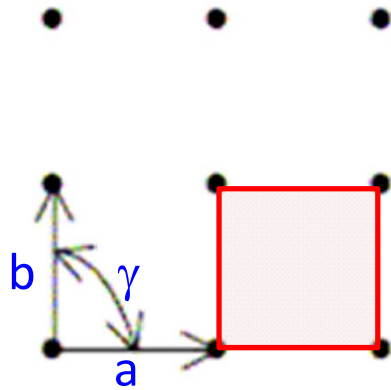


- ❖ จุดแลตทิซ (Lattice point) จุดที่เป็นตัวแทนของโครงสร้างผลึก โดยอาจเป็นอะตอม โมเลกุล ไอออน หรือกลุ่มของโมเลกุล
- ❖ แลตทิซ (Lattice): การจัดเรียงตัวของวัตถุอย่างเป็นระเบียบ โดยมีสิ่งแวดล้อมรวมถึงที่ว่างรอบๆ วัตถุที่เหมือนกันทุกประการ
- ❖ หน่วยเซลล์ (Unit cell) : หน่วยพื้นฐานที่ซ้ำๆ กันของผลึก



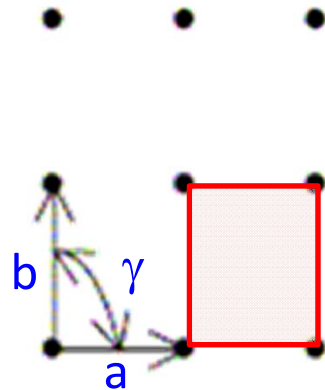


หน่วยเซลล์ในสองมิติ



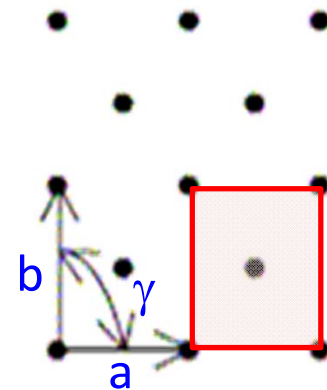
(1) Square

$$a=b; \gamma=90^\circ$$



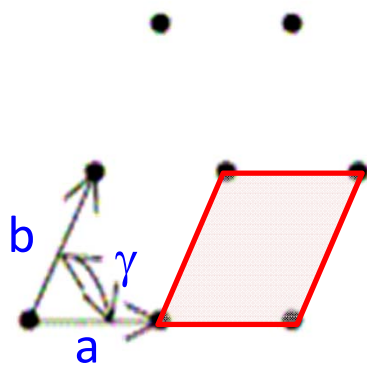
(2) Rectangular

$$a \neq b; \gamma=90^\circ$$



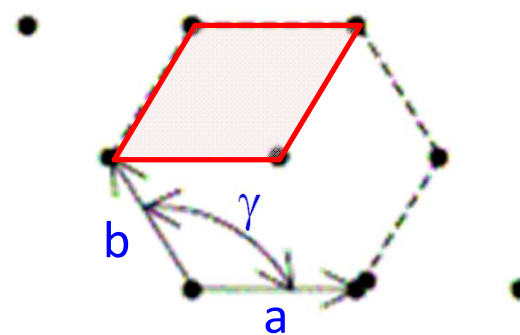
(3) Centered-rectangular

$$a \neq b; \gamma=90^\circ$$



(4) Oblique

$$a \neq b; \gamma \neq 90^\circ$$

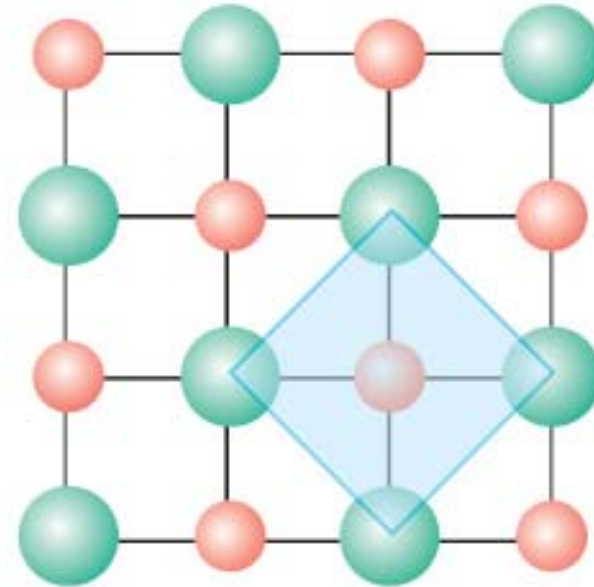
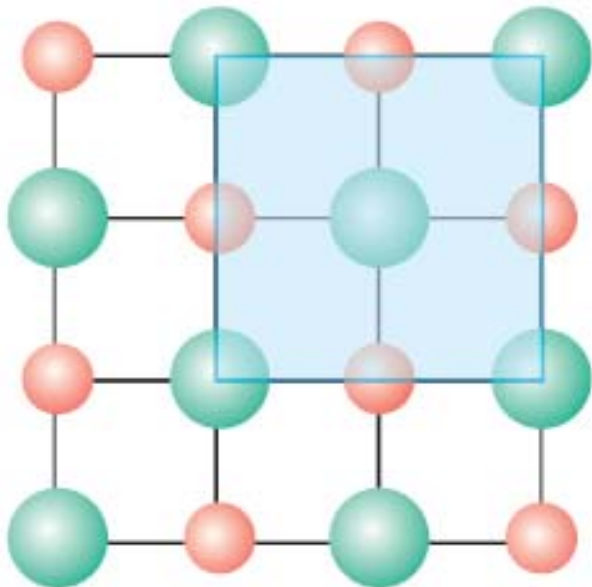


(5) Hexagonal (Rhombic)

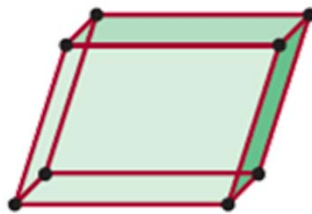
$$a=b; \gamma=120^\circ$$

2D unit cell

Square	$a = b$	$\gamma = 90^\circ$
Rectangular	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
Centered rectangular	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
Oblique	$a \neq b$	$\gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b$	$\gamma = 120^\circ$

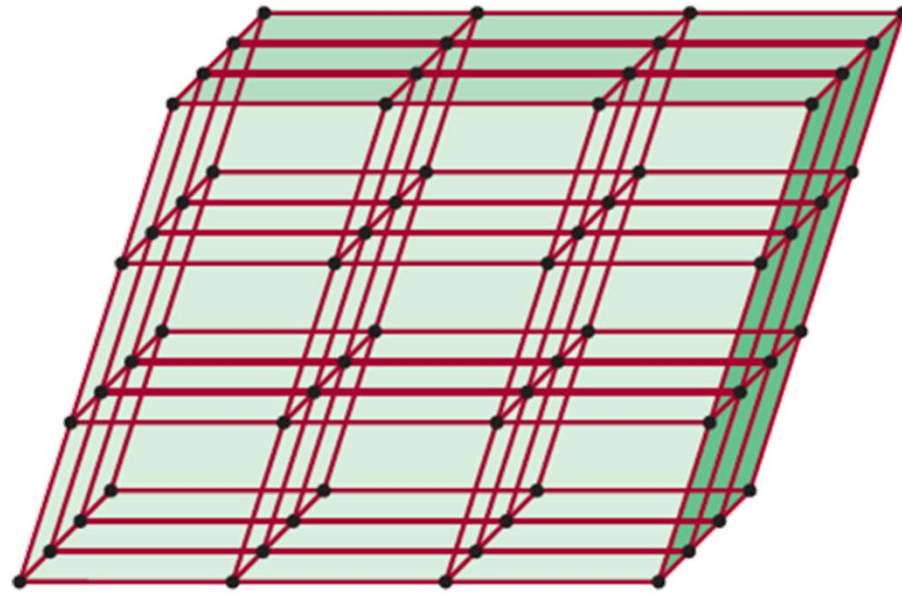


หน่วยเซลล์ในสามมิติ



(a)

หน่วยเซลล์



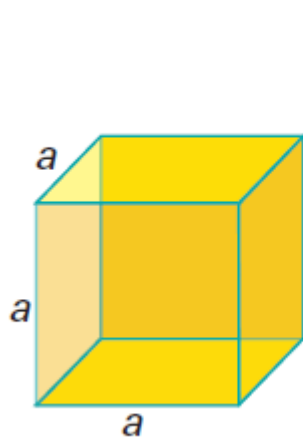
(b)

การขยายหน่วยเซลล์ไปใน 3 มิติ

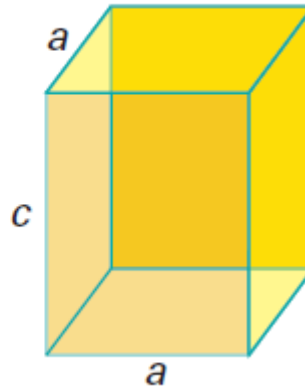
เกิดจากการเรียงตัวแบบซ้ำกันของหน่วยเซลล์

“ผลึก เกิดขึ้นจากการที่หน่วยเซลล์มาต่อกันอย่างมีระเบียบและสม่ำเสมอทุกทิศทาง”

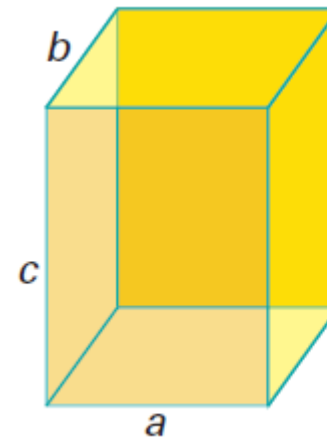
หน่วยเซลล์ในสามมิติ ทั้ง 7 ชนิด



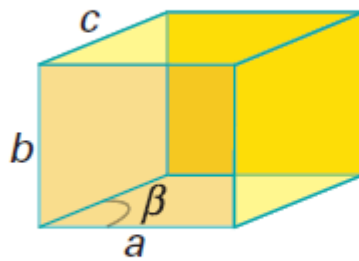
Cubic



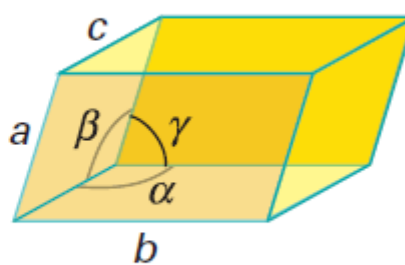
Tetragonal



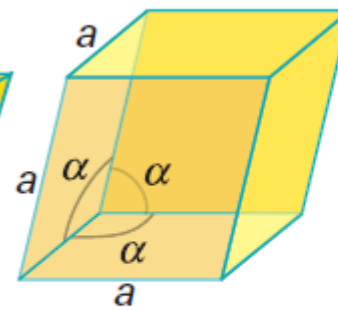
Orthorhombic



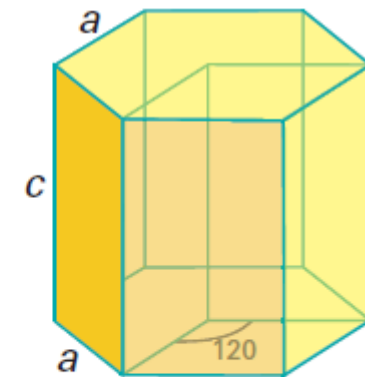
Monoclinic



Triclinic



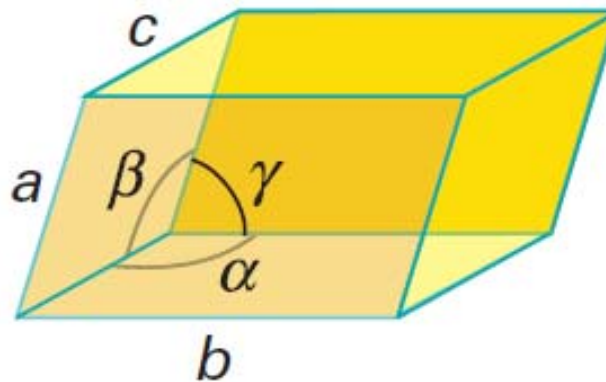
Rhombohedral
(trigonal)

