

เอกสารประกอบการบรรยาย

วิชา คม 331 เคมีอนินทรีย์ 1

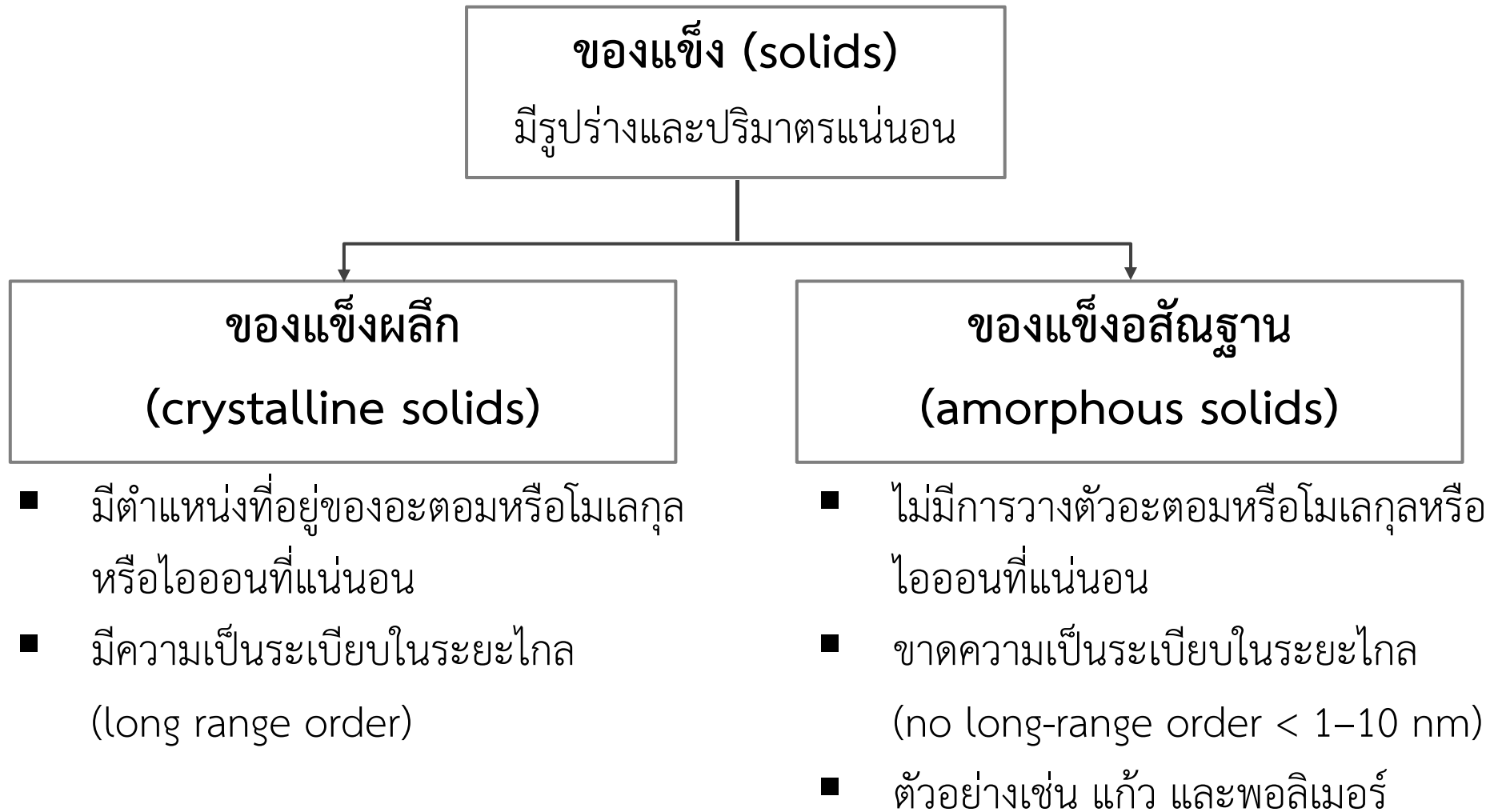
โครงสร้างผลึกและเคมีสถานะของแข็ง (Crystal Structure & Solid State Chemistry)

- ❑ แลตทิซและหน่วยเซลล์
- ❑ การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึกของแข็ง
- ❑ พันธะในของแข็ง
- ❑ โครงสร้างผลึกที่สำคัญ
- ❑ สารตัวนำ กึ่งตัวนำ และฉนวน
- ❑ ความบกพร่องในผลึก

อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

(<http://www.science.mju.ac.th/chemistry/>)



1. แลตทิซและหน่วยเซลล์



แบบที่ 1

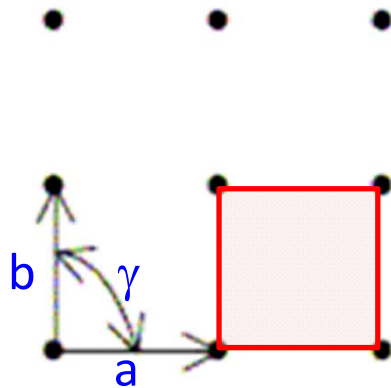


แบบที่ 2



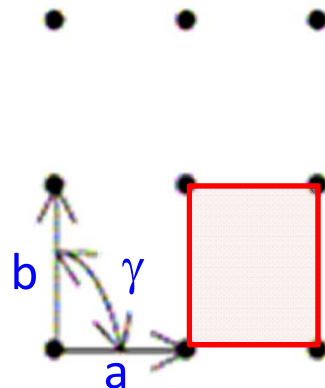
- ❖ **แลตทิซ (Lattice):** การจัดเรียงตัวของวัตถุอย่างเป็นระเบียบ โดยมีสิ่งแวดล้อมรวมถึงที่ว่างรอบๆ วัตถุที่เหมือนกันทุกประการ
- ❖ **จุดแลตทิซ (Lattice point)** จุดที่เป็นตัวแทนของโครงสร้างผลึก โดยอาจเป็นอะตอม โมเลกุล ไอออน หรือกลุ่มของโมเลกุล
- ❖ **หน่วยเซลล์ (Unit cell) :** หน่วยพื้นฐานที่ซ้ำๆ กันของผลึก

แลตทิซสองมิติและหน่วยเซลล์ในสองมิติ



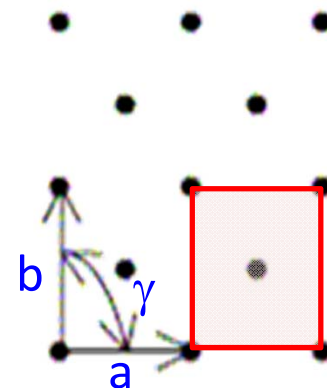
(1) Square

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



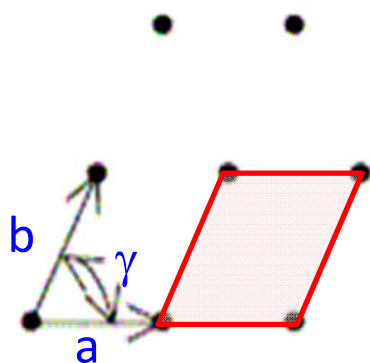
(2) Rectangular

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



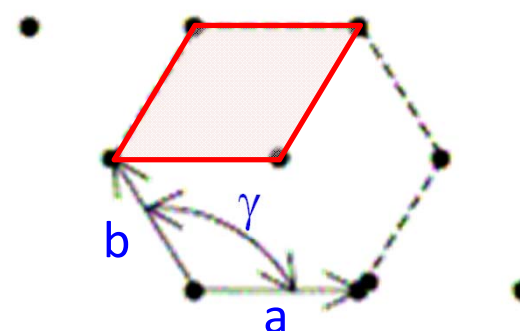
(3) Centered-rectangular

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



(4) Oblique

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

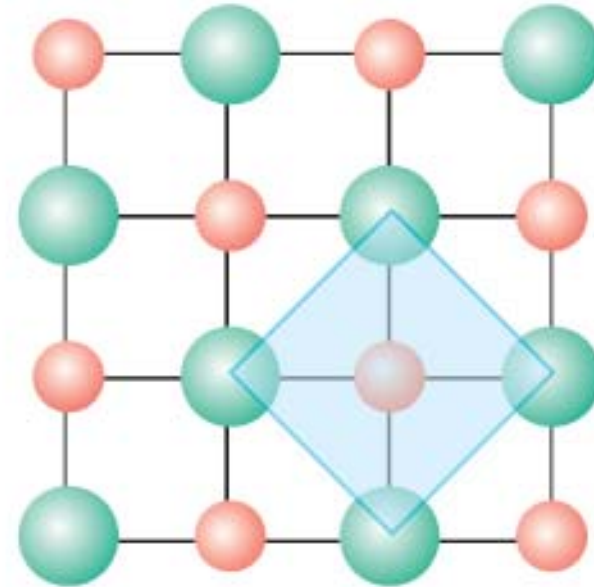
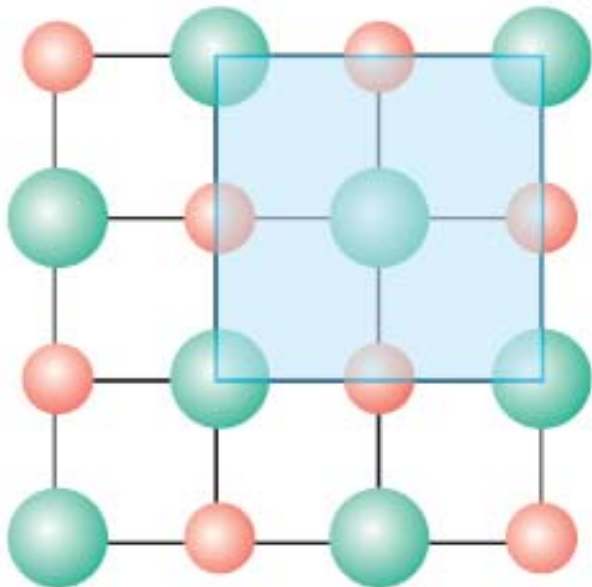


(5) Hexagonal (Rhombic)

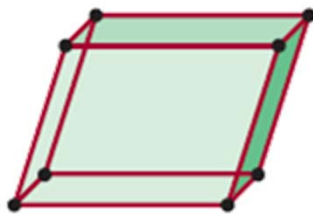
$$a=b; \gamma=120^\circ$$

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

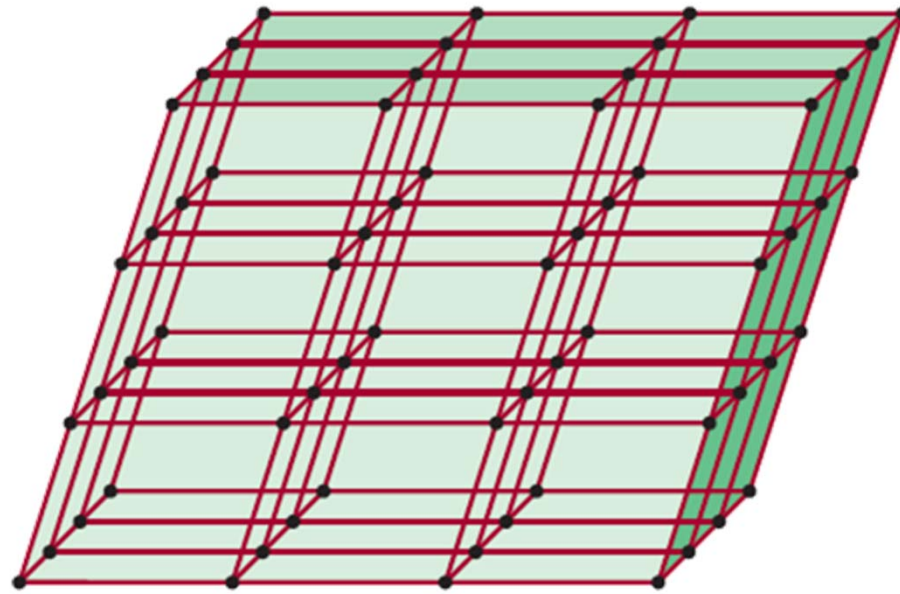


หน่วยเซลล์ในสามมิติ



(a)

หน่วยเซลล์



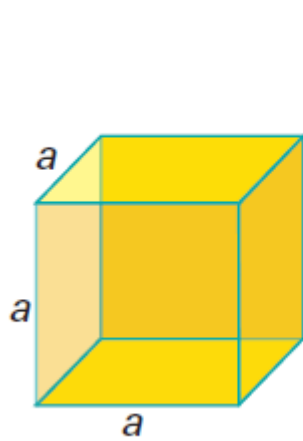
(b)

การขยายหน่วยเซลล์ไปใน 3 มิติ

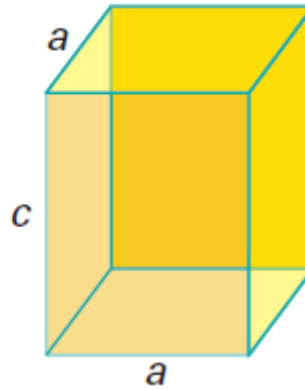
เกิดจากการเรียงตัวแบบซ้ำกันของหน่วยเซลล์

“ผลึก เกิดขึ้นจากการที่หน่วยเซลล์มาต่อกันอย่างมีระเบียบและสม่ำเสมอทุกทิศทาง”

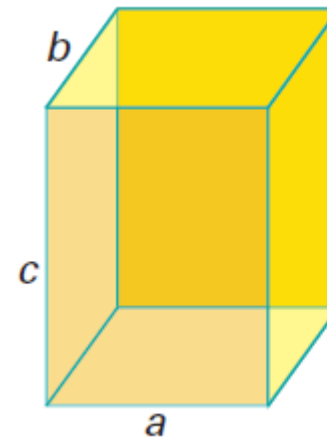
หน่วยเซลล์ในสามมิติ ทั้ง 7 ชนิด



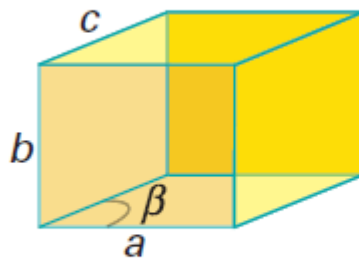
Cubic



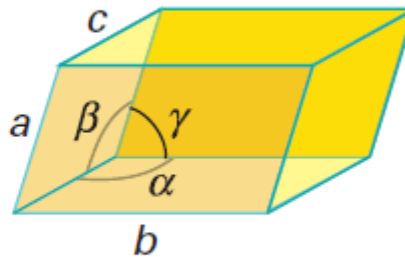
Tetragonal



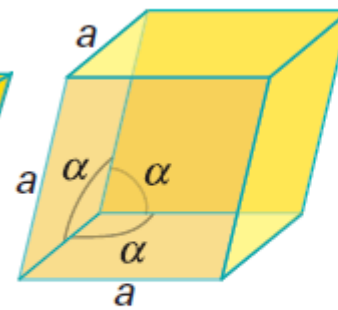
Orthorhombic



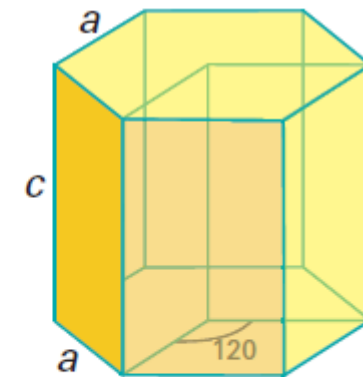
Monoclinic



Triclinic



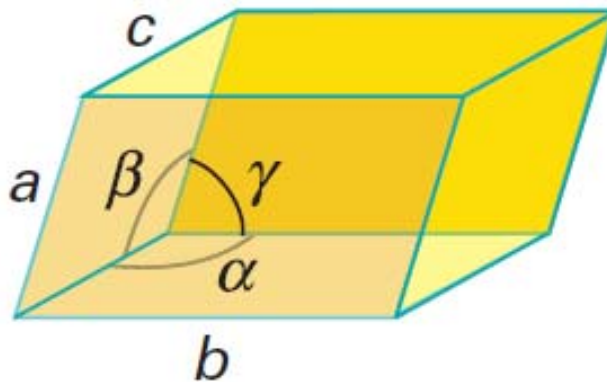
Rhombohedral
(trigonal)

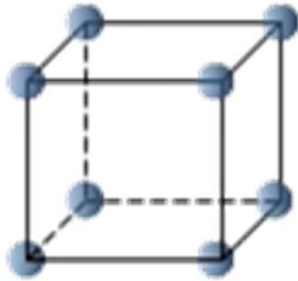


Hexagonal

3D unit cell

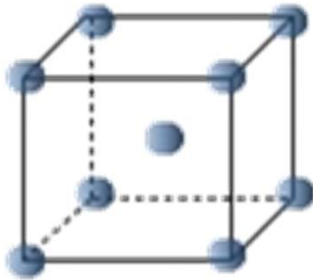
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha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