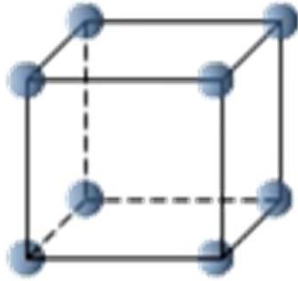


Hexagonal

3D unit cell

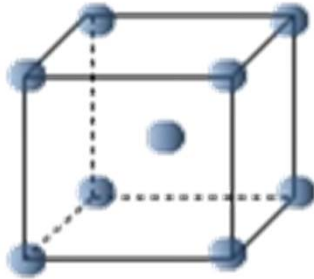
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$





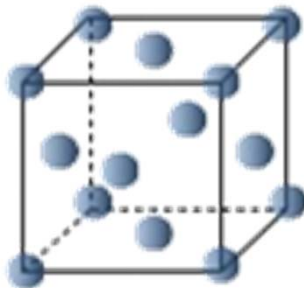
Primitive (P)

จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 1



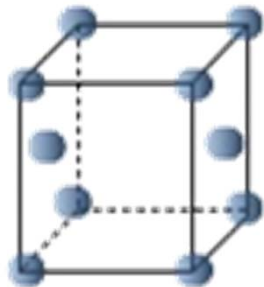
Body-centered (I)

จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2



Face-centered (F)

จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 4



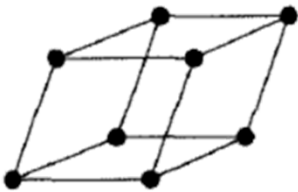
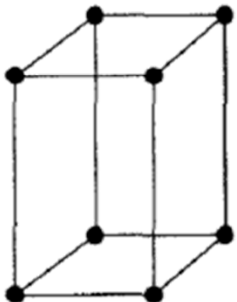
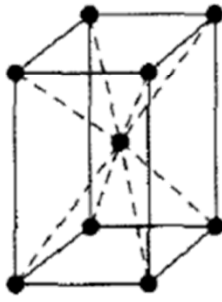
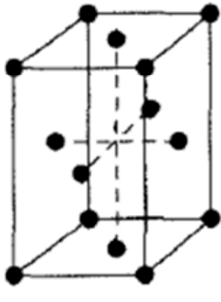
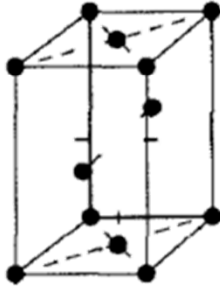
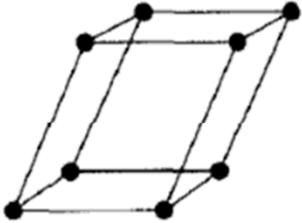
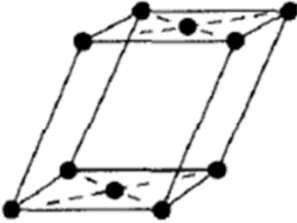
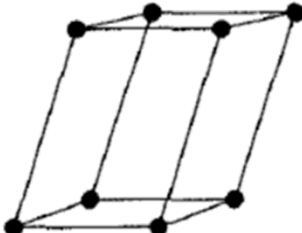
End-centered (C)

จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2

แลตทิซบราเวียส์ (Bravais lattice) ทั้ง 14 ชนิด

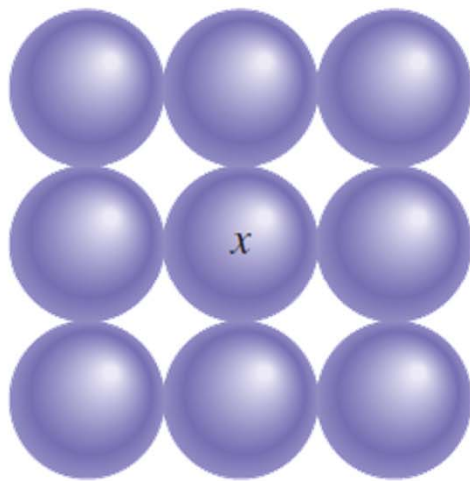
	Primitive	Body-centered	Face-centered	End-centered
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				

แลตทิซบราเวียส์ (Bravais lattice) ทั้ง 14 ชนิด (ต่อ)

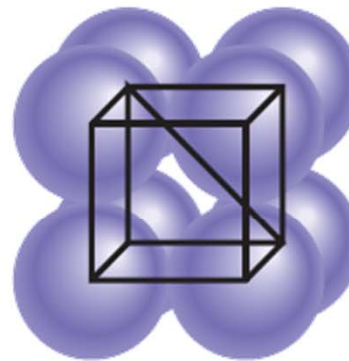
	Primitive	Body-centered	Face-centered	End-centered
Trigonal (Rhombohedral) $a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึกของแข็ง

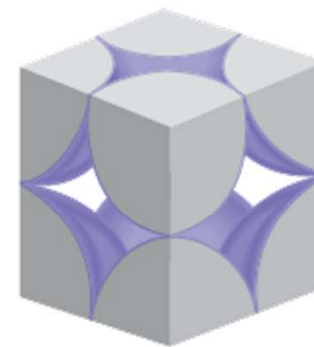
เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) → จำนวนอะตอมหรือไอออน ที่อยู่ใกล้ชิดกับอะตอมหรือไอออนที่พิจารณามากที่สุด



(a)



(b)



(c)

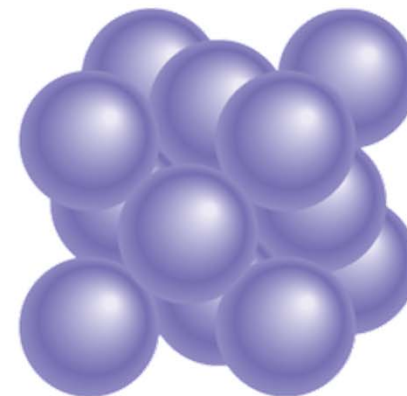
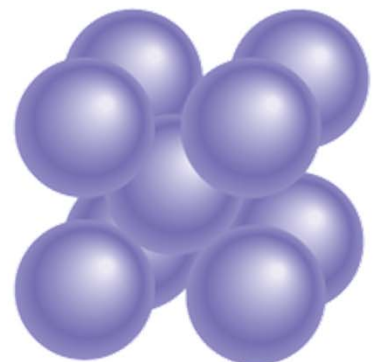
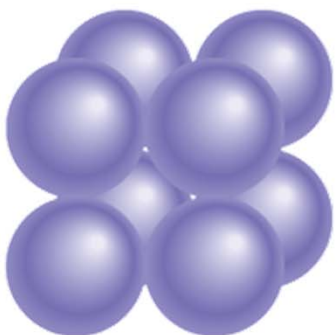
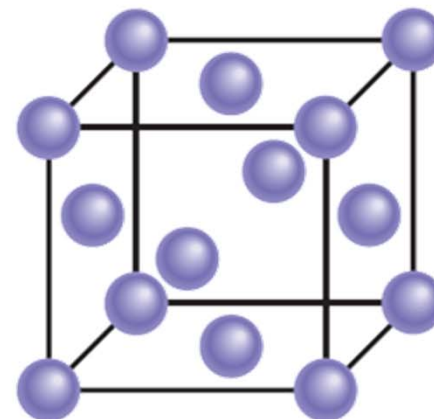
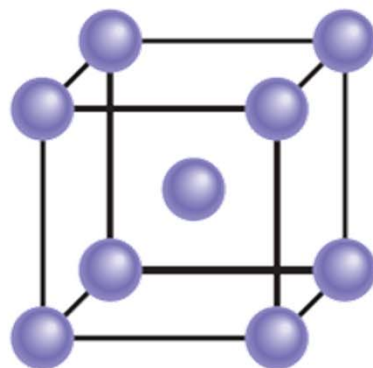
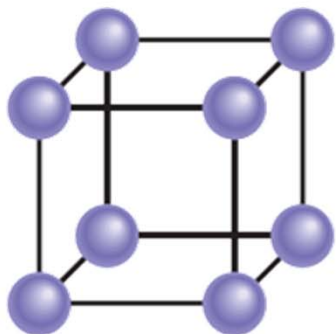
หน่วยเซลล์ลูกบาศก์อย่างง่าย (primitive/simple cubic cell, scc)

a) ภาพจากด้านบนของ 1 ชั้นของทรงกลม

b) หนึ่งหน่วยเซลล์ของ scc

c) การบรรจุทรงกลม 1 ลูกในหน่วยเซลล์ scc

หน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ (Cubic unit cells)



simple cubic cell

(scc)

CN = 6

Body-centered cubic cell

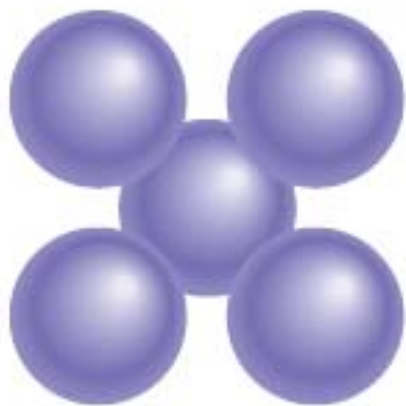
(bcc)

CN = 8

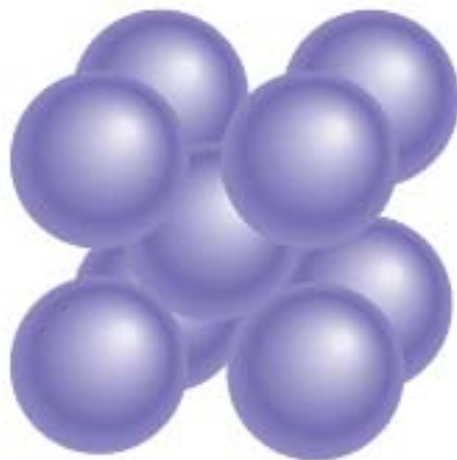
Face-centered cubic cell

(fcc)

CN = 12



(a)



(b)



(c)