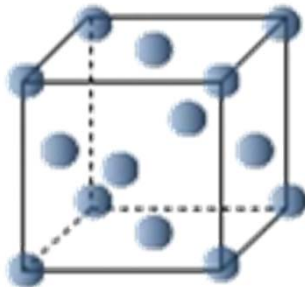
Primitive (P)

จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 1



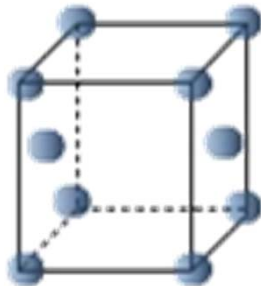
Body-centered (I)

จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2



Face-centered (F)

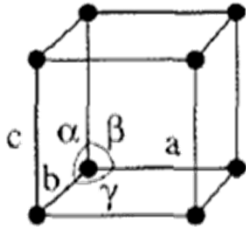
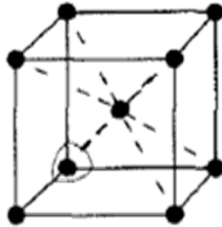
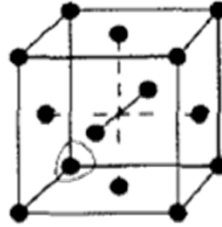
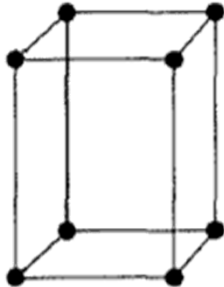
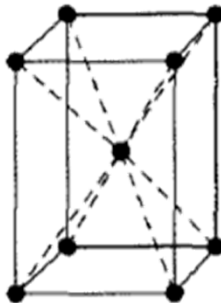
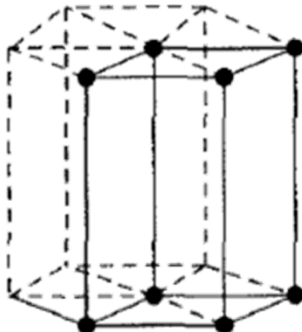
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 4



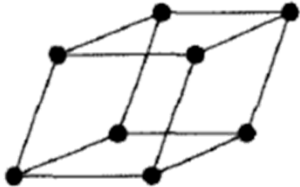
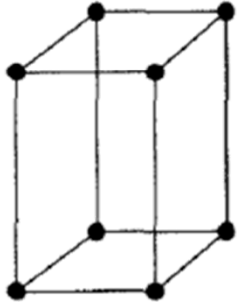
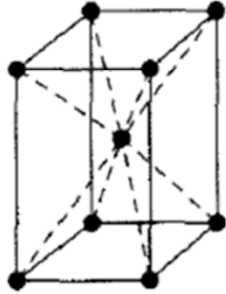
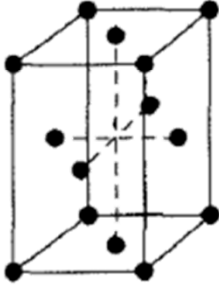
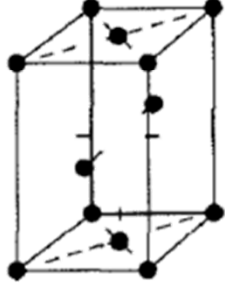
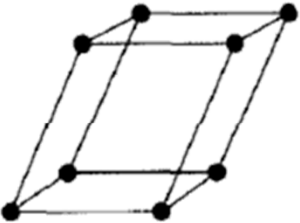
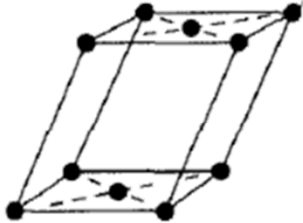
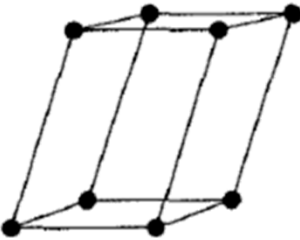
End-centered (C)

จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2

แลตทิซบราเวียส์ (Bravais lattice) ทั้ง 14 ชนิด

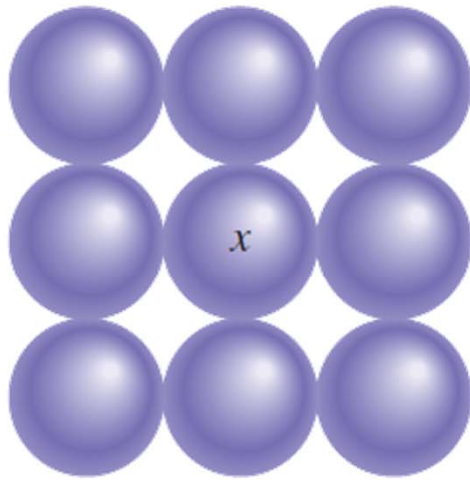
	Primitive	Body-centered	Face-centered	End-centered
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				

แลตทิซบราเวียส์ (Bravais lattice) ทั้ง 14 ชนิด (ต่อ)

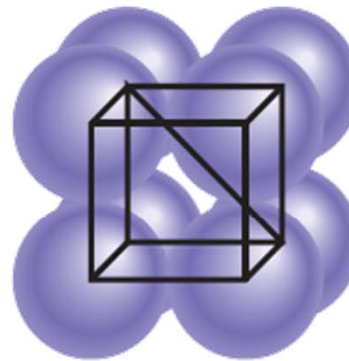
	Primitive	Body-centered	Face-centered	End-centered
Trigonal (Rhombohedral) $a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Triclinic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

2. การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึกของแข็ง

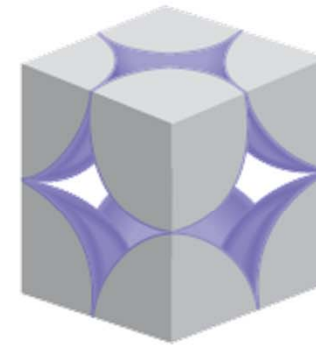
เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) → จำนวนอะตอมหรือไอออน ที่อยู่ใกล้ชิดกับอะตอมหรือไอออนที่พิจารณามากที่สุด



(a)



(b)



(c)

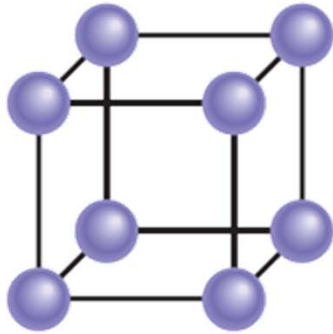
หน่วยเซลล์ลูกบาศก์อย่างง่าย (primitive/simple cubic cell, scc)

a) ภาพจากด้านบนของ 1 ชั้นของทรงกลม

b) หนึ่งหน่วยเซลล์ของ scc

c) การบรรจุทรงกลม 1 ลูกในหน่วยเซลล์ scc

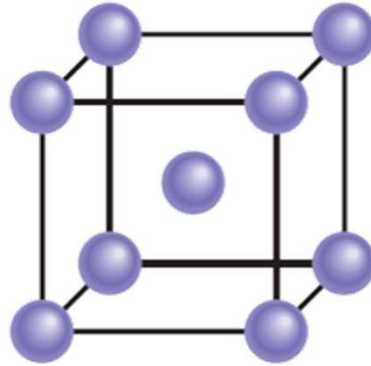
หน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ (Cubic unit cells)



simple cubic cell

(scc)

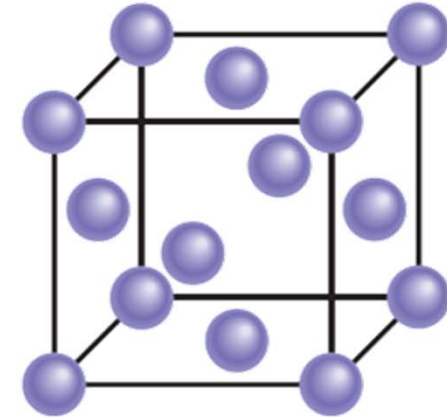
CN = 6



Body-centered cubic cell

(bcc)

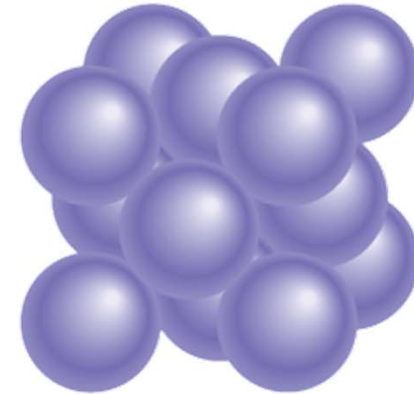
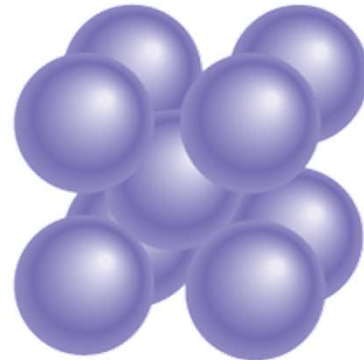
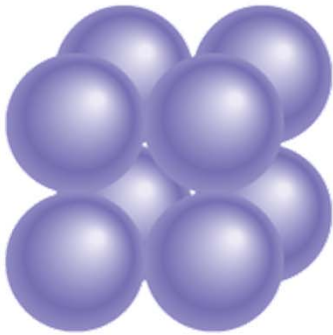
CN = 8

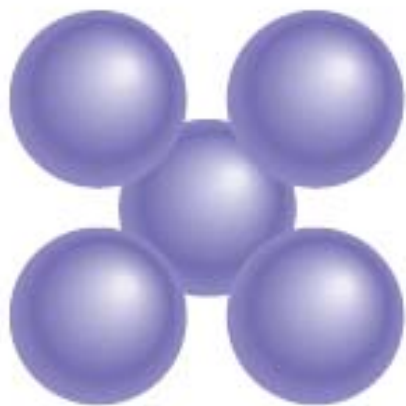


Face-centered cubic cell

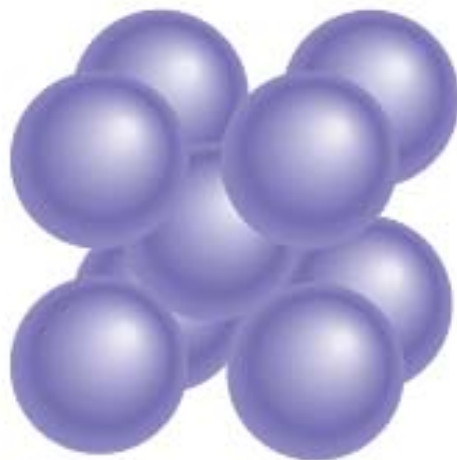
(fcc)

CN = 12





(a)



(b)



(c)

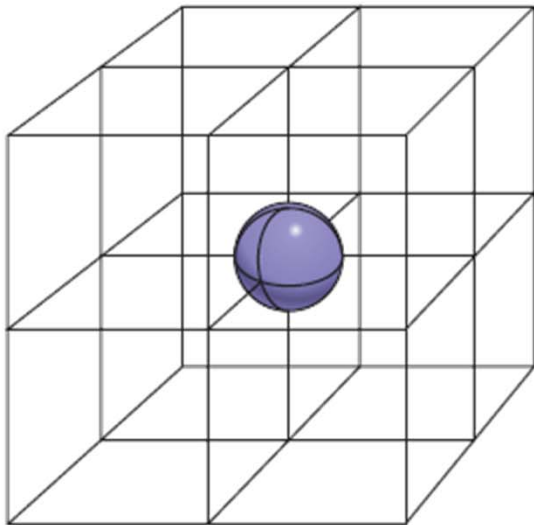
เซลล์ลูกบาศก์กลางตัว (Body-centered cubic cell, bcc)

a) ภาพจากด้านบนของ 1 ชั้นของทรงกลม

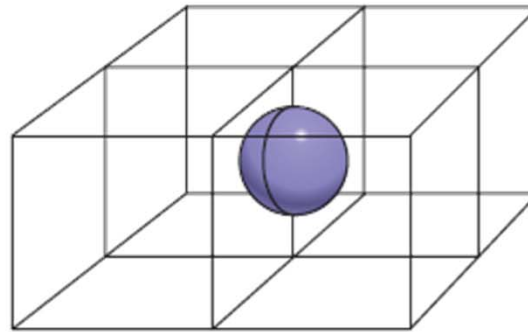
b) หนึ่งหน่วยเซลล์ของ bcc

c) การบรรจุทรงกลม 2 ลูกในหน่วยเซลล์ bcc

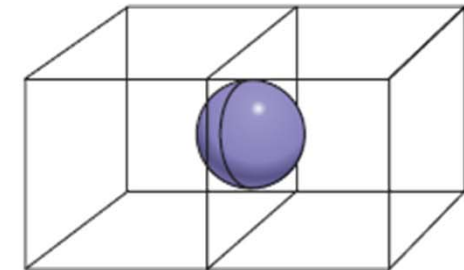
การพิจารณาจำนวนจุดแลตทิซใน 1 หน่วยเซลล์



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

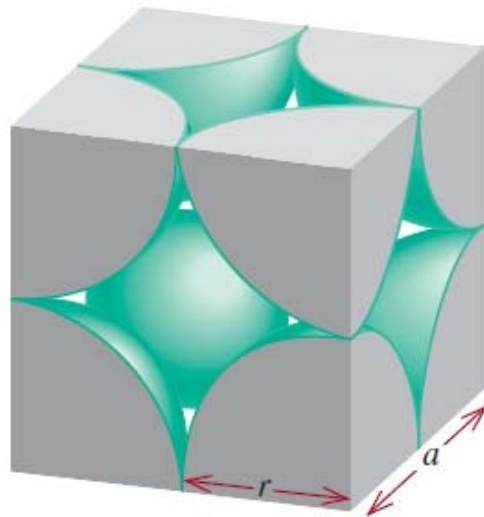
$\Rightarrow$

4

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

ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอม (r) และความยาวตามขอบ (a)

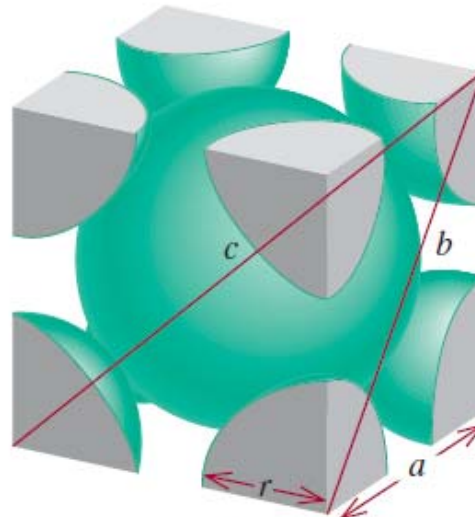
“scc”



scc

$$a = 2r$$

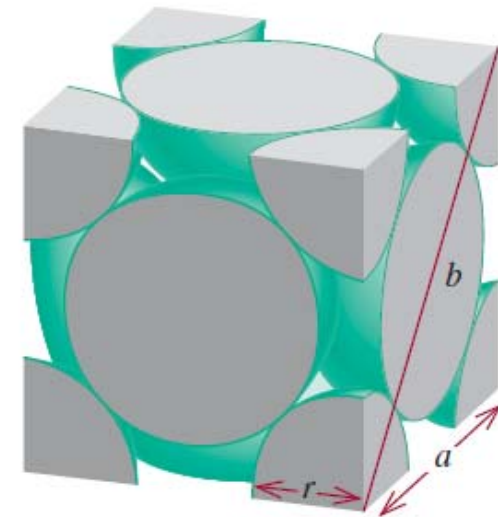
“bcc”



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

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

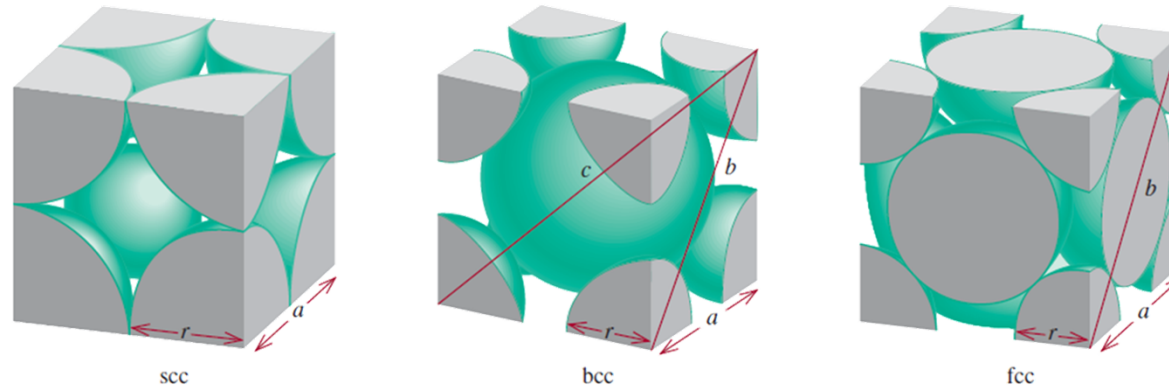
ประสิทธิภาพของการบรรจุ (Packing efficiency)