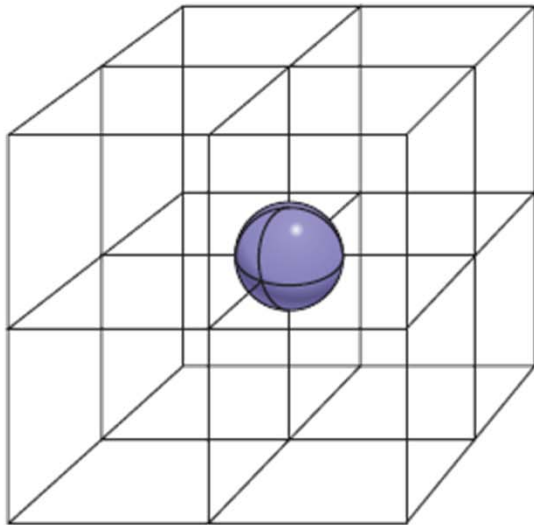
เซลล์ลูกบาศก์กลางตัว (Body-centered cubic cell, bcc)

a) ภาพจากด้านบนของ 1 ชั้นของทรงกลม

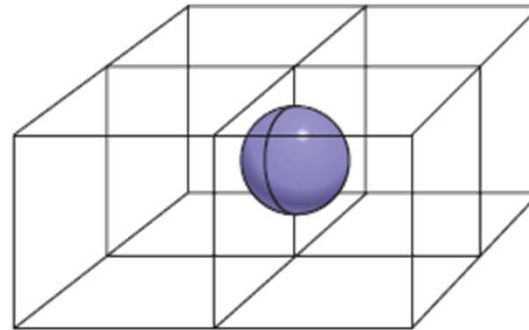
b) หนึ่งหน่วยเซลล์ของ bcc

c) การบรรจุทรงกลม 2 ลูกในหน่วยเซลล์ bcc

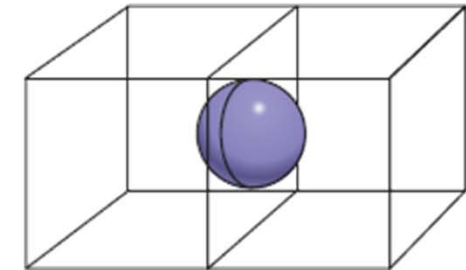
การพิจารณาจำนวนจุดแลตทิซใน 1 หน่วยเซลล์



มุม-ใช้ร่วมกัน 8 หน่วยเซลล์



ขอบ-ใช้ร่วมกัน 4 หน่วยเซลล์



ด้าน-ใช้ร่วมกัน 2 หน่วยเซลล์

Primitive unit cell

$\Rightarrow$

1

$$\left[\frac{1}{8} \times 8 \right]$$

Body-centered unit cell

$\Rightarrow$

2

$$\left[\frac{1}{8} \times 8 \right] + 1$$

Face-centered unit cell

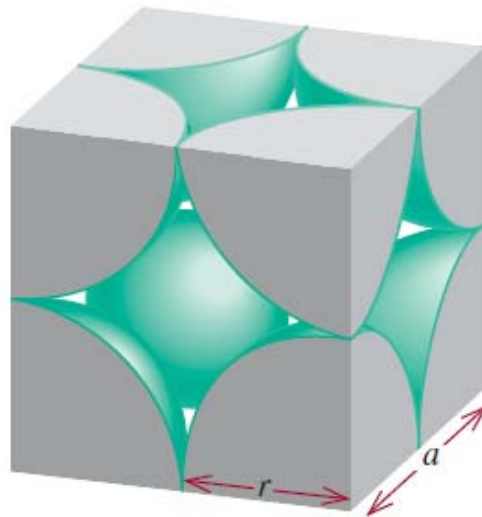
$\Rightarrow$

4

$$\left[\frac{1}{8} \times 8 \right] + \left[\frac{1}{2} \times 6 \right]$$

ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอม (r) และความยาวตามขอบ (a)

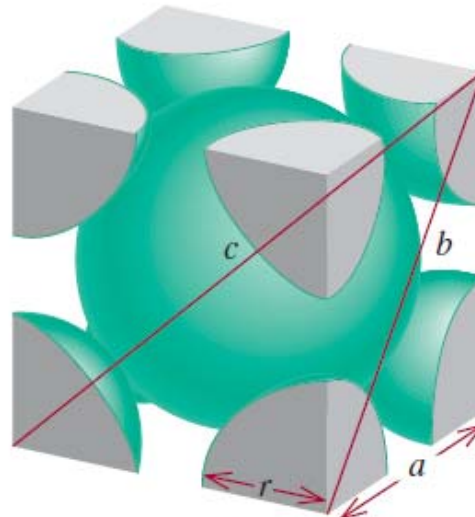
“scc”



scc

$$a = 2r$$

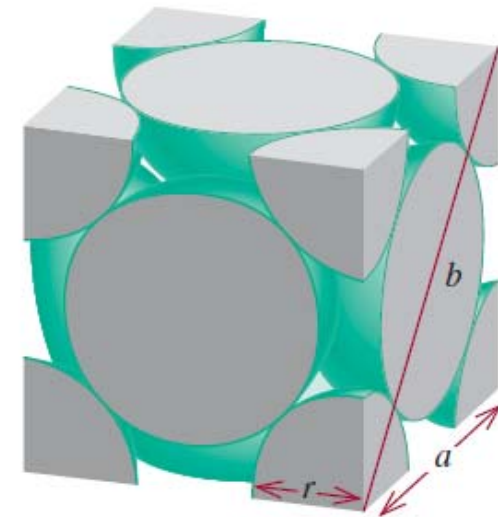
“bcc”



bcc

$$\begin{aligned} b^2 &= a^2 + a^2 \\ c^2 &= a^2 + b^2 \\ &= 3a^2 \\ c &= \sqrt{3}a = 4r \\ a &= \frac{4r}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

“fcc”



fcc

$$\begin{aligned} b &= 4r \\ b^2 &= a^2 + a^2 \\ 16r^2 &= 2a^2 \\ a &= \sqrt{8}r \end{aligned}$$

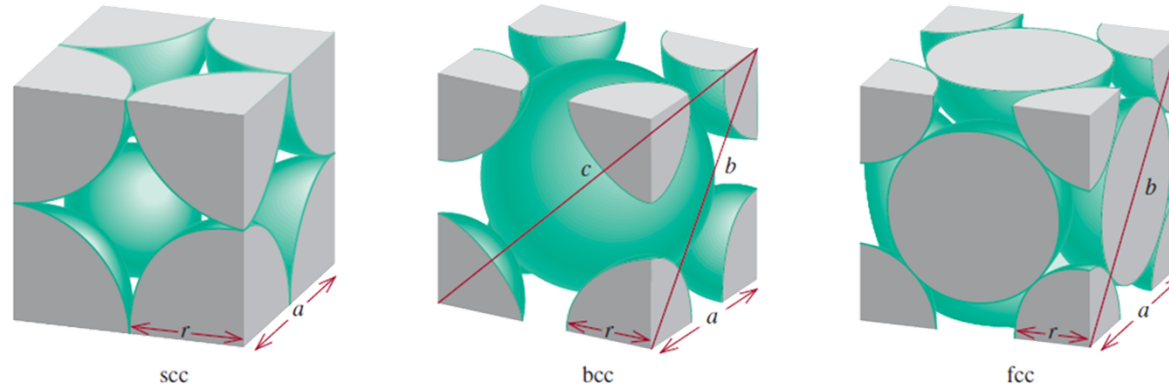
ประสิทธิภาพของการบรรจุ (Packing efficiency)

$$\text{ประสิทธิภาพของการบรรจุ} = \frac{\text{ปริมาตรของทรงกลมภายในเซลล์}}{\text{ปริมาตรของเซลล์}} \times 100 \%$$

$$\text{เมื่อ ปริมาตรของทรงกลม 1 ลูก} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{และ} \quad \text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์} = a^3$$

$$\begin{aligned} \text{ประสิทธิภาพของการบรรจุของ SCC} &= \frac{\text{ปริมาตรของทรงกลมภายในเซลล์}}{\text{ปริมาตรของเซลล์}} \times 100 \% \\ &= \frac{\frac{4}{3} \pi (a/2)^3}{a^3} \times 100 \% \\ &= \frac{\pi}{6} \times 100 \\ &= 52.4 \% \end{aligned}$$

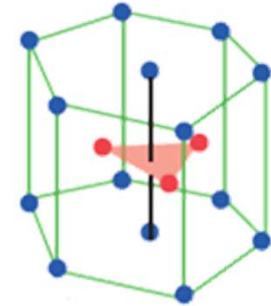
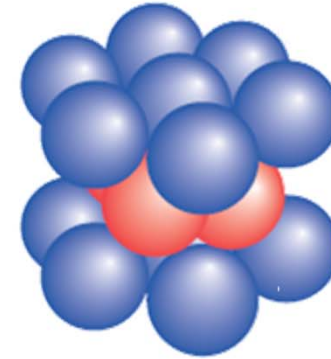
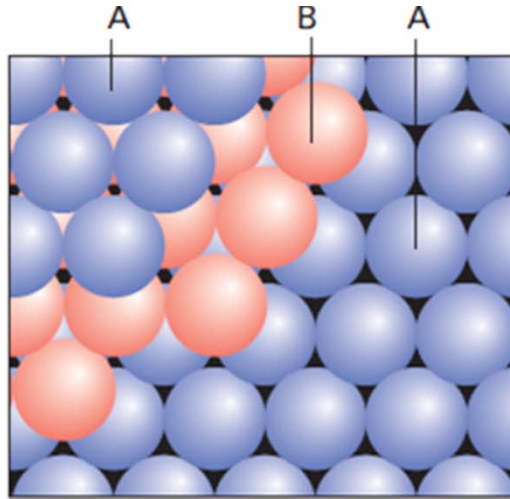
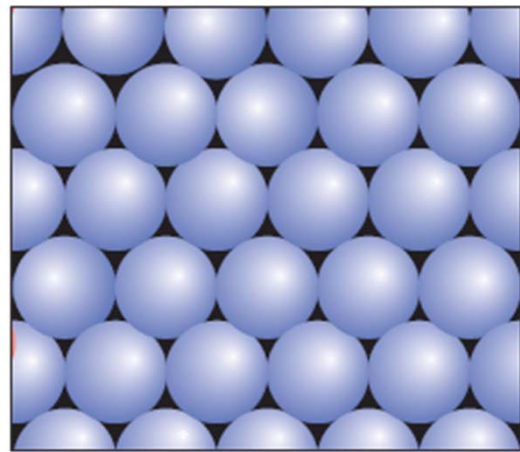
ความสัมพันธ์ในโครงสร้างของหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์



	scc	bcc	fcc
Lattice per unit cell	1	2	4
Coordination number	6	8	12
Atomic radius	$\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$
Occupied volume	52.4 %	68.0 %	74.0 %

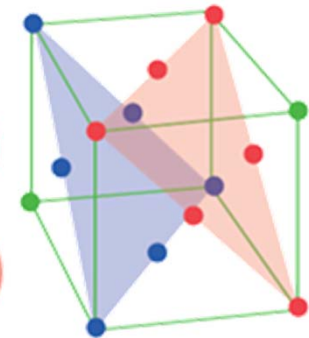
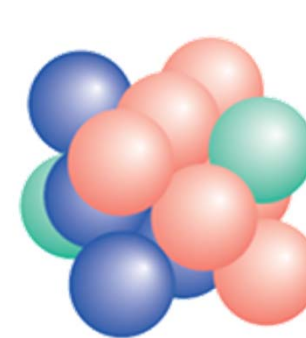
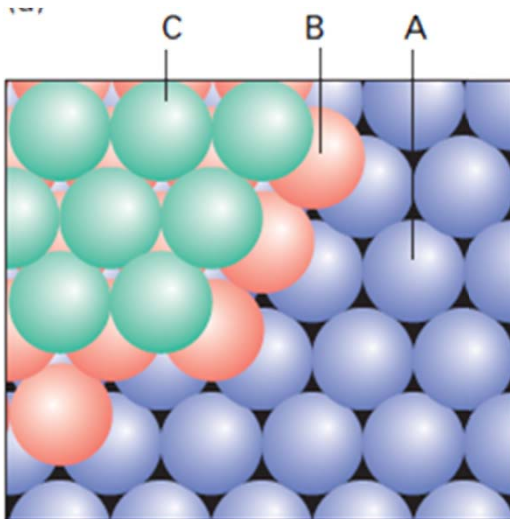
* a = length of unit cell

การจัดเรียงตัวแบบชิดกันมากที่สุด (Closest Packing)



hexagonal close-packed (hcp)

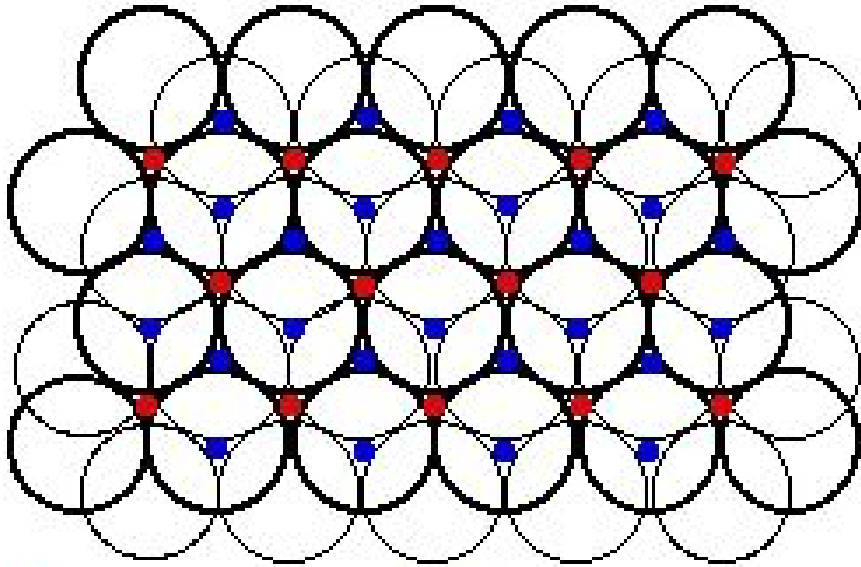
C.N. = 12 (3-6-3)



cubic close-packed (ccp)

C.N. = 12 (3-6-3)

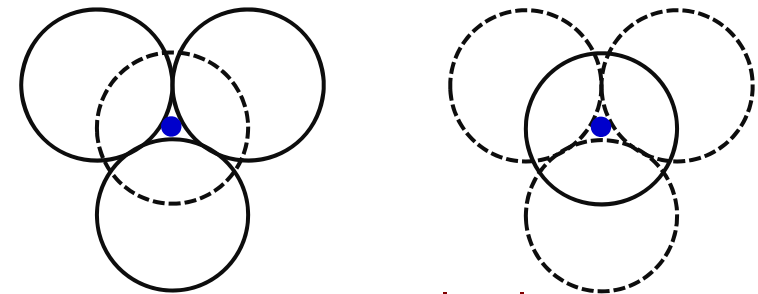
ชนิดช่องว่างที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้าง



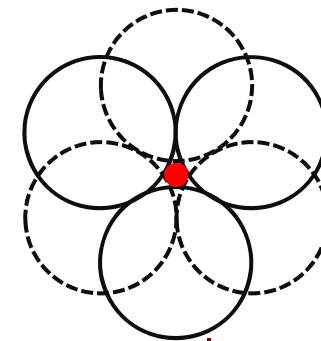
ในแต่ละชั้นที่เกิดจากอะตอมหรือไอออนทั้งหมดจำนวน

n อะตอม หรือไอออน จะทำให้เกิด

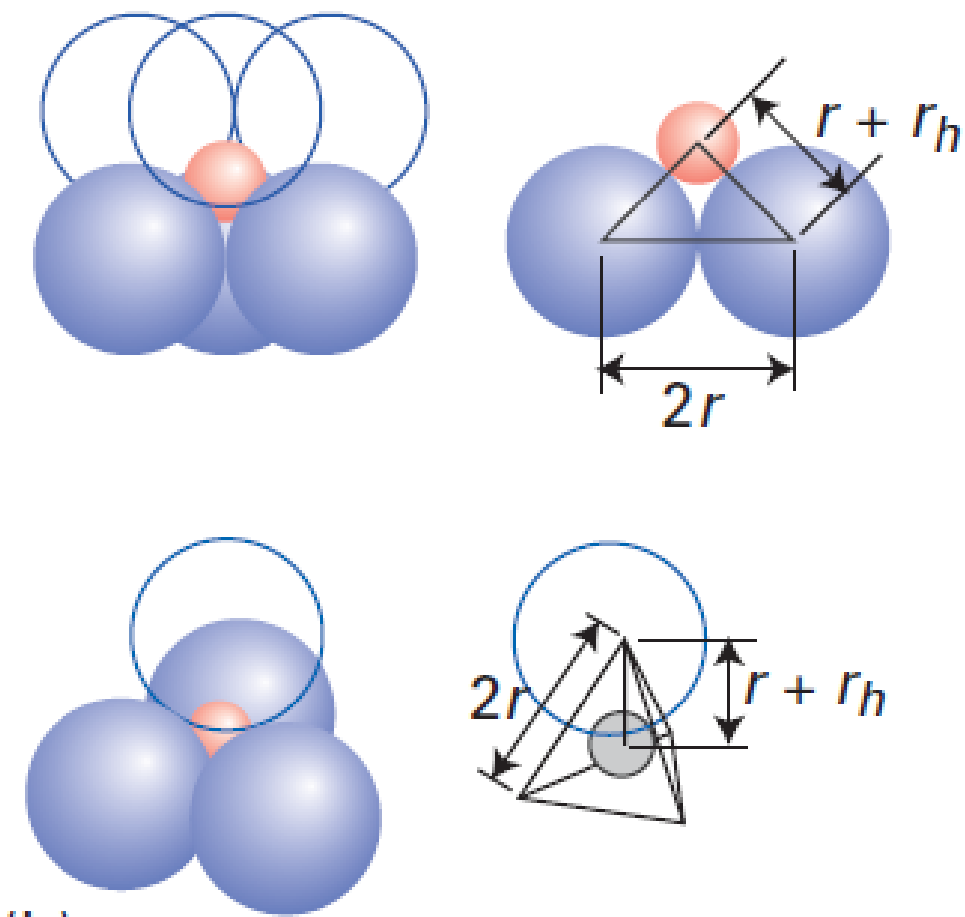
- ช่องว่างเตตระฮีดรอล = $2n$ ช่อง
- ช่องว่างออกตะฮีดรอล = n ช่อง



ช่องว่างทรงเหลี่ยมสี่หน้า
(Tetrahedral hole)



ช่องว่างทรงเหลี่ยมแปดหน้า
(Octahedral hole)



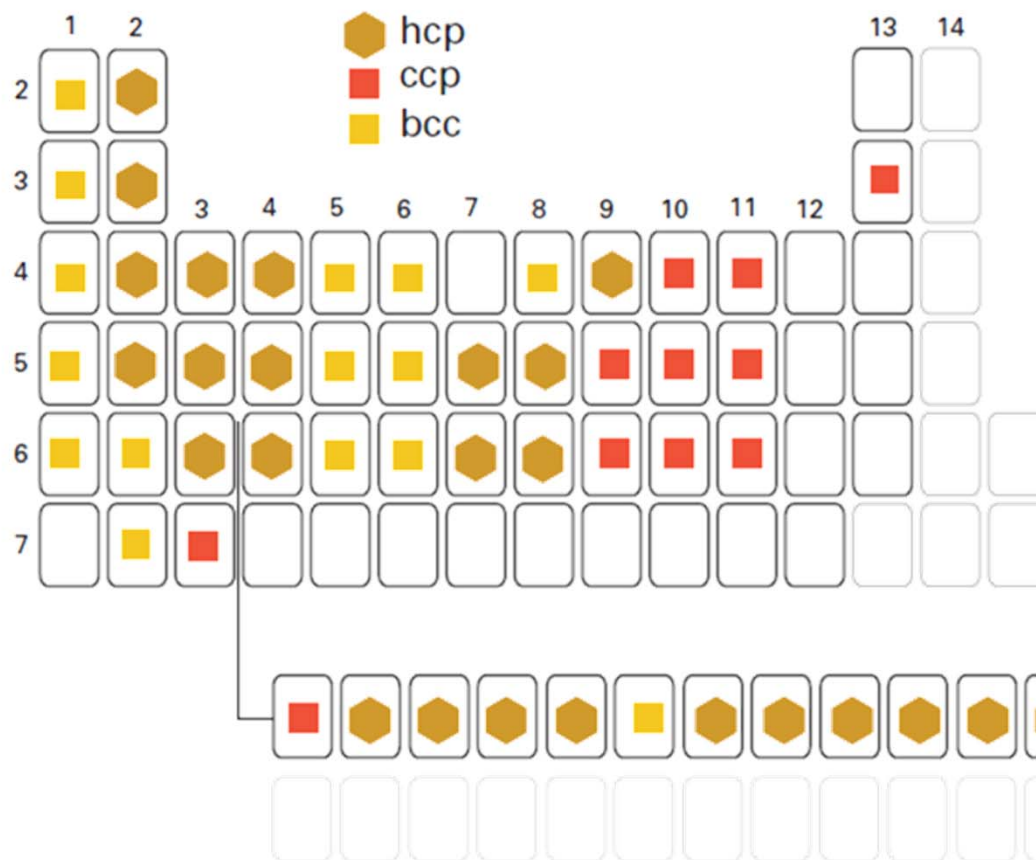
ขนาดของช่องว่างออกตะฮีดรอลใหญ่กว่าช่องว่างเตตระฮีดรอล

- ขนาดช่องว่างเตตระฮีดรอล = $0.225r$
- ขนาดช่องว่างออกตะฮีดรอล = $0.414r$

เมื่อ r คือรัศมีของอะตอมที่ทำให้เกิดช่องว่าง

การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึกของโลหะ

Crystal structure	Element
Hexagonal close-packed (hcp)	Be, Ca, Co, Mg, Ti, Zn
Cubic close-packed (ccp)	Ag, Al, Au, Cd, Cu, Ni, Pb, Pt
Body-centred cubic (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, alkali metals
Primitive cubic (cubic-P)	Po



The structures of the metallic elements at room temperature. Elements with more complex structures are left blank.

ตัวอย่าง 1 พลิกทองคำมีโครงสร้างเป็นแบบ face centered cubic จงคำนวณความหนาแน่นของทองคำ

(กำหนดให้ทองคำมีรัศมีของอะตอมเท่ากับ 144 pm และมวลอะตอมเท่ากับ 197.0 g/mol)

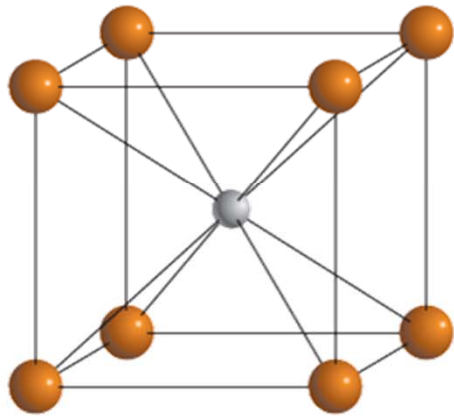
ตัวอย่าง 2 โลหะแมกนีเซียมมีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal closed packing ที่มีความหนาแน่น 1.74 g/cm^3 จงคำนวณรัศมีของอะตอม Mg ในหน่วย pm (กำหนดให้ Mg มีมวลอะตอมเท่ากับ 24.31 g/mol)