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

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

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

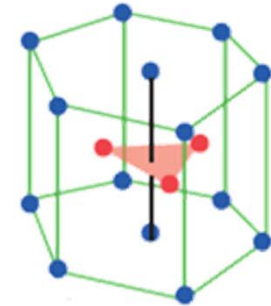
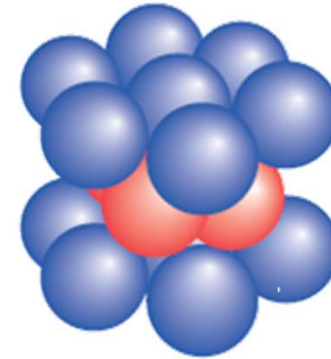
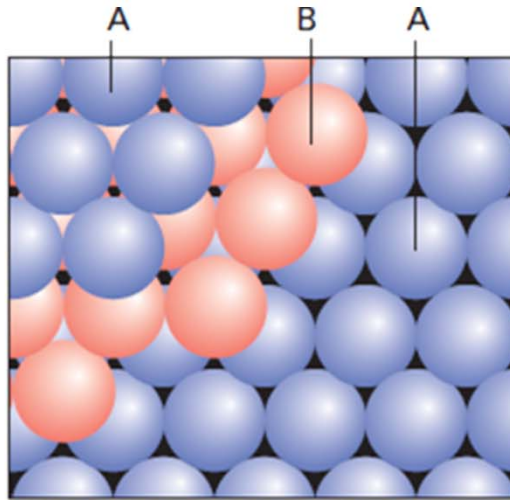
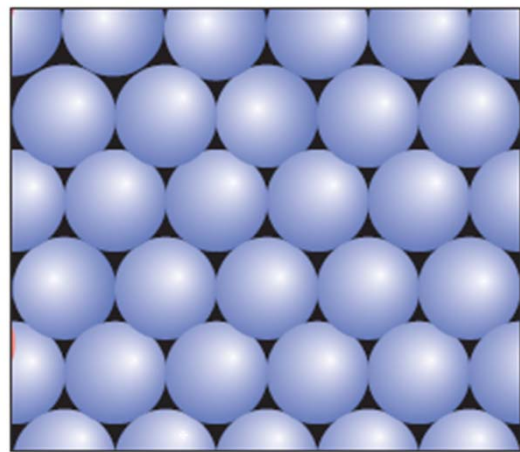
ความสัมพันธ์ในโครงสร้างของหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์



	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 %

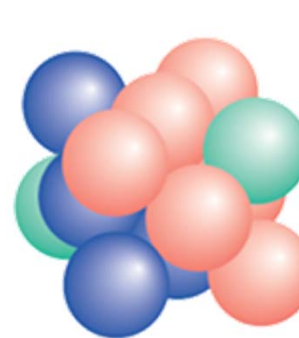
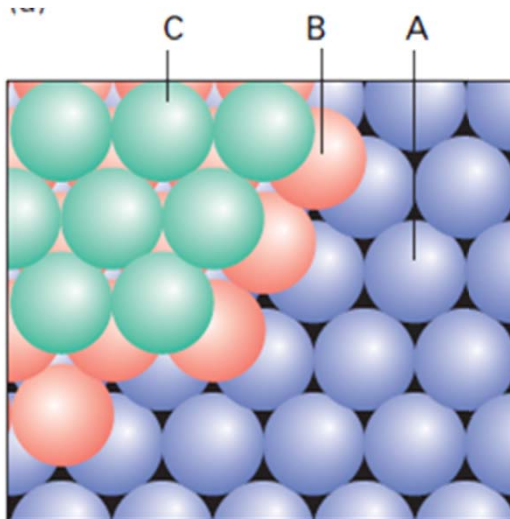
* a = length of unit cell

การจัดเรียงตัวแบบชิดกันมากที่สุด (Closest Packing)



hexagonal close-packed (hcp)

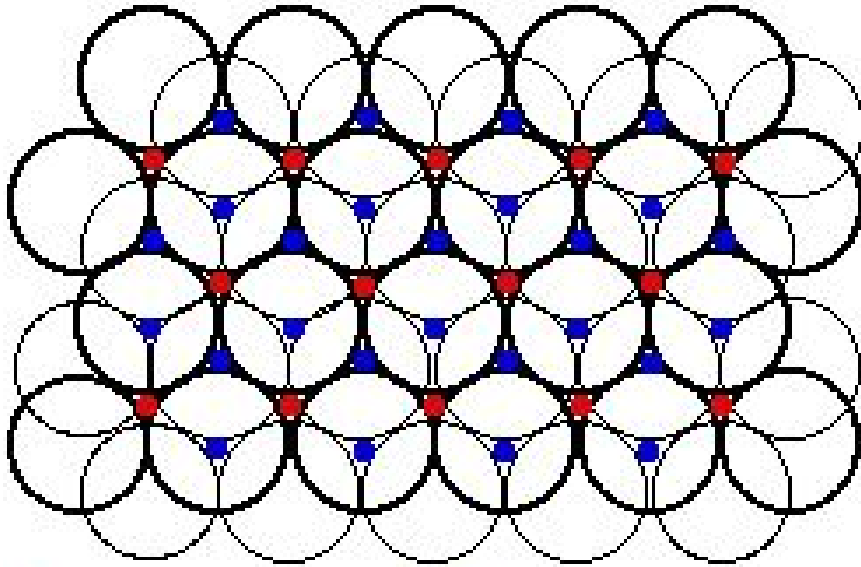
C.N. = 12 (3-6-3)



cubic close-packed (ccp)

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

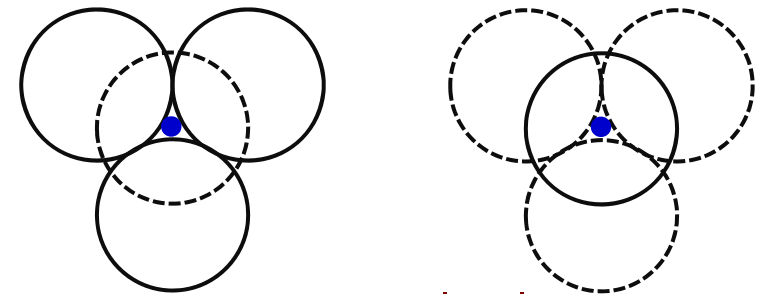
ชนิดช่องว่างที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้าง



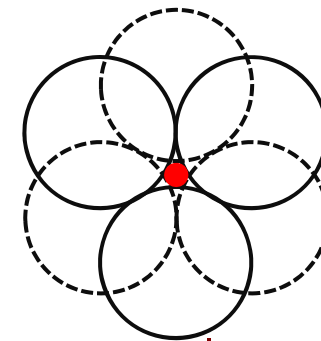
ในแต่ละชั้นที่เกิดจากอะตอมหรือไอออนทั้งหมดจำนวน

n อะตอม หรือไอออน จะทำให้เกิด

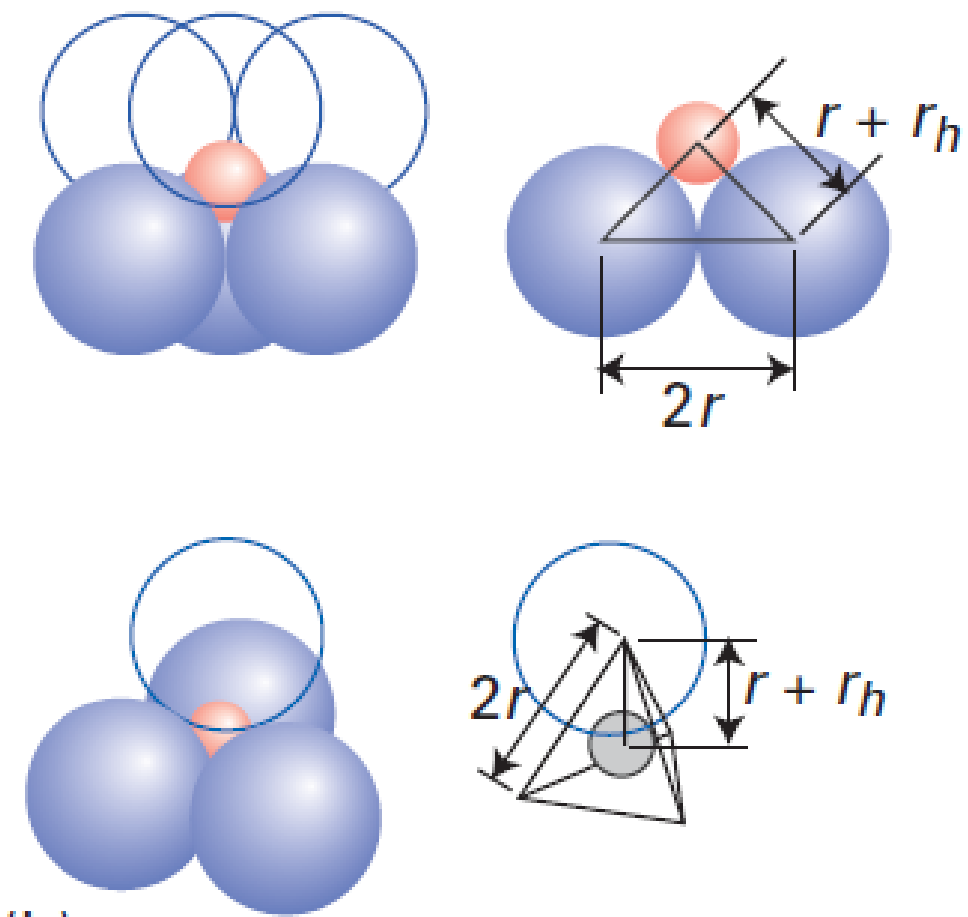
- ช่องว่างเตตระฮีดรอล = $2n$ ช่อง
- ช่องว่างออกตะฮีดรอล = n ช่อง



ช่องว่างทรงเหลี่ยมสี่หน้า
(Tetrahedral hole)



ช่องว่างทรงเหลี่ยมแปดหน้า
(Octahedral hole)



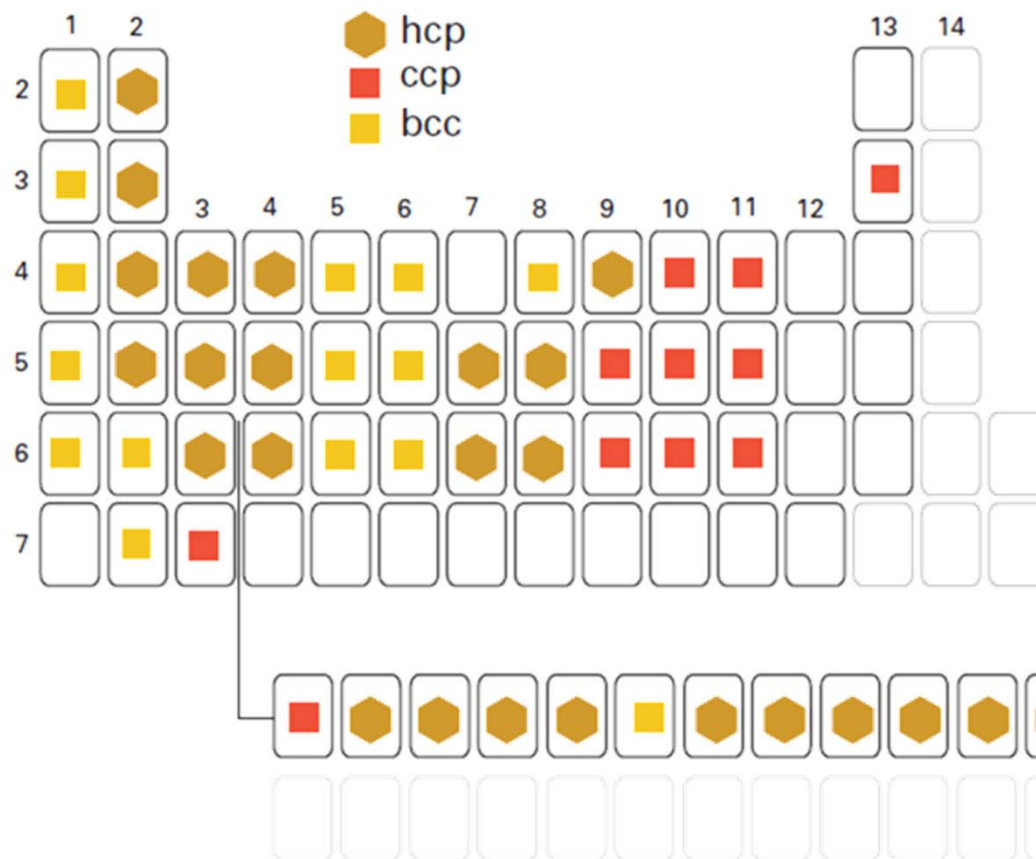
ขนาดของช่องว่างออกเตฮีดรอลใหญ่กว่าช่องว่างเตตระฮีดรอล

- ขนาดช่องว่างเตตระฮีดรอล = $0.225r$
- ขนาดช่องว่างออกเตฮีดรอล = $0.414r$

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)

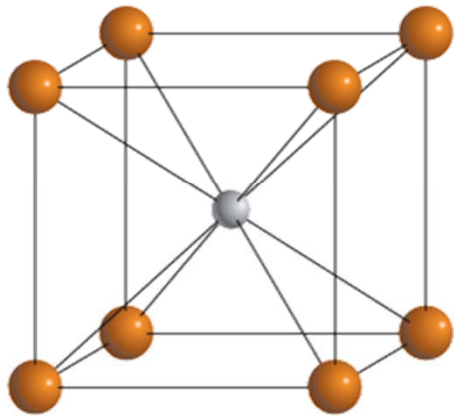
ตัวอย่าง 2 โลหะแมกนีเซียมมีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal closed packing ที่มีความหนาแน่น 1.74 g/cm³ จงคำนวณรัศมีของอะตอม Mg ในหน่วย pm
(กำหนดให้ Mg มีมวลอะตอมเท่ากับ 24.31 g/mol)

3. พันธะในของแข็ง

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

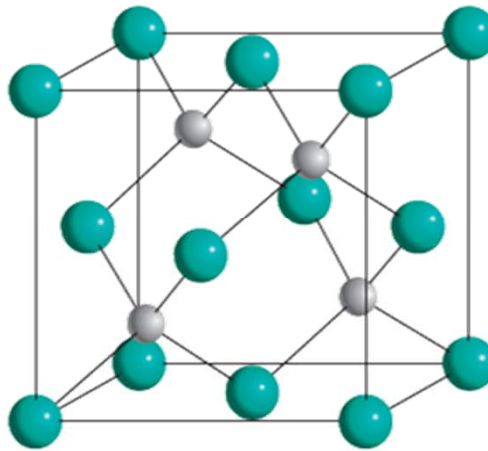
ผลึกไอออนิก (Ionic Crystals)

- ❖ ประกอบด้วยอนุภาคของไอออนบวกและไอออนลบเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ
- ❖ จุดเดือด จุดหลอมเหลวสูง



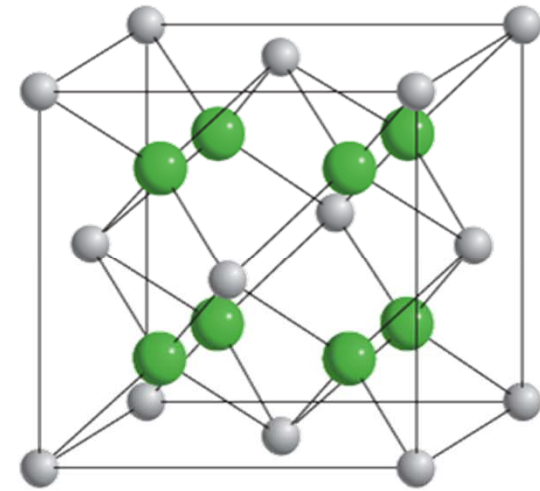
CsCl

- scc (Cs^+)