โครงสร้างผลึกที่สำคัญ

ชนิดของผลึก	แรงที่ยึดอนุภาค	สมบัติทั่วไป	ตัวอย่าง
ไอออน (Ionic)	แรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์	แข็ง เปราะ จุดหลอมเหลวสูง การนำไฟฟ้าและความร้อนต่ำ	NaCl, LiF, MgO CaCO ₃
โคเวเลนต์ (Covalent)	พันธะโคเวเลนต์	แข็ง จุดหลอมเหลวสูง การนำไฟฟ้าและความร้อนต่ำ	C (เพชร) SiO ₂ (ควอตซ์)
โมเลกุล (Molecular)	แรงดิสเพอร์ชัน แรงไดโพล-ไดโพล พันธะไฮโดรเจน	อ่อน จุดหลอมเหลวสูง การนำไฟฟ้าและความร้อนต่ำ	Ar, CO ₂ , I ₂ , H ₂ O C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (ซูโครส)
โลหะ (Metallic)	พันธะโลหะ	อ่อนถึงแข็ง จุดหลอมเหลวต่ำถึง สูง ตัวนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี	โลหะทุกชนิด เช่น Na, Mg, Fe, Cu

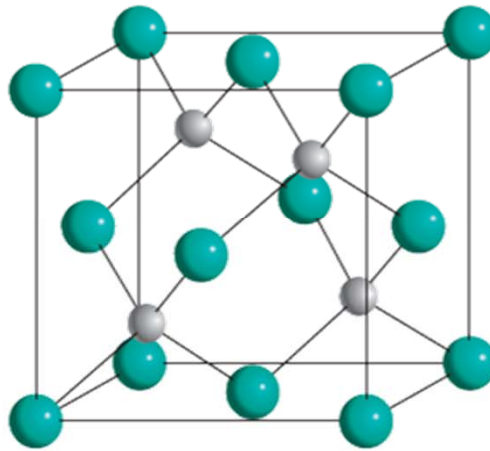
ผลึกไอออนิก (Ionic Crystals)

- ❖ ประกอบด้วยอนุภาคของไอออนบวกและไอออนลบเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ
- ❖ จุดเดือด จุดหลอมเหลวสูง



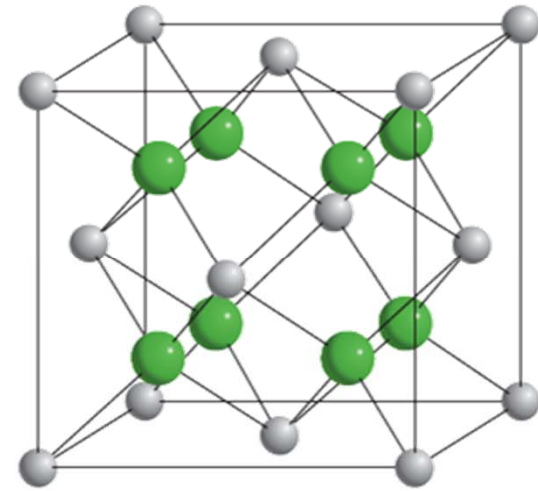
CsCl

- scc (Cs^+)



ZnS

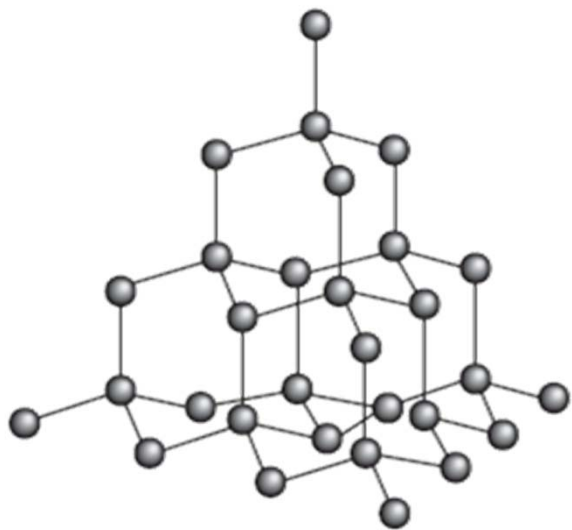
- fcc (S^{2-})
- ซิงค์เบลนด์ (zincblende)
- CuCl, BeS, CdS, HgS



CaF₂

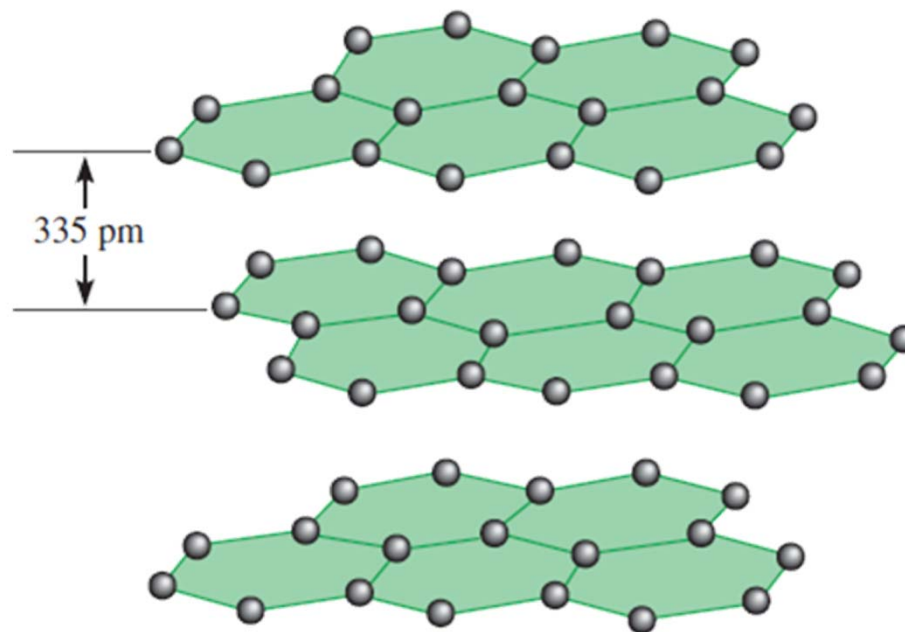
- fcc (Ca^{2+})
- ฟลูออไรท์ (fluorite)
- SrF₂, BaF₂, BaCl₂, PbF₂

ผลึกโคเวเลนต์ (Covalent Crystals)



เพชร

- sp^3 -C
- แข็งแรงที่สุด
- จุดหลอมเหลว 3550°C



แกรไฟต์

- sp^2 -C
- 2p ที่เหลือใช้สร้างพันธะไพ
- นำไฟฟ้าได้ดีในทิศทางที่ขนานกับระนาบของ C
- ระหว่างชั้นยึดด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ที่อ่อน
- สารหล่อลื่น ไส้ดินสอ ผ้าหมึก

ผลึกโมเลกุล (Molecular Crystals)

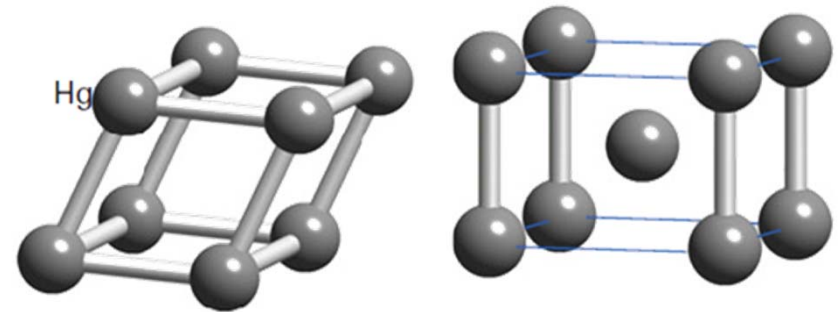
- ❖ จุดหลอมเหลวเป็นโมเลกุล
- ❖ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือ พันธะไฮโดรเจน

<u>ตัวอย่าง</u>	SO_2	$\rightarrow$	แรงไดโพล-ไดโพล
	H_2O	$\rightarrow$	พันธะไฮโดรเจน
	I_2 P_4 S_8		

- ❖ แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือ พันธะไฮโดรเจนที่มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพันธะไอออนิกและพันธะโคเวเลนต์ ผลึกโมเลกุลจึงแตกและแยกออกจากกันได้ง่ายกว่า
- ❖ ส่วนใหญ่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ($< 100^\circ\text{C}$)

ผลึกโลหะ (Metallic Crystals)

- ❖ จุดแลตทิซเป็นอะตอมของโลหะชนิดเดียวกัน
- ❖ ผลึกมักเป็นแบบ bcc fcc หรือ hcp
- ❖ ส่วนใหญ่มีความหนาแน่นสูง
- ❖ เป็นตัวนำความร้อน และไฟฟ้าที่ดี

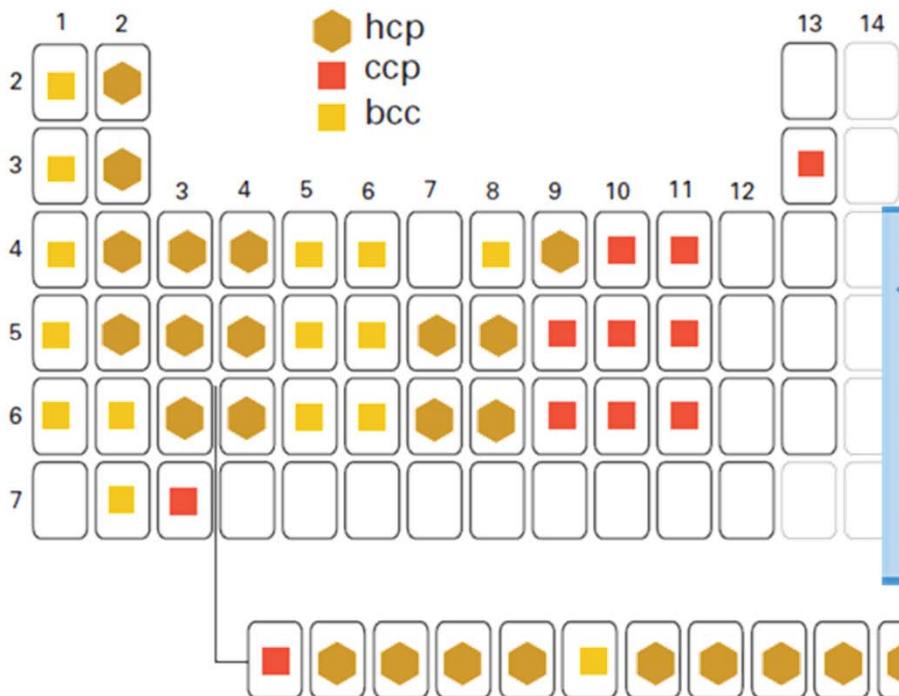


α-mercury

γ-mercury

“Polymorphism”

Polymorph (α , β , γ ,...)