ZnS

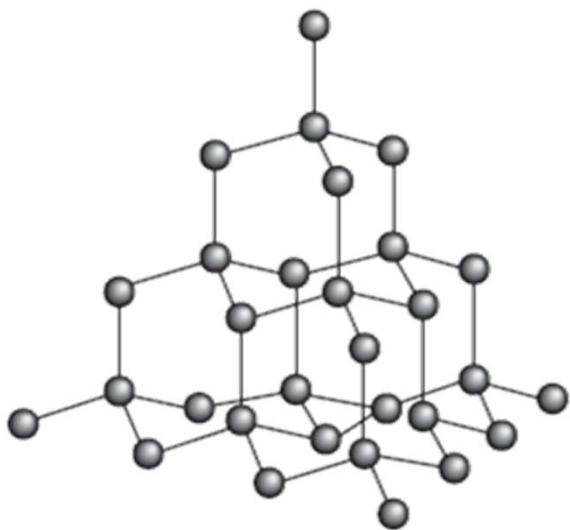
- fcc (S^{2-})
- ซิงค์เบลนด์ (zincblende)
- CuCl, BeS, CdS, HgS



CaF₂

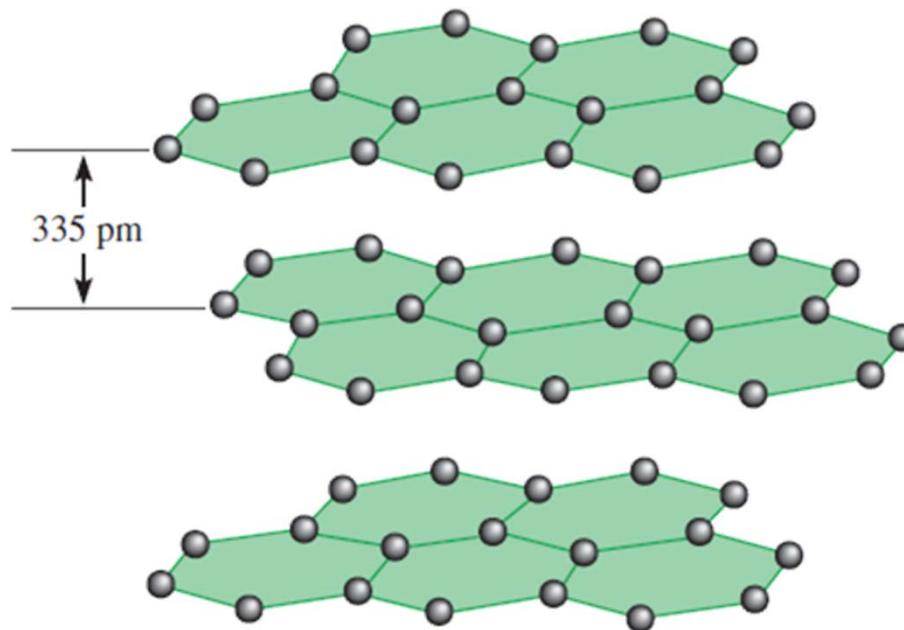
- fcc (Ca^{2+})
- ฟลูออไรท์ (fluorite)
- SrF_2 , BaF_2 , BaCl_2 , PbF_2

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)

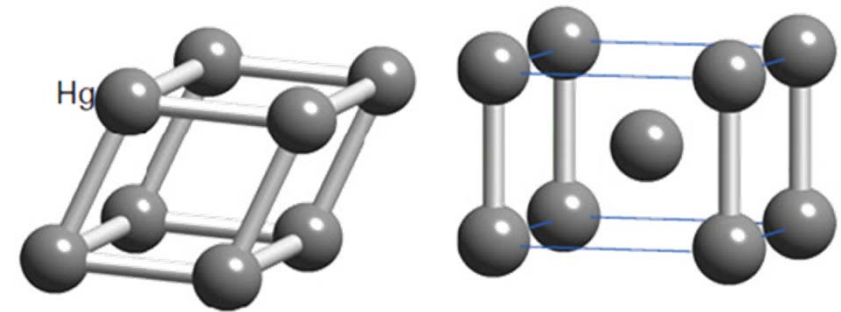
- ❖ จุดหลอมเหลวเป็นโมเลกุล
- ❖ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือ พันธะไฮโดรเจน

<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

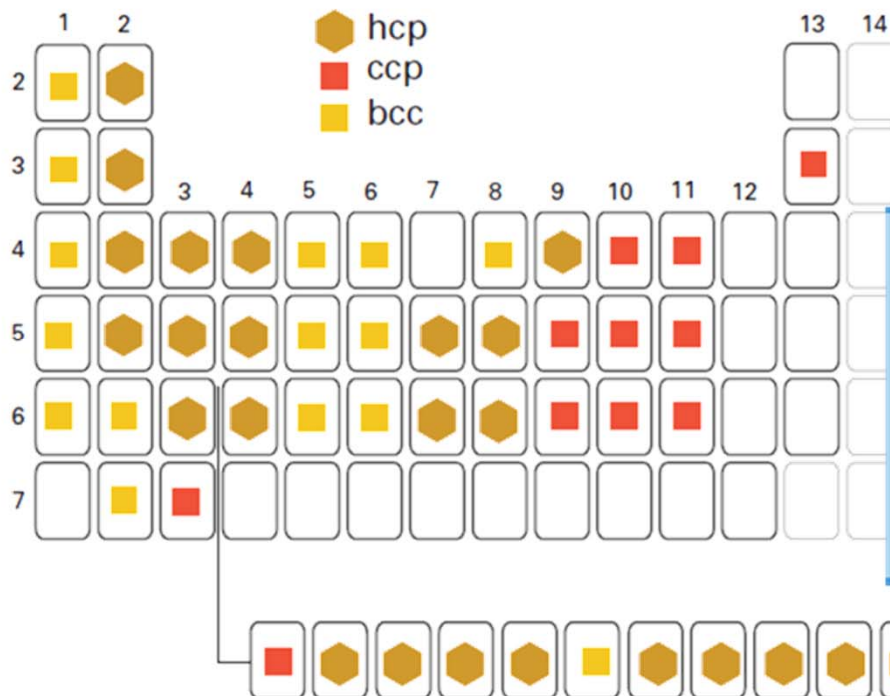


α -mercury

γ -mercury

“Polymorphism”

Polymorph (α , β , γ ,...)

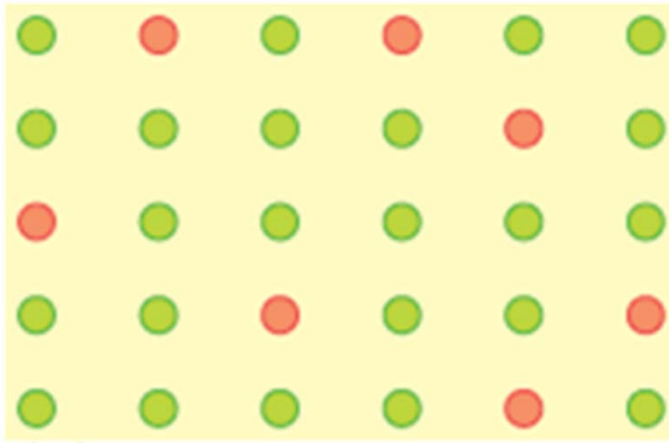


Crystal structure	Element
Hexagonal close-packed (hcp)	Be, Ca, Co, Mg, Ti, Zn
Cubic close-packed (ccp)	Ag, Al, Au, Cd, Cu, Ni, Pb, Pt
Body-centred cubic (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, alkali metals
Primitive cubic (cubic-P)	Po

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

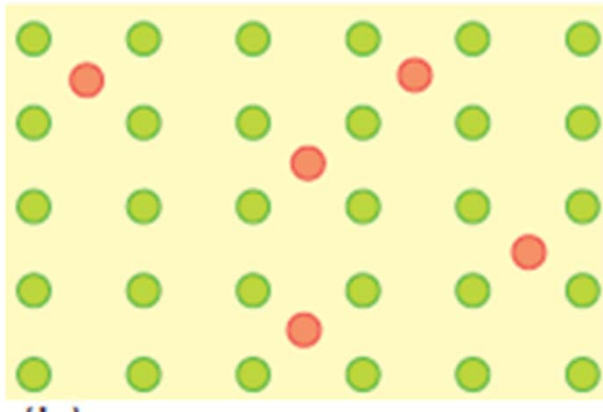
- สมบัติคล้ายกัน
- มีโครงสร้างผลึกเป็น fcc เหมือนกัน
- $r_{\text{Ni}} = 1.25 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}} = 1.28 \text{ \AA}$ (2.3%)

❖ Interstitial solid solutions (Non-metal & Metal)

ขนาดอะตอมที่จะใส่เข้าไป

octahedral hole = $0.414r$

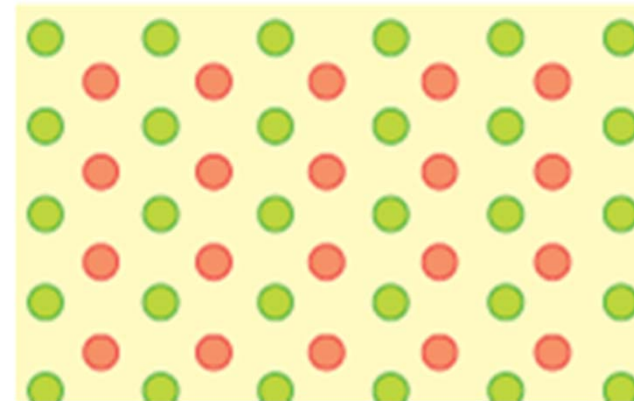
tetrahedral hole = $0.215r$



“random”



“solid solution”



“order”



“compound”

“Fe₃C”

4. โครงสร้างผลึกที่สำคัญ

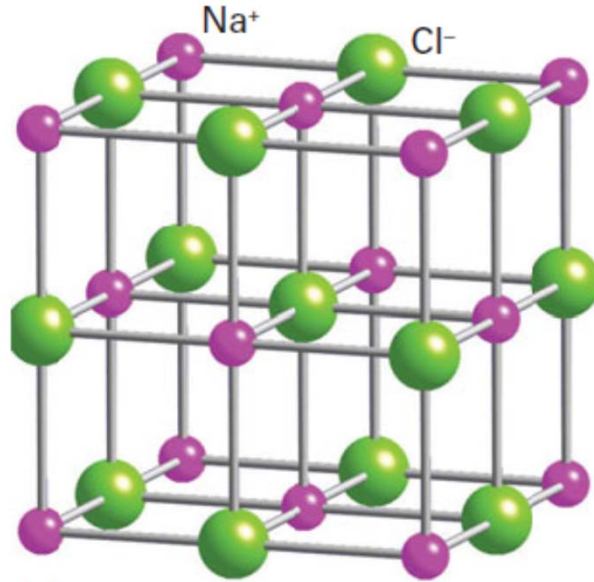
Ionic solid = Close packed structure of anions + Cations in T or O

❖ 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

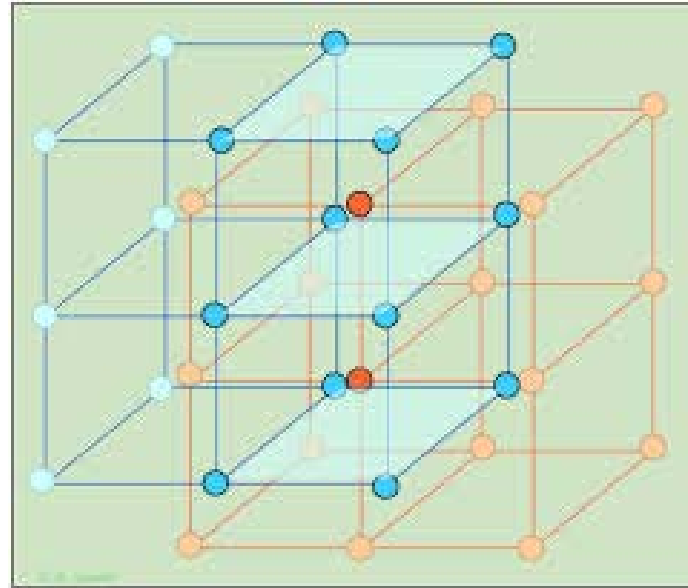
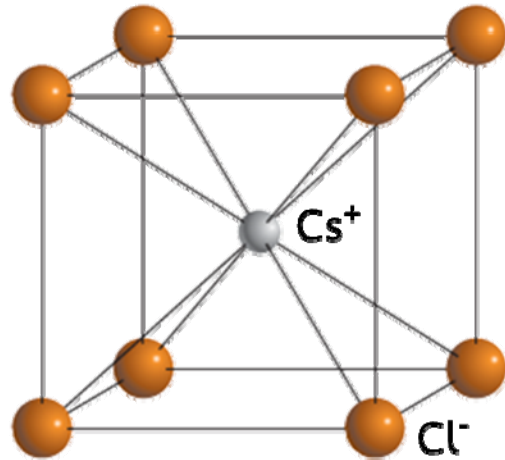
(Sodium chloride/Rock salt structure, NaCl)



- 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)

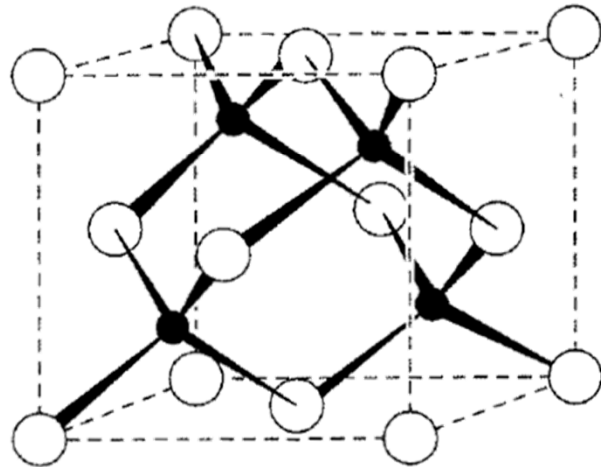
$Z = \text{no. of formula unit in 1 unit cell}$

2. โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ (Caesium chloride, CsCl)

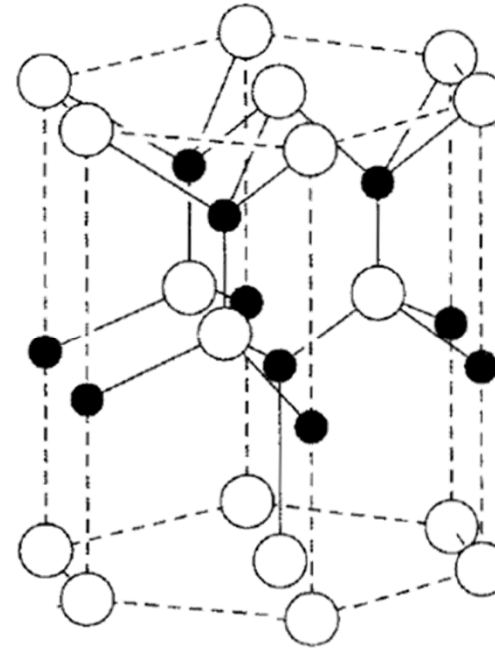


- โครงสร้างแบบลูกบาศก์อย่างง่ายของ Cl^- (Primitive cubic) โดยมี Cl^- อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของหน่วยเซลล์ และมี Cs^+ อยู่ตรงกลางเซลล์
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 8 : 8
- $Z = 1$ (1 หน่วยเซลล์ประกอบด้วย 1 หน่วยสูตร)

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



Zinc blend

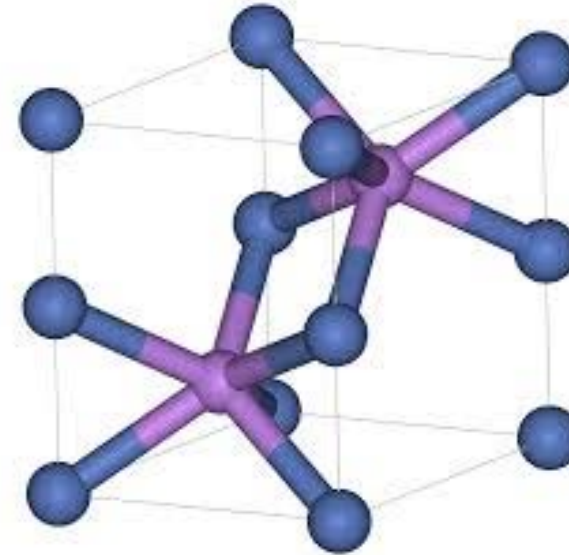
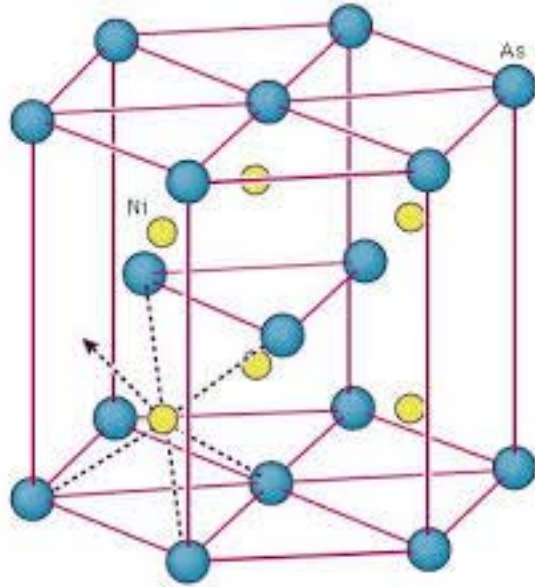