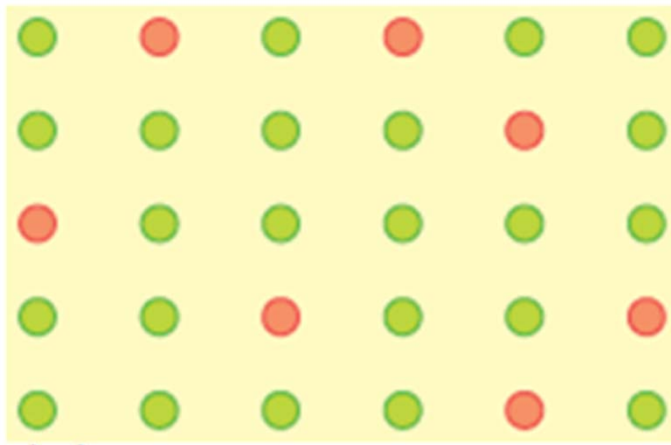


Crystal structure	Element
Hexagonal close-packed (hcp)	Be, Ca, Co, Mg, Ti, Zn
Cubic close-packed (ccp)	Ag, Al, Au, Cd, Cu, Ni, Pb, Pt
Body-centred cubic (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, alkali metals
Primitive cubic (cubic-P)	Po

อัลลอยด์ (Alloys)

“นำโลหะมาหลอมผสมกัน จากนั้นทำให้เย็นตัวลง”

❖ Substitutional solid solutions



1. รัศมีอะตอมของโลหะทั้งสองต่างกันไม่เกิน 15%
2. โลหะทั้งสองต้องมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน
3. electropositive characters ของโลหะทั้งสองต้องใกล้เคียงกัน

ตัวอย่าง

Na และ K

- สมบัติคล้ายกัน
- มีโครงสร้างผลึกเป็น bcc เหมือนกัน
- $r_{\text{Na}} = 1.91 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}} = 2.35 \text{ \AA}$ (19%)

Cu และ Ni

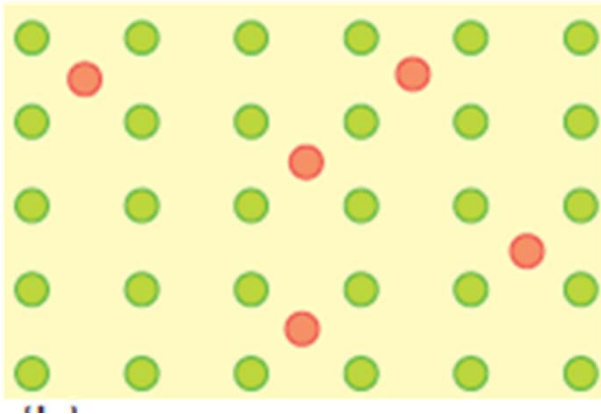
- สมบัติคล้ายกัน
- มีโครงสร้างผลึกเป็น fcc เหมือนกัน
- $r_{\text{Ni}} = 1.25 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}} = 1.28 \text{ \AA}$ (2.3%)

❖ Interstitial solid solutions (Non-metal & Metal)

ขนาดอะตอมที่จะใส่เข้าไป

octahedral hole = $0.414r$

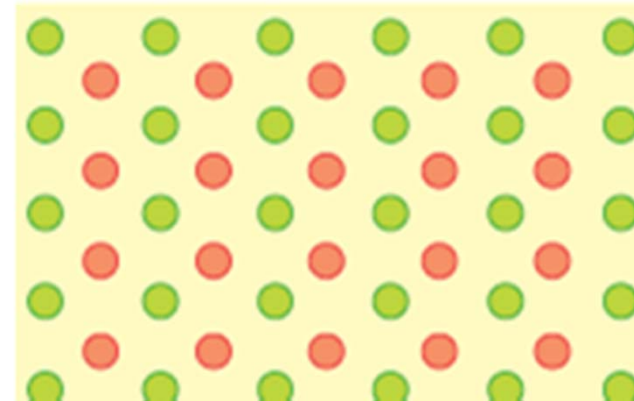
tetrahedral hole = $0.215r$



“random”



“solid solution”



“order”



“compound”

“Fe₃C”

ผลึกไอออนิกที่สำคัญ

Ionic solid = Close packed structure of anions + Cations in T or O

ตำแหน่งของไอออนลบ	ตำแหน่งของไอออนบวก	เลขโคออร์ดิเนชัน		ชนิดของโครงสร้าง
		ไอออนบวก	ไอออนลบ	
hcp (ABAB...)	all octahedral hole	6	6	Nickel arsenide
hcp (ABAB...)	half of octahedral hole	6	3	Cadmium iodide
hcp (ABAB...)	half of tetrahedral hole	4	4	Wurtzite
all octahedral hole	ccp (ABCABC...)	6	6	Rock salt
ccp (ABCABC...)	all tetrahedral hole	4	8	Fluorite
ccp (ABCABC...)	half of tetrahedral hole	4	4	Zincblende

เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนบวก : จำนวนไอออนลบที่ล้อมรอบไอออนบวก

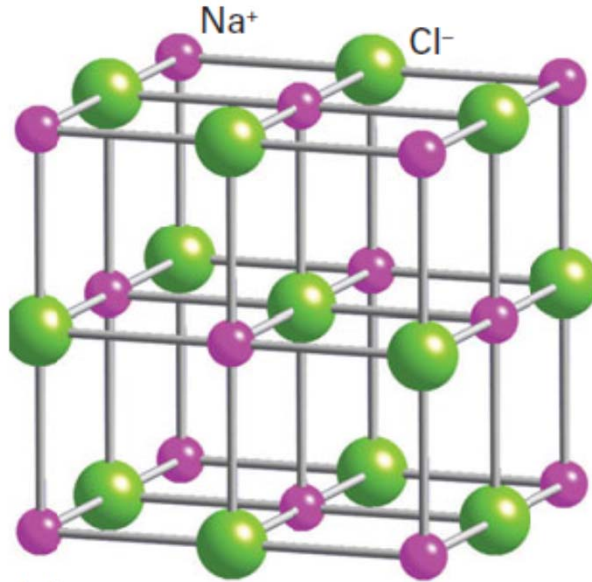
เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ : จำนวนไอออนบวกที่ล้อมรอบไอออนลบ

❖ ของแข็งไอออนิกที่มีสูตรอย่างง่าย MX

NaCl	Rock salt (Sodium chloride)	NaCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
CsCl	Cesium chloride	CsCl, TlI, CsAu, CsCN, CuZn , NbO
ZnS	Zinc blend (Sphalerite) Wurtzite	ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH ₄ F
NiAs	Nickel arsenide	NiAs, NiS, FeS, PtSn, CoS

1. โครงสร้างแบบโซเดียมคลอไรด์หรือแบบร็อคซอลท์

(Sodium chloride/Rock salt structure, NaCl)

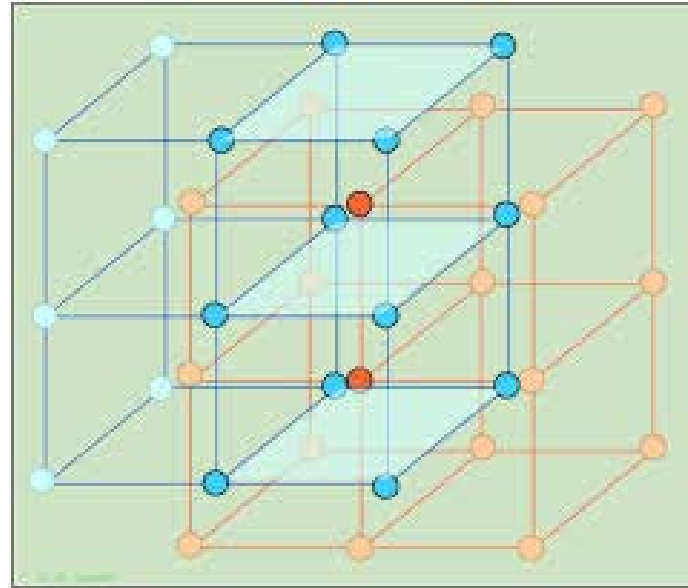
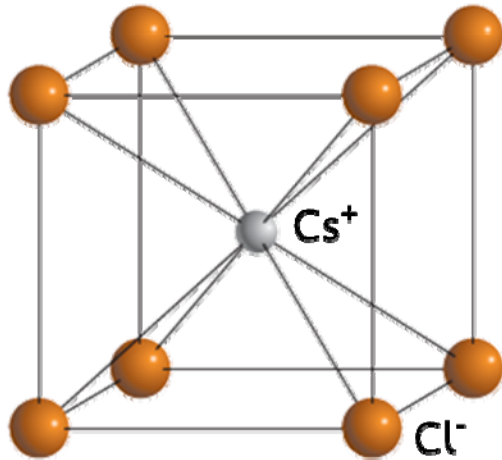


- fcc ของ Cl^- โดยมี Na^+ อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอลทุกช่อง
หรือ fcc ของ Na^+ โดยมี Cl^- อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอลทุกช่อง
 - Na^+ ถูกล้อมรอบด้วย Cl^- 6 ไอออน และ Cl^- ถูกล้อมรอบด้วย Na^+ 6 ไอออน
 - เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 6 : 6
- (6,6)-coordination $\Rightarrow$ 1st no. = C.N. of cation, 2nd no. = C.N. of anion
- $Z=4$ (1 หน่วยเซลล์ประกอบด้วย 4 หน่วยสูตร)

$Z = \text{no. of formula unit in 1 unit cell}$

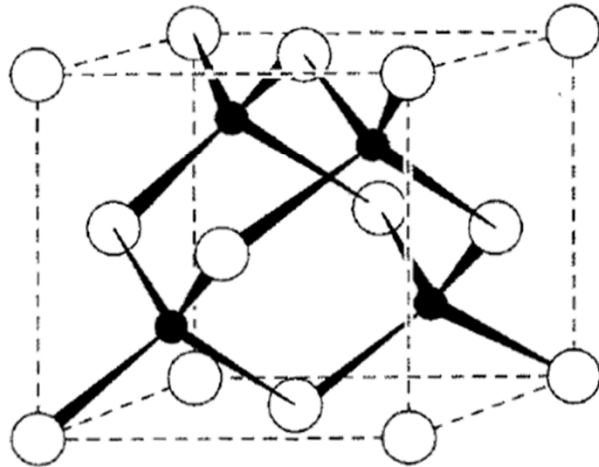
ตัวอย่าง 3 ความยาวขอบของหน่วยเซลล์ NaCl เท่ากับ 564 pm ความหนาแน่นของ NaCl เป็นเท่าใด ในหน่วย g/cm^3
(กำหนดมวลอะตอมของ Na และ Cl = 22.99 และ 35.45 g/mol ตามลำดับ)

2. โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ (Caesium chloride, CsCl)

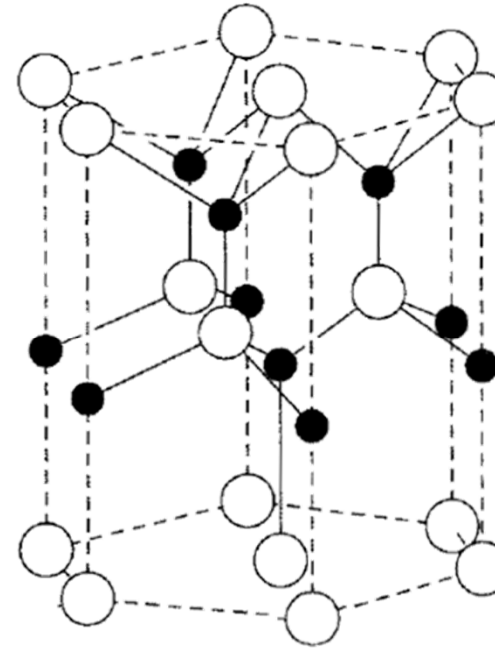


- โครงสร้างแบบลูกบาศก์อย่างง่ายของ Cl^- (Primitive cubic) โดยมี Cl^- อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของหน่วยเซลล์ และมี Cs^+ อยู่ตรงกลางเซลล์
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 8 : 8
- $Z = 1$ (1 หน่วยเซลล์ประกอบด้วย 1 หน่วยสูตร)

3. โครงสร้างแบบซิงค์เบรนต์และเวอร์ทไซต์ (Zinc blend and Wurtzite structure, ZnS)