Wurtzite

- 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)

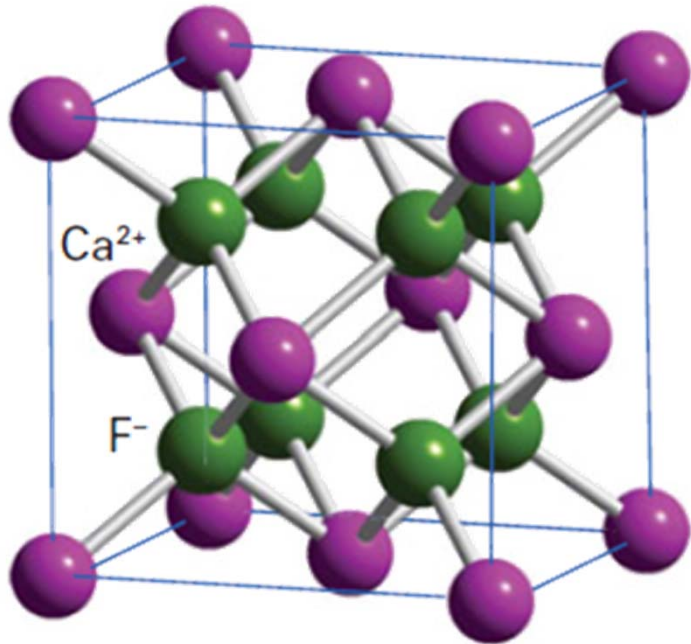


- Distorted hcp ของ As^{2-} และมี Ni^{2+} บรรจุอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอล
- เลขโคออร์ดิเนชันของโครงสร้างเป็น 6 : 6
- $Z = 2$

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)

❖ ของแข็งไอออนิกที่มีสูตรอย่างง่าย MX_2

1. โครงสร้างแบบฟลูออไรต์และแอนติฟลูออไรต์ (Fluorite and Antifluorite structures)



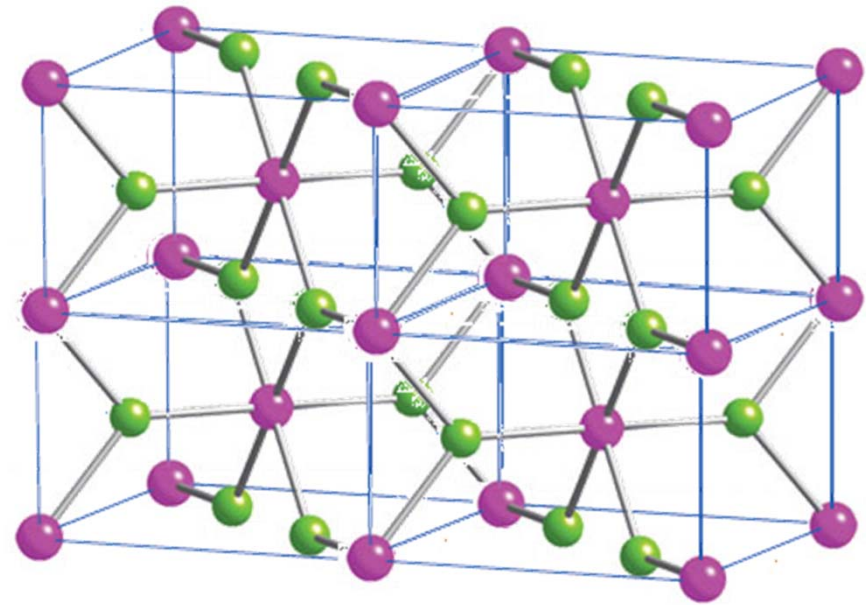
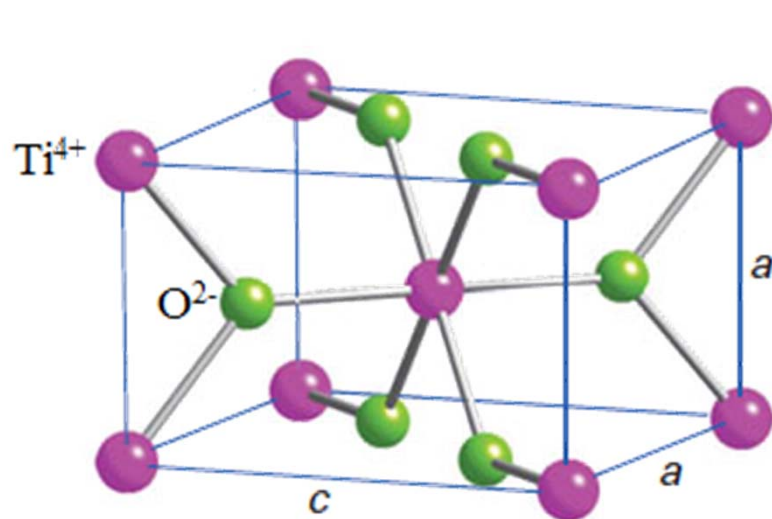
CaF_2 (Fluorite)

- โครงสร้างแบบ fcc ของ Ca^{2+} โดยมี F^- บรรจุอยู่ในทุกๆช่องว่างเตตระฮีดรอลทุกช่อง
- 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

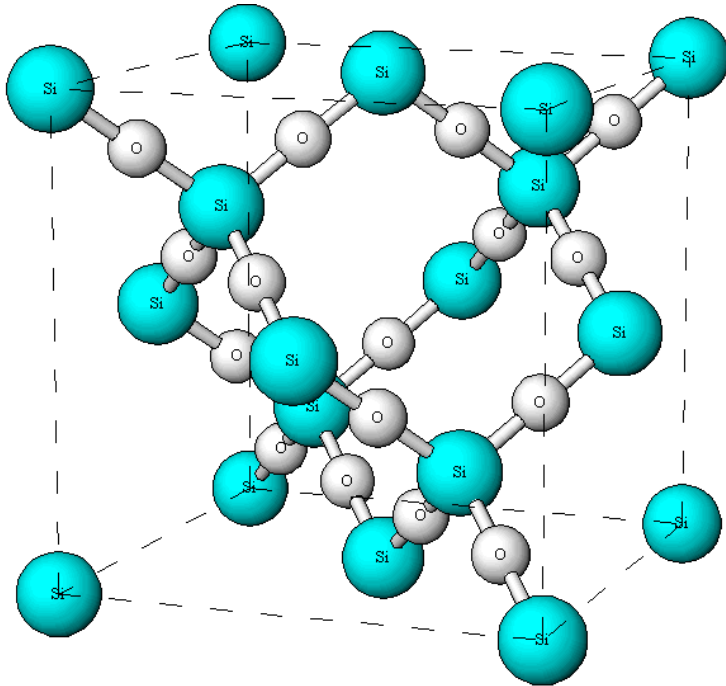
2. โครงสร้างแบบรูไทด์ (Rutile structure)



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)

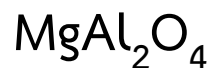
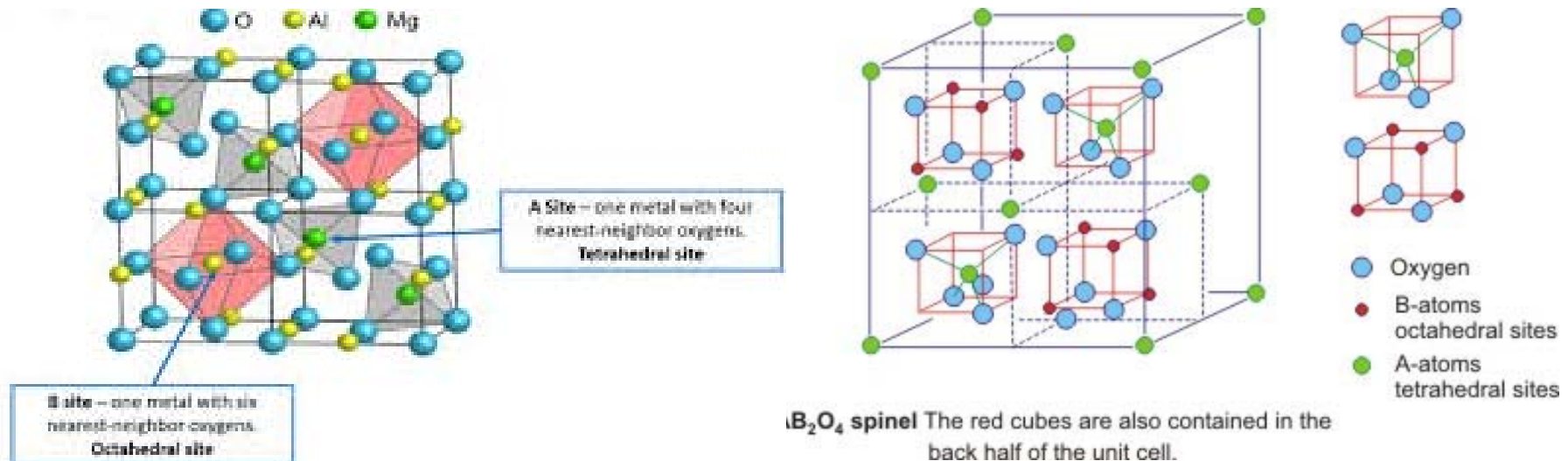


SiO_2 (β -Cristobalite)

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

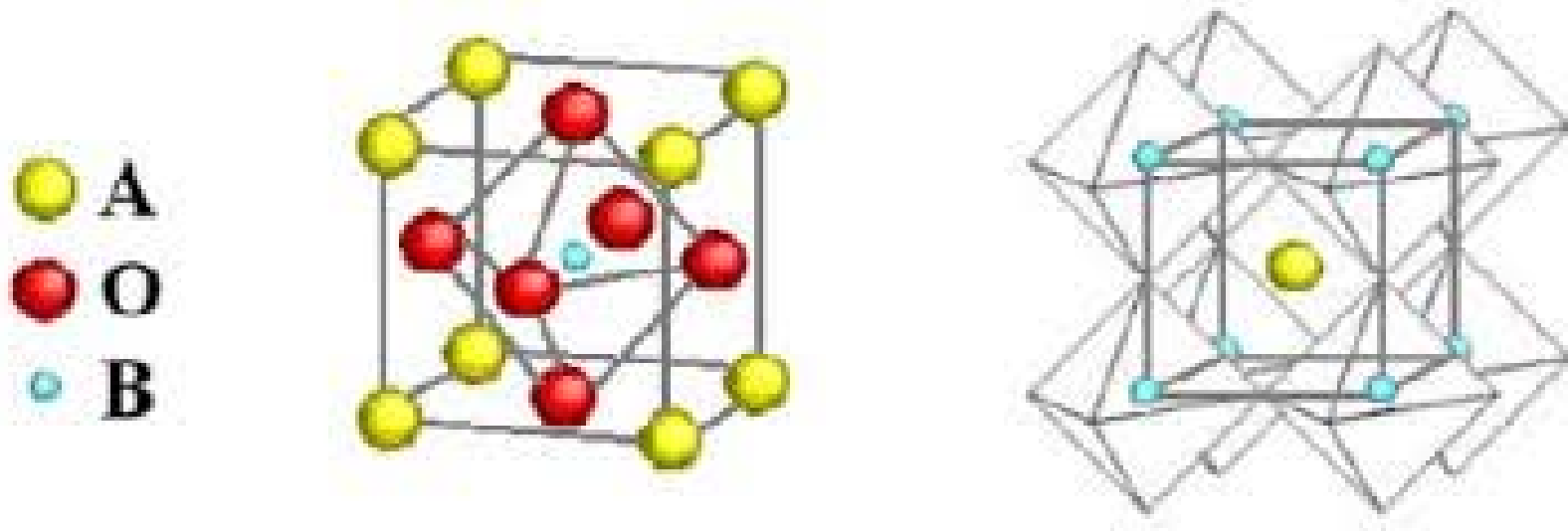
❖ โครงสร้างผลึกที่สำคัญอื่นๆ

1. โครงสร้างแบบสปินเนล (Spinel structures, AB_2O_4)



- สูตรทั่วไปคือ AB_2O_4 โดย A = ไอออนที่มีประจุ +2
 B = ไอออนที่มีประจุ +4
- การจัดเรียงตัวแบบ ccp ของออกไซด์ไอออน และมี A^{2+} และ B^{4+} 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

พลังงานโครงผลึก หรือ พลังงานแลตทิซ (Lattice energy)

“พลังงานที่ใช้ในการแยกผลึกของสารประกอบไอออนิกในสถานะของแข็งจำนวน 1 โมล
ออกเป็นไอออนในสถานะแก๊ส”

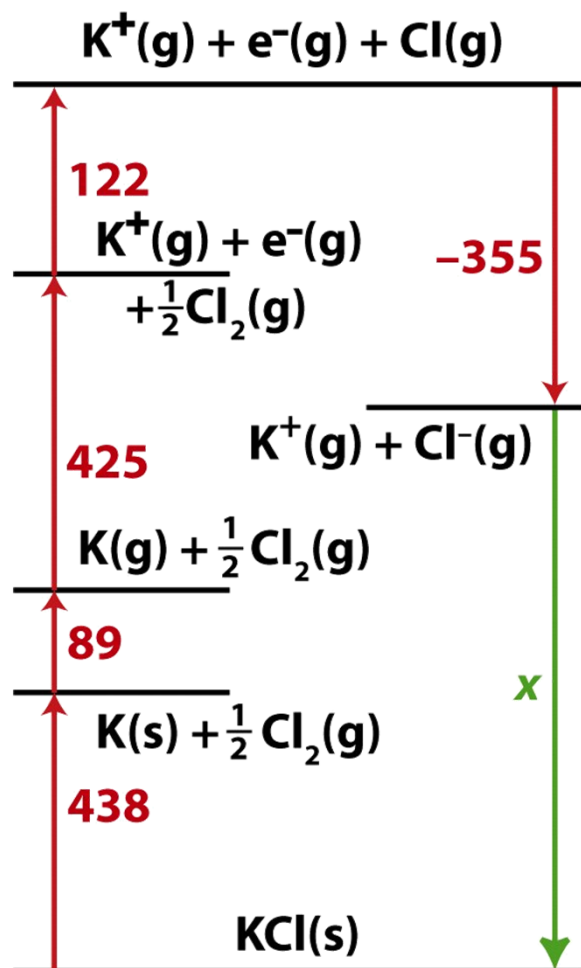


พลังงานแลตทิซไม่สามารถทำการทดลองหาได้โดยตรง



คำนวณ “วัฏจักรบอร์น-ฮาเบอร์ (Born-Haber cycle)”

- พลังงานการระเหิด (sublimation energy, ΔH_{sub})
- พลังงานการแตกตัว (dissociation energy, ΔH_{dis})
- พลังงานไอออไนเซชัน (ionization energy, I.E.)
- สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (electron affinity, E.A.)
- ความร้อนการก่อตัว (heat of formation, ΔH_f)
- พลังงานแลตทิซ (lattice energy, L)



ตัวอย่าง การเกิด KCl

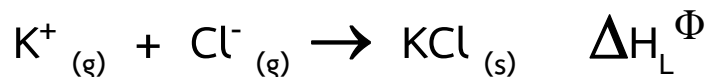


Figure 3-44

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

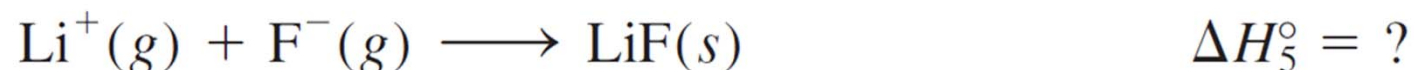
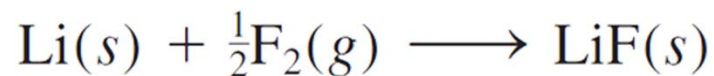
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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

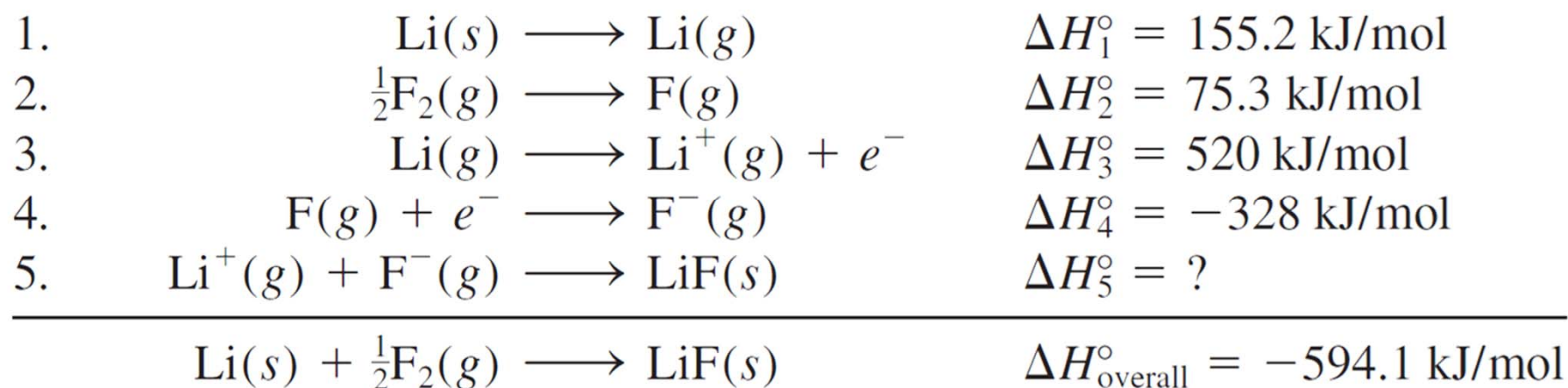
$$-438 = 89 + 425 + 122 + (-355) + \Delta H_{\text{L}}^{\Phi} \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

ตัวอย่าง การเกิด LiF



Lattice energy: energy + $\text{LiF}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g)$



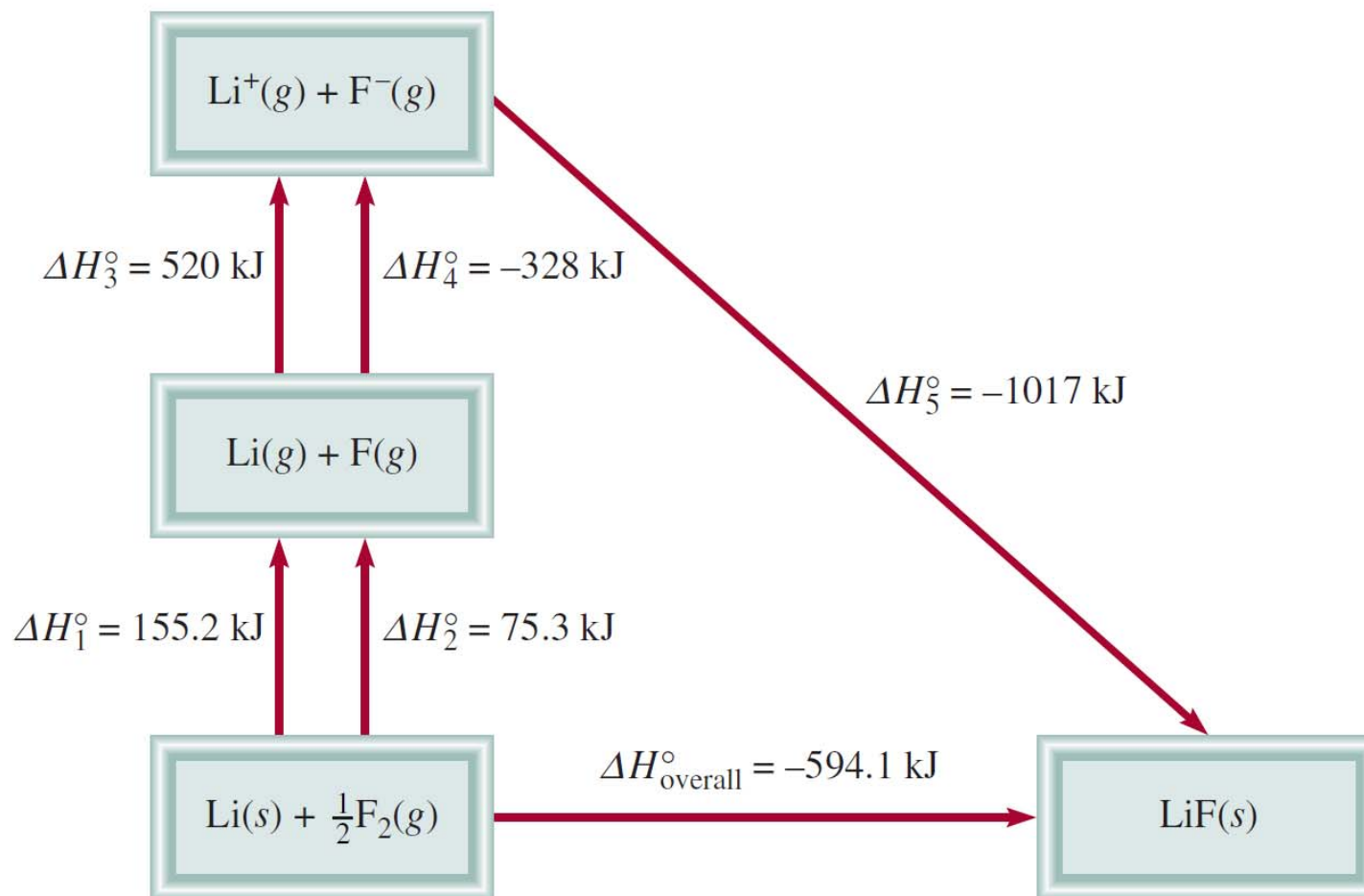
$$\Delta H_{\text{overall}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

$$-594.1 \text{ kJ/mol} = 155.2 \text{ kJ/mol} + 75.3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

$$\Delta H_5^\circ = -1017 \text{ kJ/mol}$$

$\therefore$ พลังงานแลตทิซ = 1017 kJ/mol

วัฏจักรบอร์น-ฮาเบอร์ (Born-Haber cycle) ของการเกิดสารประกอบ LiF



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}

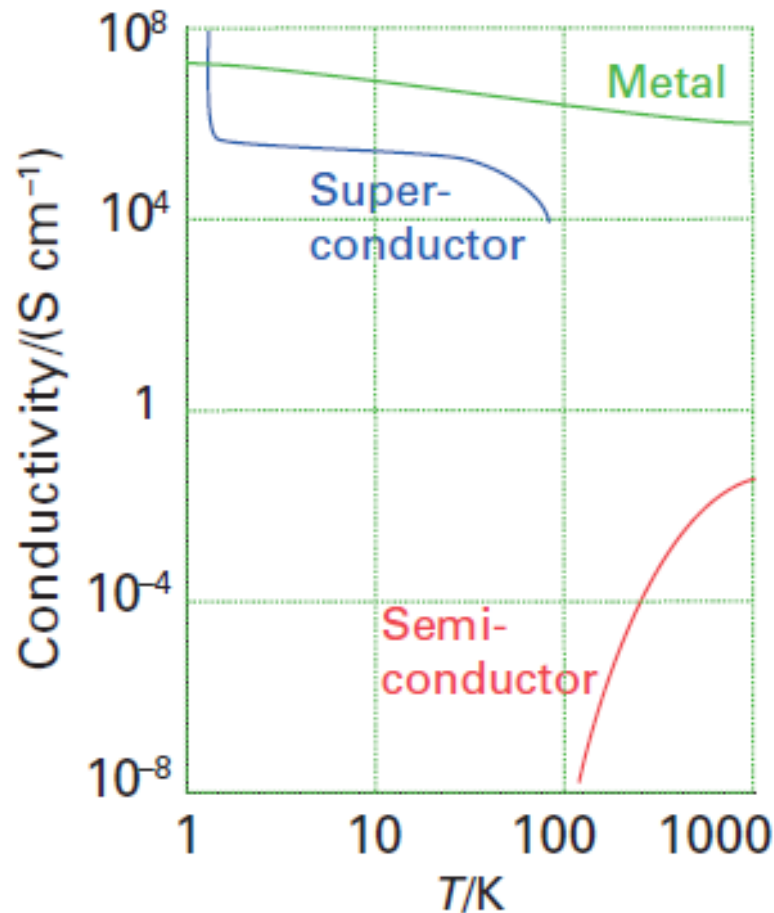
“พลังงานแลตทิซ บอกเสถียรภาพของของแข็งไอออนิก”

TABLE 9.1 Lattice Energies and Melting Points of Some Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Halides and Oxides

Compound	Lattice Energy (kJ/mol)	Melting Point (°C)
LiF	1017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2527	714
Na ₂ O	2570	Sub*
MgO	3890	2800

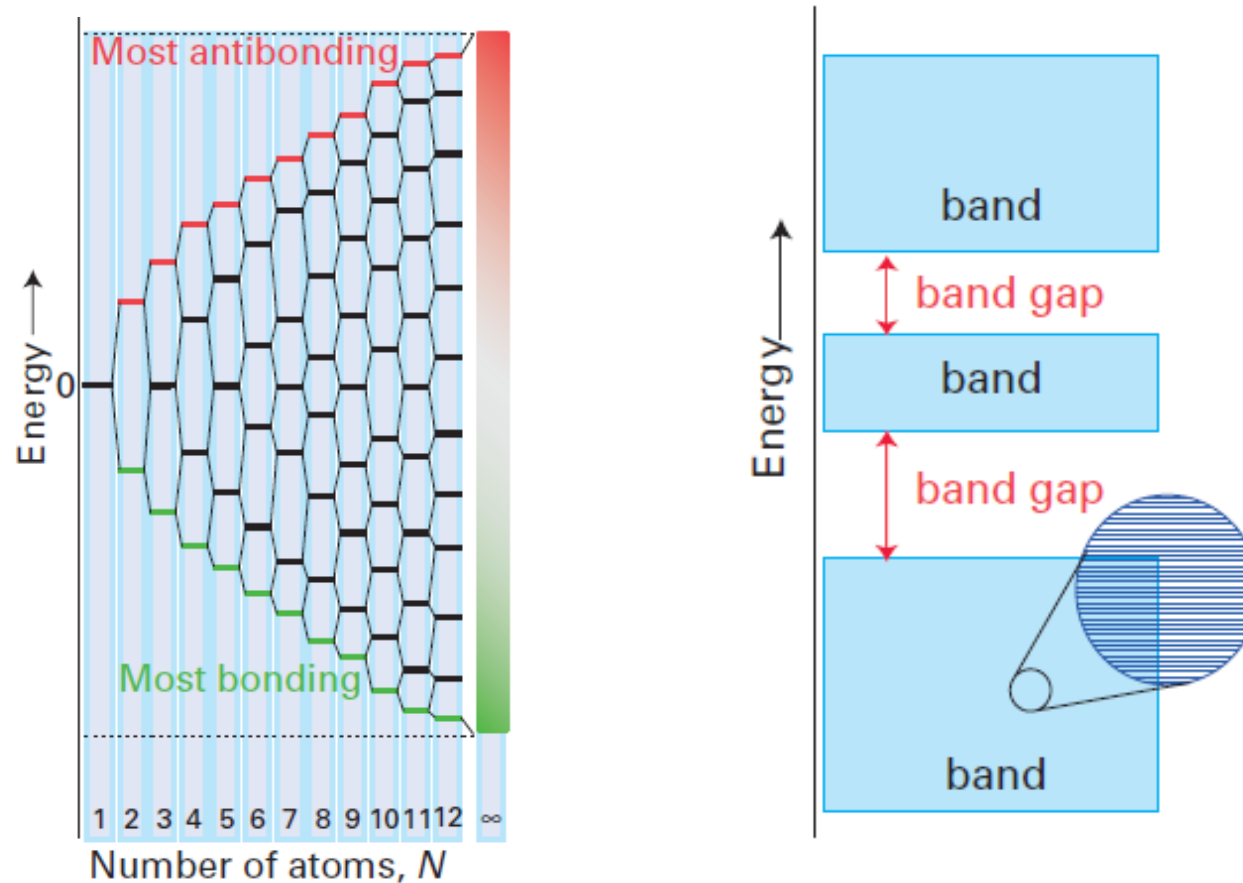
*Na₂O sublimes at 1275°C.

5. สารตัวนำ กึ่งตัวนำ และฉนวน



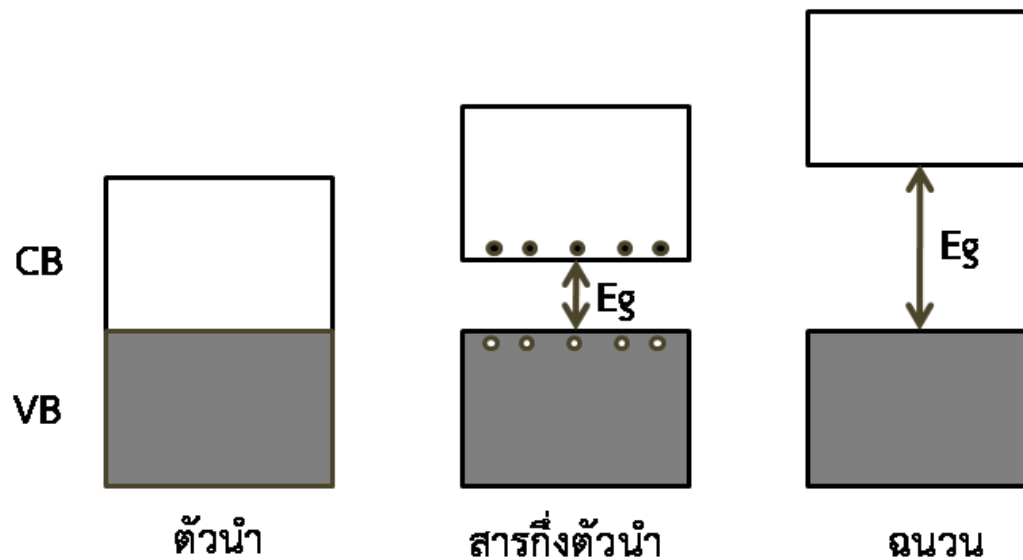
- สารตัวนำ (conductor) : การนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เช่น โลหะต่างๆ
- สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) : การนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เช่น Si Ge GaAs
- ฉนวน (insulator) : การนำไฟฟ้าต่ำ แต่จะนำได้เพิ่มขึ้นเมื่อ อุณหภูมิสูงขึ้น เช่น ควอตซ์ พลาสติก แก้ว กระจก
- สารตัวนำยิ่งยวด (superconductor) : ความต้านทานเป็นศูนย์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature) เช่น Hg ($T_c = 4.18\ K$)

ทฤษฎีแถบ (Band Theory)



- การรวมกันของออร์บิทัลเชิงอะตอมเป็นออร์บิทัลเชิงโมเลกุล เมื่อจำนวนอะตอมเพิ่มมากขึ้นมีอันตรกิริยาระหว่างอะตอมมากขึ้น
- แถบพลังงานที่แสดงช่วงที่อิเล็กตรอนอยู่ได้ (allowed energy bands)
- แถบพลังงานที่อิเล็กตรอนอยู่ไม่ได้ เรียกว่า แถบพลังงานต้องห้าม (forbidden energy bands)

สารตัวนำ กึ่งตัวนำ และฉนวน



Some typical band gaps at 298 K

Material	E_g /eV
Carbon (diamond)	5.47
Silicon carbide	3.00
Silicon	1.11
Germanium	0.66
Gallium arsenide	1.35
Indium arsenide	0.36

- การที่ระดับพลังงานของแต่ละออร์บิทัลเชิงโมเลกุลอยู่ชิดติดกันมากจนเกิดเป็นแถบขึ้นมา
แถบที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่เรียกว่าแถบเวเลนซ์ (Valence band)
แถบของออร์บิทัลที่ว่าง ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เรียกว่า แถบนำไฟฟ้า (Conduction band)
- การนำไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจาก Valence band ไปยัง แถบนำไฟฟ้า Conduction band
- พลังงานที่แยกระหว่าง Valence band และ Conduction band เรียกว่า Band gap energy (E_g)