Zinc blend

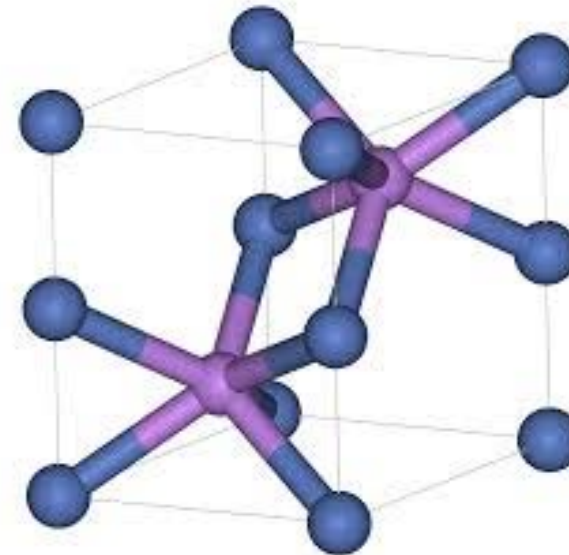
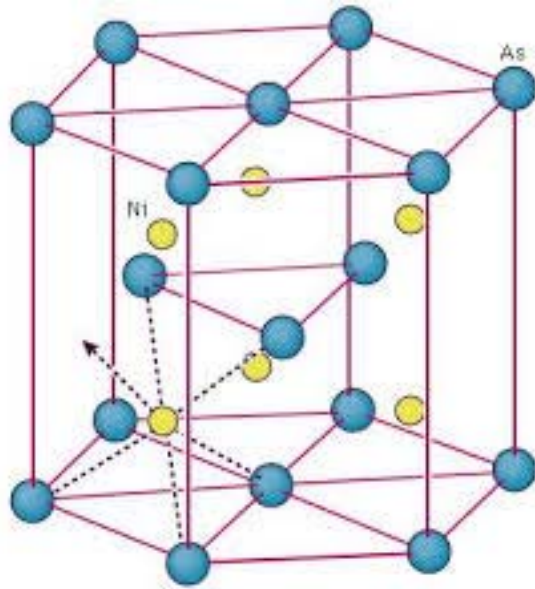


Wurtzite

- fcc ของ S^{2-} และมี Zn^{2+} บรรจุอยู่ในครึ่งหนึ่งของช่องว่างเตตระฮีดรอล
- เลขโคออร์ดิเนชันเป็น 4 : 4

- hcp ของ S^{2-} และมี Zn^{2+} บรรจุอยู่ในครึ่งหนึ่งของช่องว่างเตตระฮีดรอล
- เป็นผลึกที่เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าซิงค์เบรนต์
- เลขโคออร์ดิเนชันเป็น 4:4

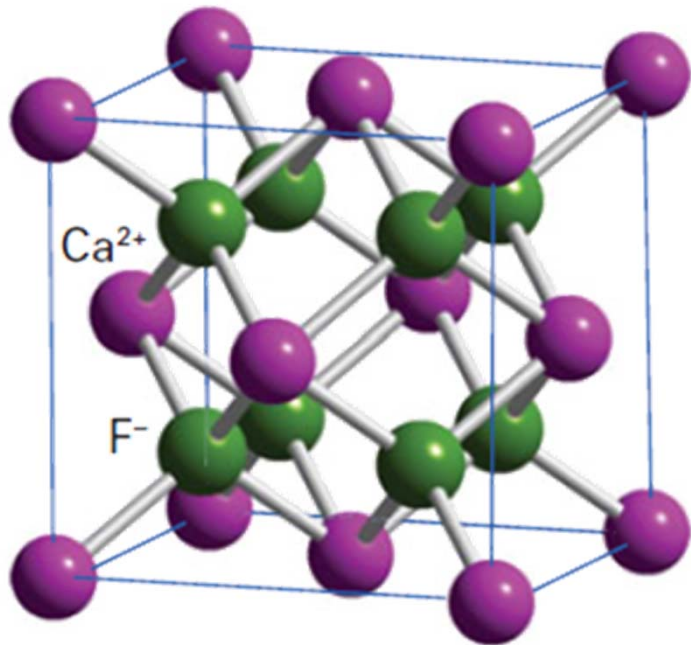
4. โครงสร้างแบบนิกเกิลอาร์เซไนด์ (Nickel arsenide, NiAs)



- Distorted hcp ของ As^{2-} และมี Ni^{2+} บรรจุอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอล
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 6 : 6
- $Z = 2$

❖ ของแข็งไอออนิกที่มีสูตรอย่างง่าย MX_2

1. โครงสร้างแบบฟลูออไรต์และแอนติฟลูออไรต์ (Fluorite and Antifluorite structures)



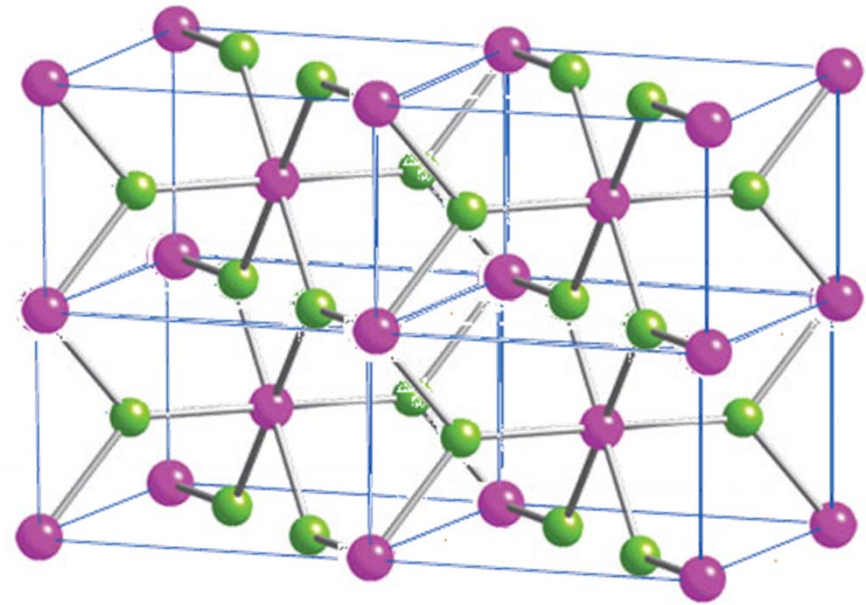
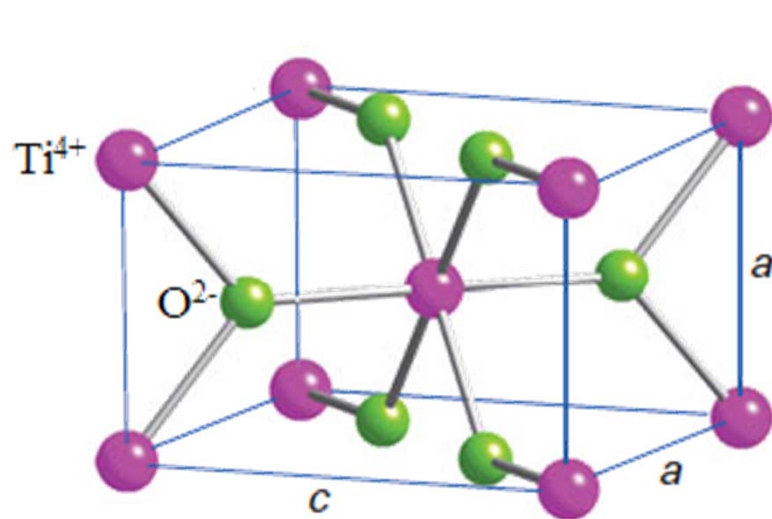
CaF₂ (Fluorite)

- โครงสร้างแบบ fcc ของ Ca^{2+} โดยมี F^- บรรจุอยู่ในทุกๆ ช่องว่างเตตระฮีดรอลทุกช่อง
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 8 : 4
 Ca^{2+} 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย F^- 8 ไอออน และ F^- 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย Ca^{2+} 4 ไอออน
- ตัวอย่าง เช่น BaF_2 , $BaCl_2$

Antifluorite

- เกิดจากการสลับตำแหน่งของไอออนบวกและไอออนลบของโครงสร้างแบบฟลูออไรต์
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 4 : 8
- สารประกอบออกไซด์และซัลไฟด์ของโลหะอัลคาไลน์ เช่น Li_2O Na_2O Li_2S K_2S

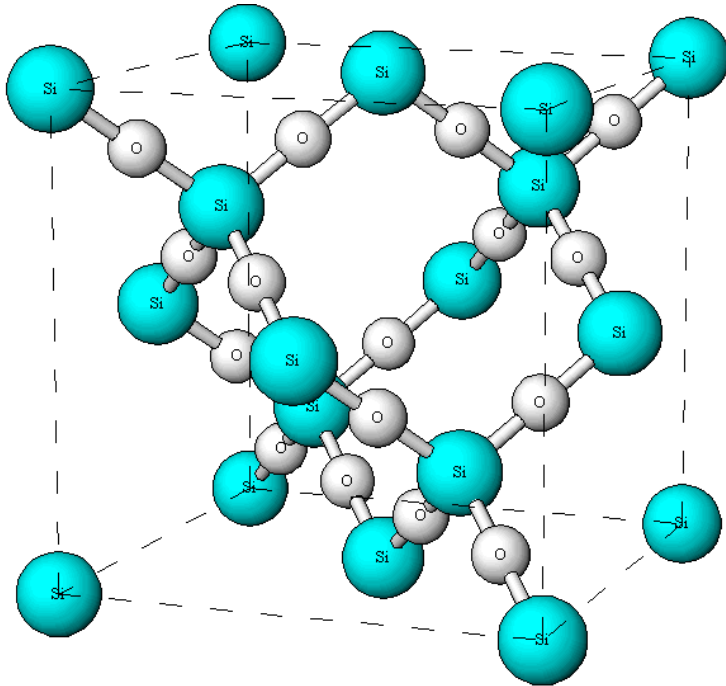
2. โครงสร้างแบบรูไทต์ (Rutile structure)



TiO_2 (Rutile)

- มีหน่วยเซลล์เป็นเตตระโกนอล
- hcp ของไอออนลบ (O^{2-}) โดยมีไอออนบวก (Ti^{4+}) บรรจุอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอลครึ่งหนึ่ง
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 6 : 3
 Ti^{4+} 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} 6 ไอออน และ O^{2-} 1 ไอออน ถูกล้อมรอบด้วย Ti^{4+} 3 ไอออน
- สายโซ่ของ TiO_6 ที่เชื่อมต่อกันอยู่

3. โครงสร้างแบบเบตาคริสโตบาไลต์ (β -Cristobalite structure)

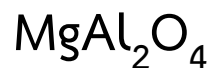
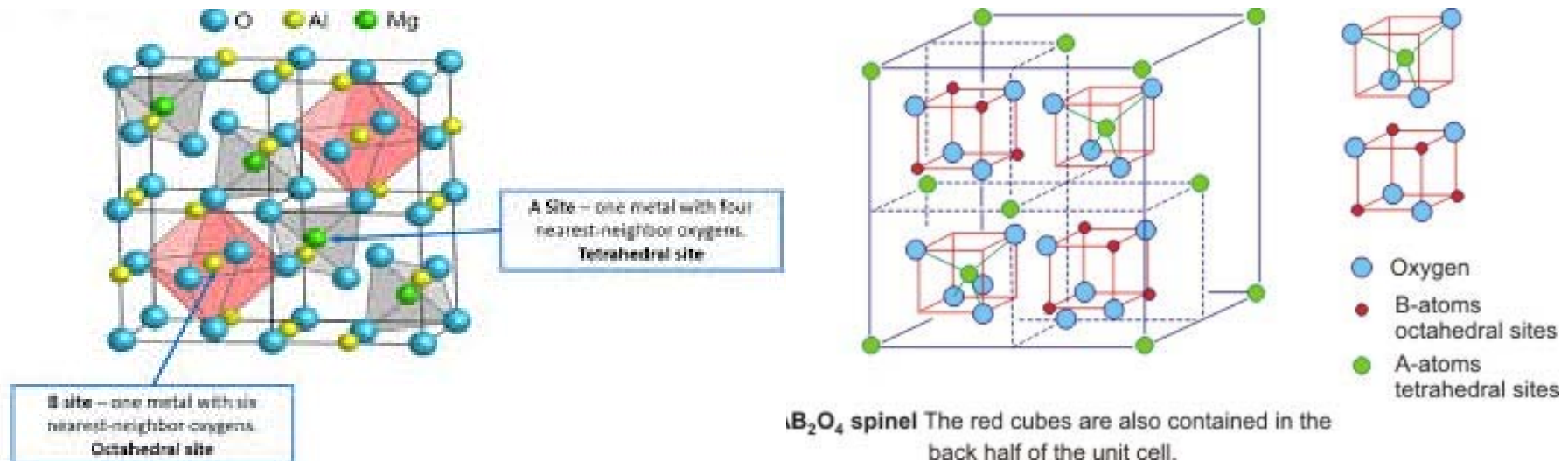