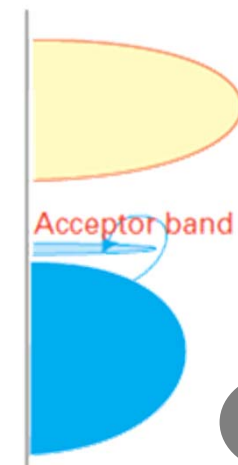
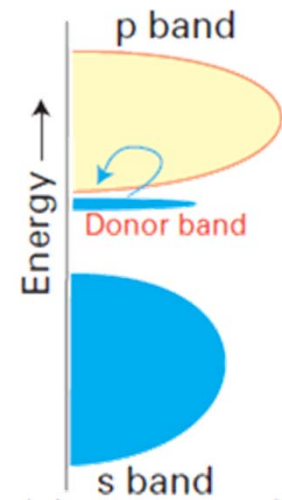
สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

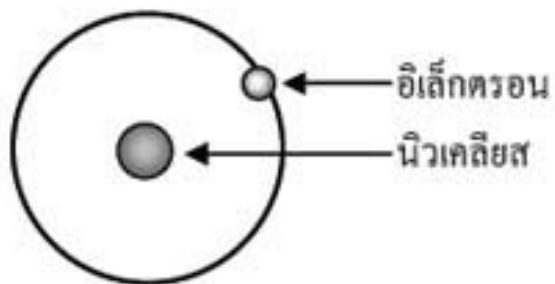
❖ Intrinsic semiconductor (เกิดช่องว่างใน Valence band)

- E_g มีค่าน้อย ทำให้ e^- ใน Valence band สามารถเคลื่อนที่ไปยัง Conduction band ได้

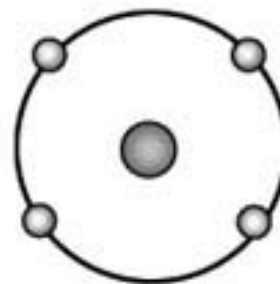
❖ Extrinsic semiconductor (เติมสารอื่นลงไปในผลึก)

- **n-type:** อะตอมของสารกึ่งตัวนำถูกแทนที่ด้วยอะตอมที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่าอยู่ 1 ตัว เช่น เติม P หรือ As ลงในผลึกของ Si ซึ่งอิเล็กตรอนที่มากขึ้นจะทำให้เกิดแถบใหม่ที่เรียกว่า donor band อยู่ต่ำกว่าแถบนำ
- **p-type:** อะตอมของสารกึ่งตัวนำถูกแทนที่ด้วยอะตอมที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่าอยู่ 1 ตัว เช่น เติม Al หรือ Ga ลงในผลึกของ Si โดยอิเล็กตรอนที่น้อยลงจึงเกิดแถบใหม่ที่เรียกว่า acceptor band ซึ่งอยู่สูงกว่าแถบวงเวเลนซ์

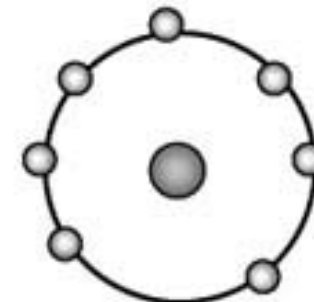




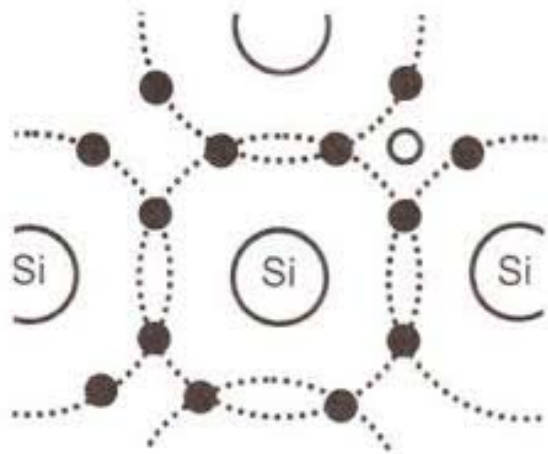
ตัวนำ



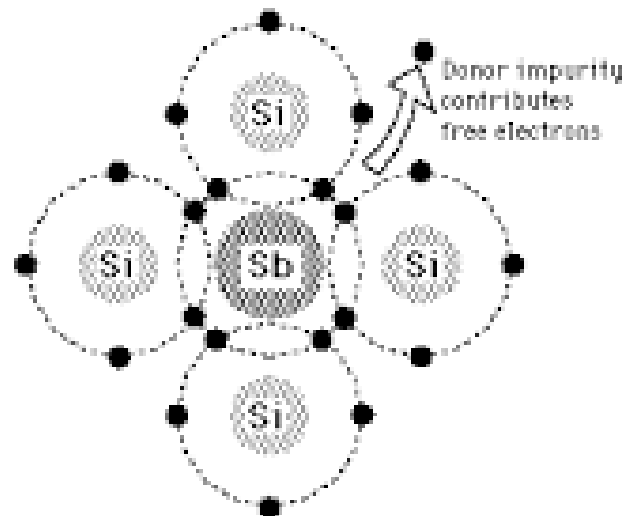
สารกึ่งตัวนำ



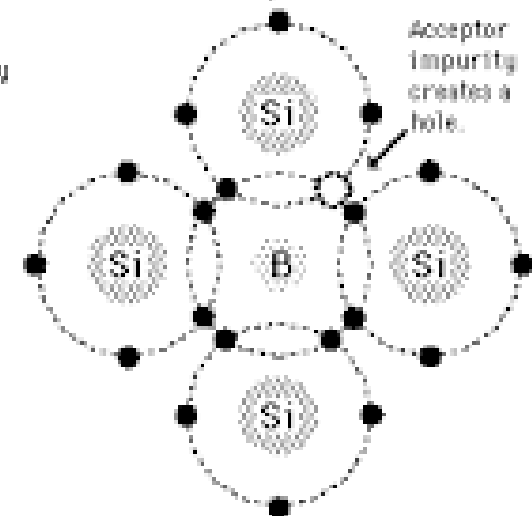
ฉนวน



N-Type

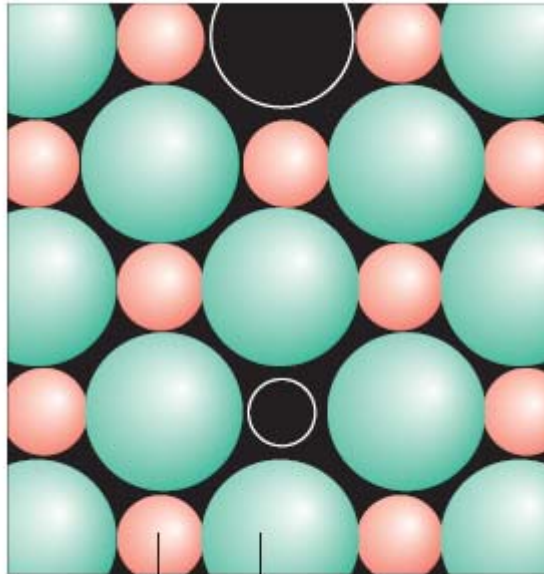


P-Type



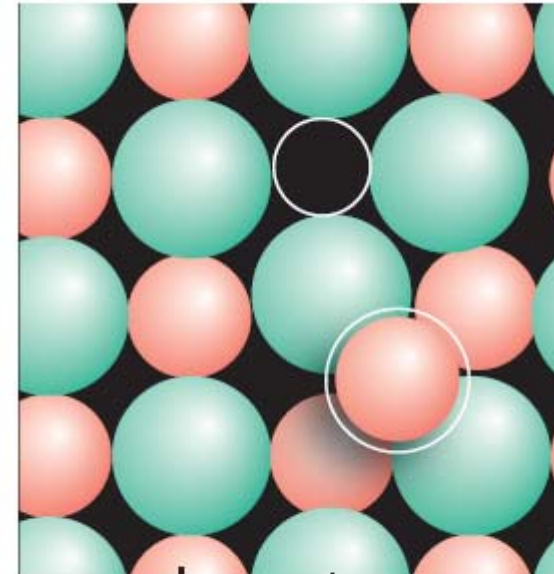
6. ความบกพร่องในผลึก (Defect)

1. Intrinsic point defects



“Schottky defect”

ไอออนบวกและไอออนลบหายไปจาก
ตำแหน่งปกติ



“Frenkel defect”

ไอออนซึ่งควรจะอยู่ในตำแหน่งปกติ เข้าไป
แทรกอยู่ใน interstitial site ทำให้ปกตินั้น
เกิดช่องว่างขึ้น

2. Extrinsic point defects “doping with an impurity atom”

Mineral or gemstone	Colour	Parent formula	Dopant or defect responsible for the colour
Ruby	Red	Al_2O_3	Cr^{3+} replacing Al^{3+} in octahedral sites
Emerald	Green	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Cr^{3+} replacing Al^{3+} in octahedral sites
Tourmaline	Green or pink	$\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_3)_6\text{F}_4$	Cr^{3+} or Mn^{2+} replacing Li^+ and Al^{3+} in octahedral sites respectively
Garnet	Red	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Fe^{2+} replacing Mg^{2+} in 8-coordinate sites
Peridot	Yellow-green	Mg_2SiO_4	Fe^{2+} replacing Mg^{2+} in 6-coordinate sites
Sapphire	Blue	Al_2O_3	Electron transfer between Fe^{2+} and Ti^{4+} replacing Al^{3+} in adjacent octahedral sites
Diamond	Colourless, pale blue or yellow	C	Colour centres from N
Amethyst	Purple	SiO_2	Colour centre based on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$
Fluorite	Purple	CaF_2	Colour centre based on trapped electron

7. การสังเคราะห์ และการวิเคราะห์ของแข็ง

การสังเคราะห์

- ปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid state reaction)
- เทคนิคโซลโว/ไฮโดรเทอร์มอล (Solvo/Hydrothermal)
- เทคนิคซอล-เจล (Sol-gel)
- การตกตะกอน (Precipitation)

การวิเคราะห์

- | | |
|----------------------------|------------------------------------|
| ▪ Physical Characteristics | ▪ Spectroscopic/Structural Methods |
| - สี | - UV-Vis |
| - ขนาด/ลักษณะอนุภาค | - IR / Raman |
| - ธาตุองค์ประกอบ | - X-Ray diffraction |

ปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid state reaction)

- Oldest and most common
- Direct reaction between solid precursors
- Ready availability of solid precursors
(oxide, carbonates, nitrate)
- Low cost for mass production
- Inert container
- High active surface area and intimate contact
- Require high temperature