SiO_2 (β -Cristobalite)

- Si จัดตัวอยู่ในตำแหน่งเดียวกับ Zn และ S ในโครงสร้างแบบซิงค์เบรนต์
- แต่ละคู่ของ Si ที่อยู่ใกล้กัน จะถูกเชื่อมโยงกันผ่านอะตอมของ O
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 4 : 2
- ตัวอย่าง เช่น BeF_2

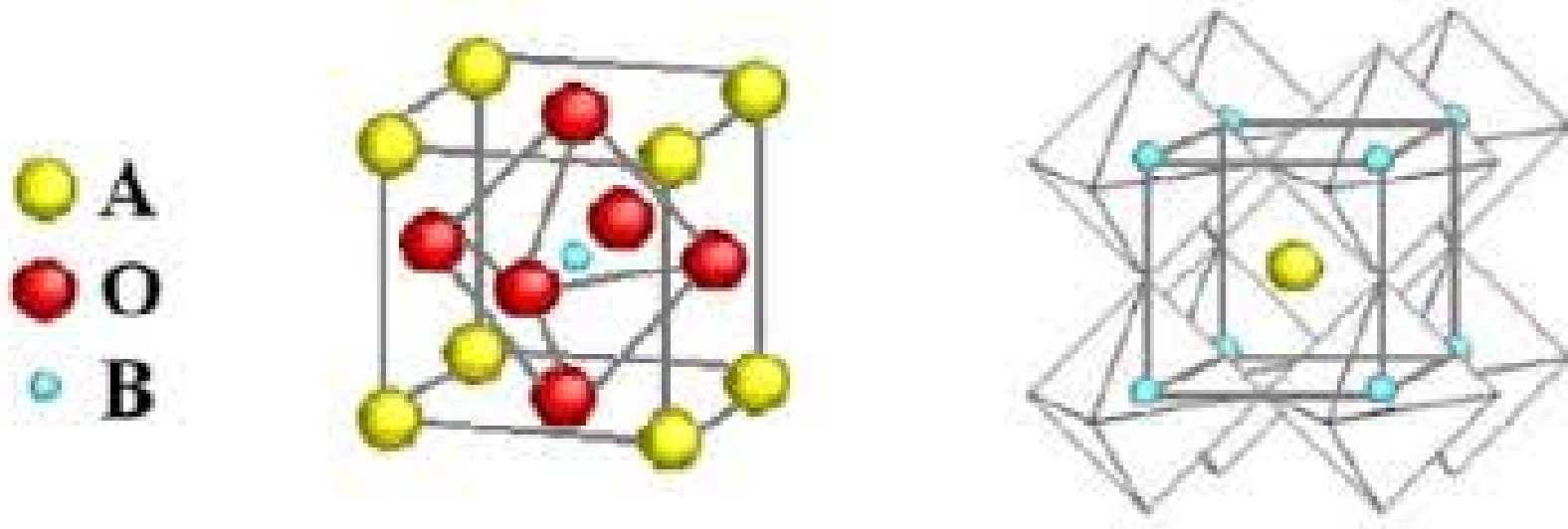
❖ โครงสร้างผลึกที่สำคัญอื่นๆ

1. โครงสร้างแบบสปินเนล (Spinel structures, AB_2O_4)



- สูตรทั่วไปคือ AB_2O_4 โดย A = ไอออนที่มีประจุ +2
B = ไอออนที่มีประจุ +3
- การจัดเรียงตัวแบบ ccp ของออกไซด์ไอออน และมี A^{2+} และ B^{3+} บรรจุอยู่ในตำแหน่งช่องว่างเตตระฮีดรอล และออกตะฮีดรอล ตามลำดับ
- ตัวอย่างเช่น MA_2O_4 เมื่อ M = Mg Fe Co Ni Mn Zn

2. โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structures, ABX_3)



CaTiO₃

- สูตรทั่วไปคือ ABX_3 โดย A = ไอออนโลหะประจุบวกสองที่อยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์
B = ไอออนโลหะประจุบวกสี่ที่อยู่กลางหน่วยเซลล์
X = ออกซิเจนอยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางหน้าของหน่วยเซลล์ทุกด้าน
- Ca^{2+} (A) ถูกล้อมรอบด้วย Ti^{4+} (B) 8 อะตอม และ O^{2-} (X) 12 อะตอม
- Ti^{4+} (B) ถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} (X) 6 อะตอม
- **เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)** เมื่อโครงสร้างได้รับพลังงานเชิงกลจะทำให้ไอออน B เกิดการสั่นและเปลี่ยนตำแหน่ง ส่งผลให้เสียศูนย์กลางสมมาตรของโครงสร้าง และเกิดขั้วทางไฟฟ้าขึ้น

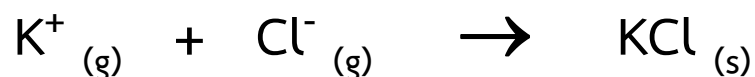
การพิจารณาโครงสร้างผลึก

- ❖ รัศมีไอออน
- ❖ อัตราส่วนของรัศมีไอออนบวกต่อไอออนลบ

Coordination no.	Geometry	Limiting radius ratio	Possible structure
4	Tetrahedral	0.225-0.414	Wurtzite, Zinc blend
6	Octahedral	0.414-0.732	Rock salt, Rutile
8	Cubic	0.732-1	CsCl, Fluorite

พลังงานแลตทิซ (Lattice energy)

“พลังงานที่เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างผลึก เมื่อ 1 โมลของผลึกในสถานะของแข็ง ถูกสร้างขึ้นจากไอออนในสถานะแก๊สที่ความดันบรรยากาศปกติ และอุณหภูมิสัมบูรณ์ 0 K”



“Born-Haber Cycle”

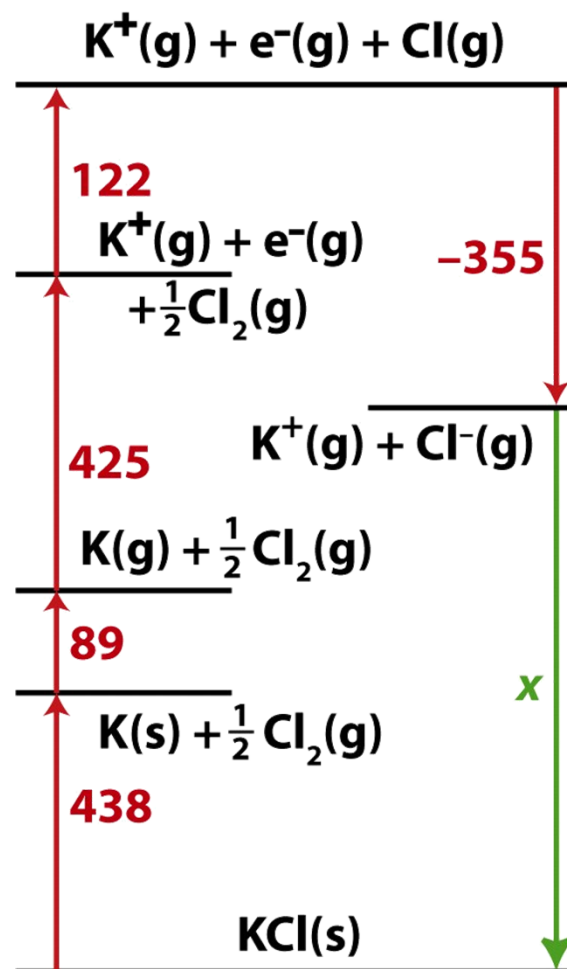


Figure 3-44

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

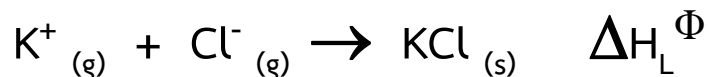
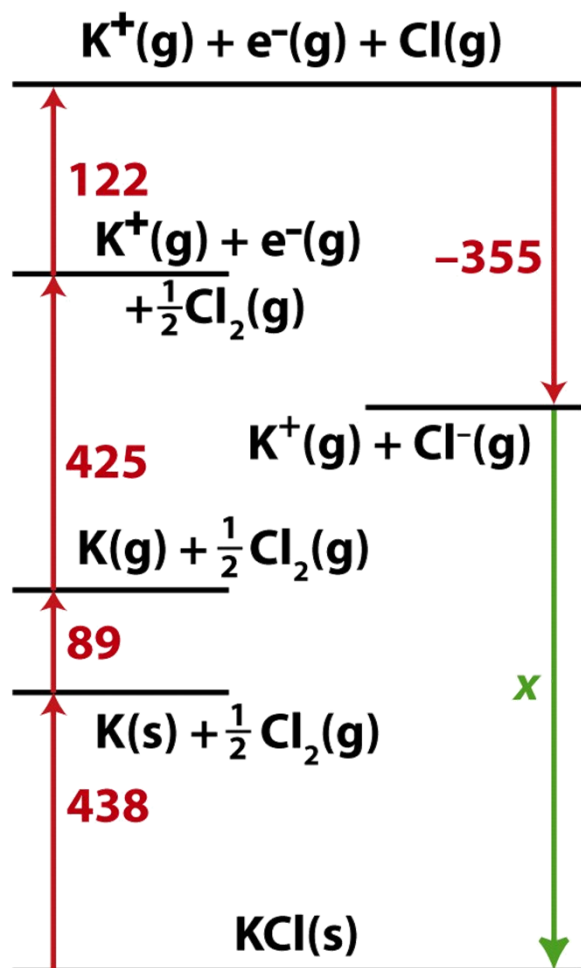


Figure 3-44

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

$$\Delta H_{\text{f}}^{\Phi} = \Delta H_{\text{sub}}^{\Phi} + \Delta H_{\text{IE}}^{\Phi} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{dis}}^{\Phi} + \Delta H_{\text{EA}}^{\Phi} + \Delta H_{\text{L}}^{\Phi}$$

$$-438 = 89 + 425 + 122 + (-355) + \Delta H_{\text{L}}^{\Phi} \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{L}}^{\Phi} = -719 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ตัวอย่าง 4 จงคำนวณค่าพลังงานแลตทิซของการเกิด MgBr_2 โดยใช้ข้อมูลต่อไปนี้

Sublimation of $\text{Mg}_{(s)}$	+148	kJ mol^{-1}
Ionization of Mg(g) to $\text{Mg}^{2+}_{(g)}$	+2187	kJ mol^{-1}
Vaporization of $\text{Br}_{2(l)}$	+31	kJ mol^{-1}
Dissociation of $\text{Br}_{2(g)}$	+193	kJ mol^{-1}
Electron gain by $\text{Br}_{(g)}$	-331	kJ mol^{-1}
Formation of $\text{MgBr}_{2(s)}$	-524	kJ mol^{-1}