Ball milling



Sieving



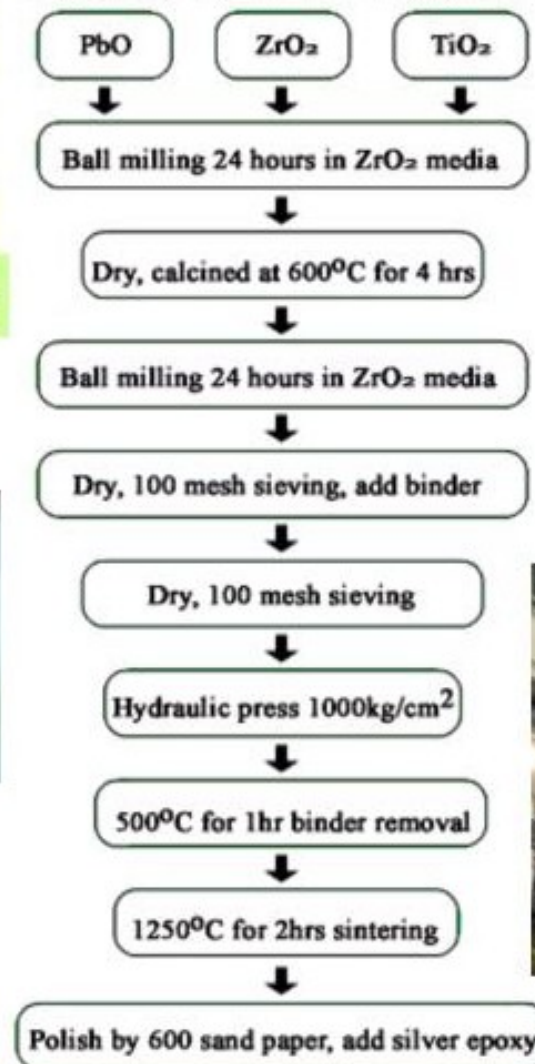
Molding



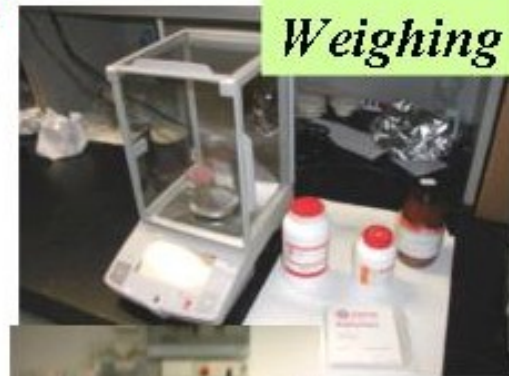
Mounting



Processing of PZT ceramics



Weighing



Drying



Sintering

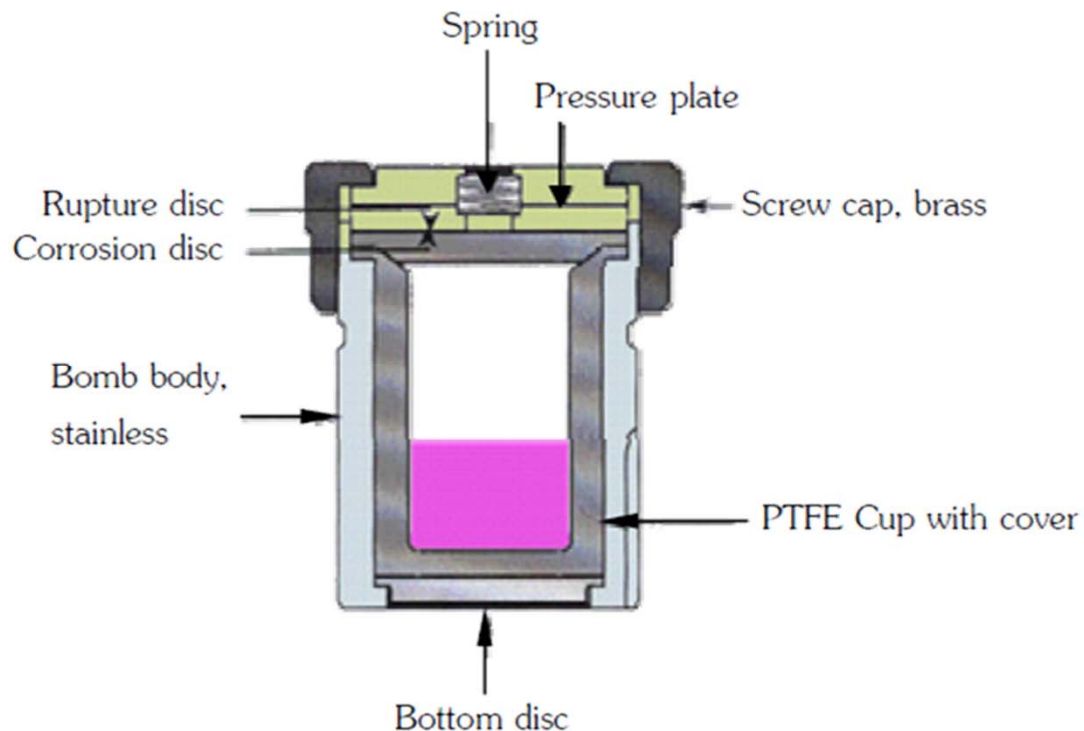


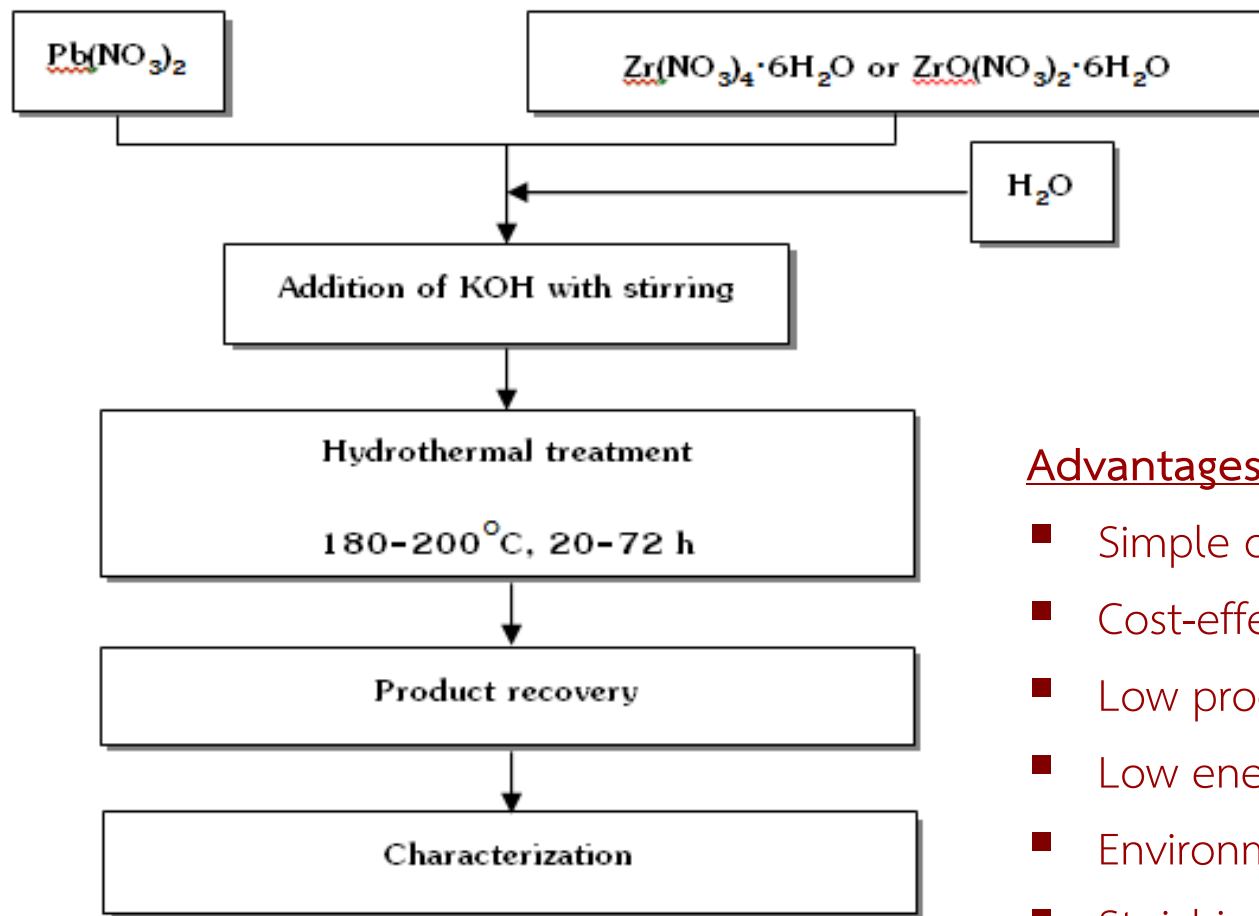
Pressing



เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

“กระบวนการสังเคราะห์สารภายในระบบปิดที่มีน้ำเป็นตัวกลางที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง (>25 องศาเซลเซียส) และความดันอันเนื่องมาจากความดันไอเหนือสารละลาย เพื่อให้สารผลิตภัณฑ์ตกผลึกออกจากสารละลายโดยตรง”





Advantages

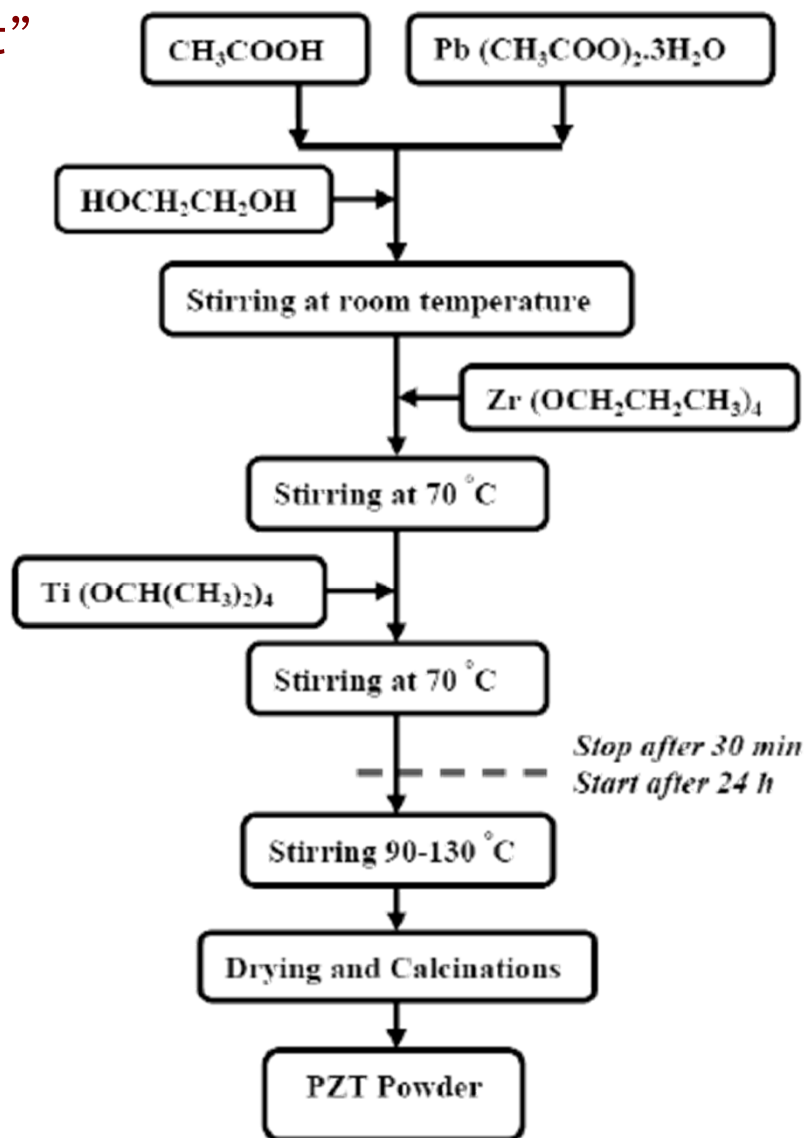
- Simple one-pot synthesis
- Cost-effective chemicals
- Low processing temperature
- Low energy consumption
- Environmentally benign
- Stoichiometric control etc.

Limitations

- High vapor pressures of organic solvent
- Dissolvable property of solvent

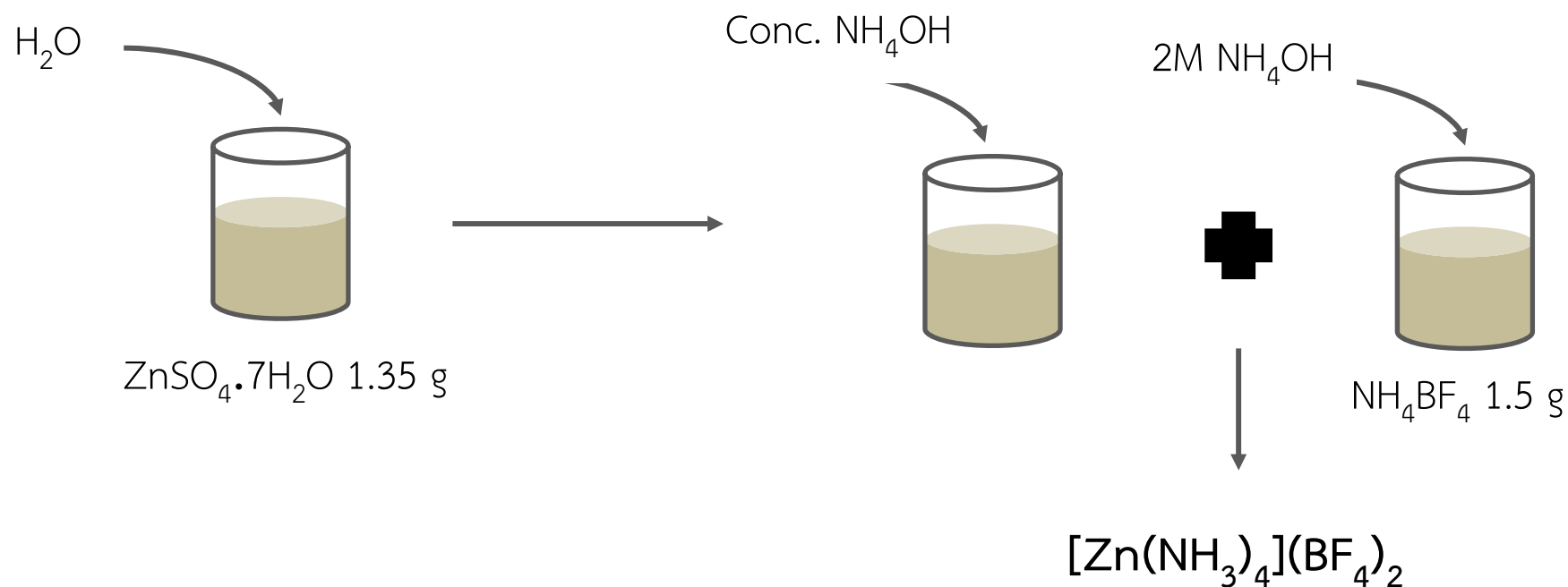
เทคนิคซอล-เจล (Sol-gel)

“a process to form materials via a sol, gelation of the sol, and finally removal of the solvent”



การตกตะกอน (Precipitation)

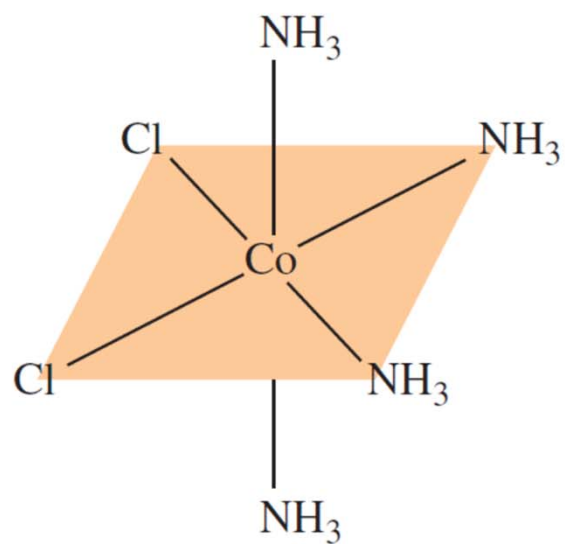
Preparation and analysis of tetraamminezinc(II) complex $\Rightarrow$ Exp 4



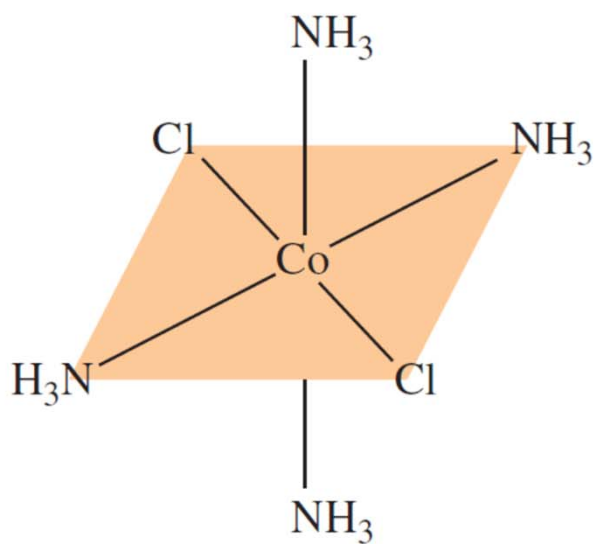
Comparisons between the hydrothermal technique and the other preparative techniques

Comparative details	Solid state reaction	Sol-gel	Coprecipitation	Hydrothermal
Cost	Low-moderate	High	Moderate	Moderate
Compositional control	Poor	Excellent	Good	Good-Excellent
Morphology control	Poor	Moderate	Moderate	Good
Powder reactivity	Poor	Good	Good	Good
Purity (%)	< 99.5	< 99.9	> 99.9	> 99.9
Calcination step	Yes	Yes	Yes	No
Milling step	Yes	Yes	Yes	No

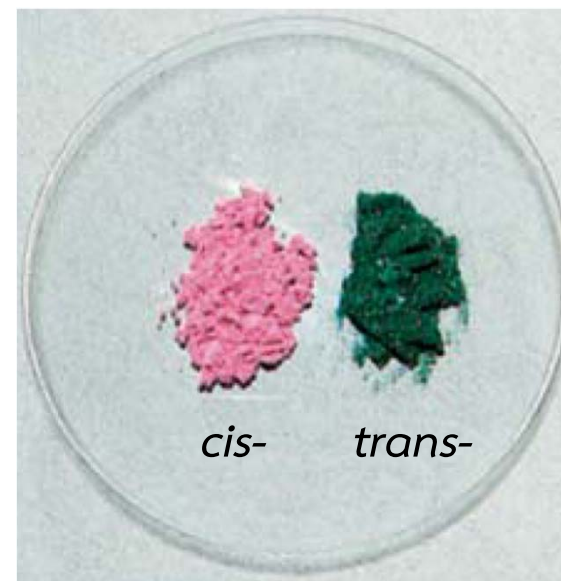
การวิเคราะห์ของแข็ง



cis-[Co(NH₃)₄Cl₂]

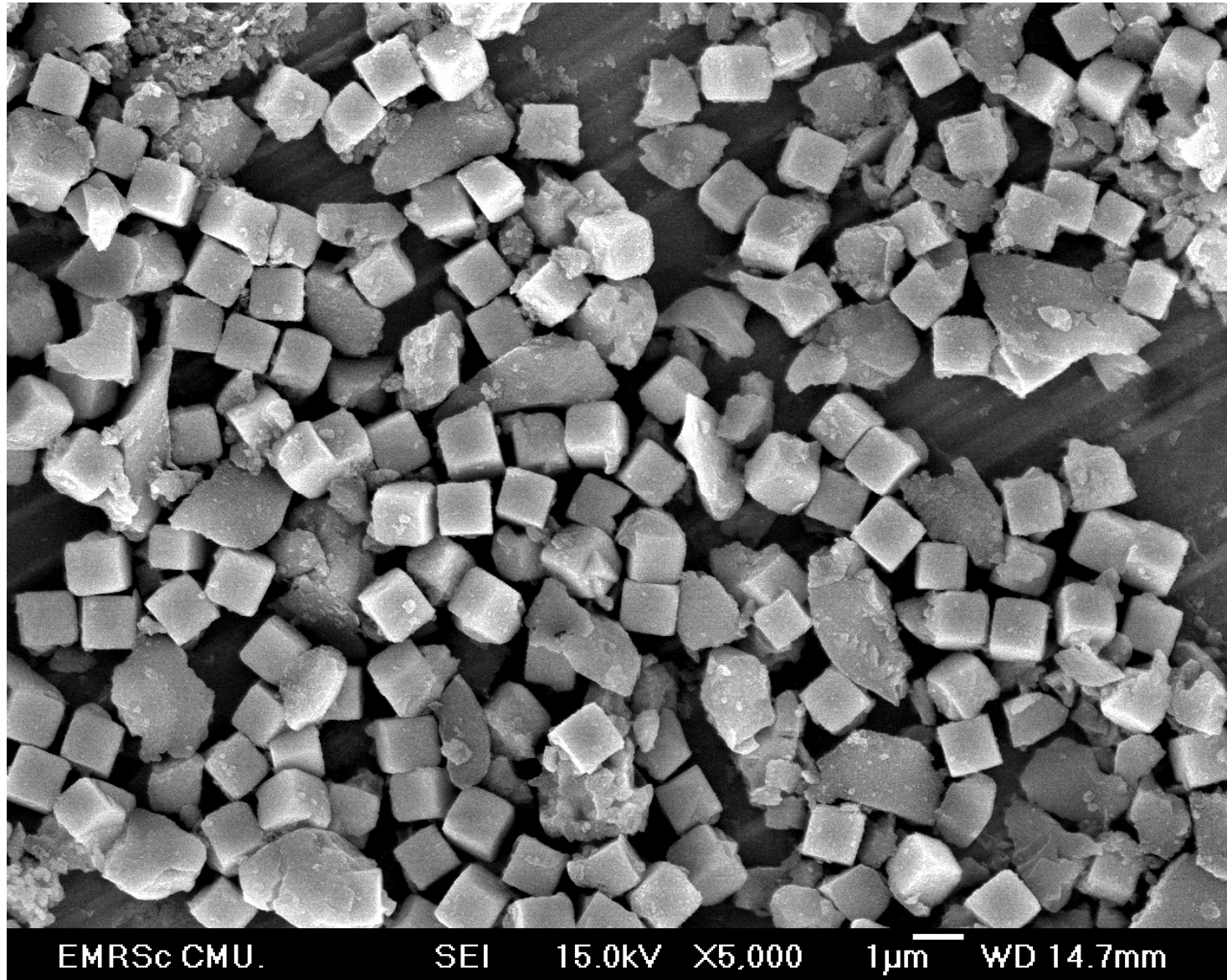


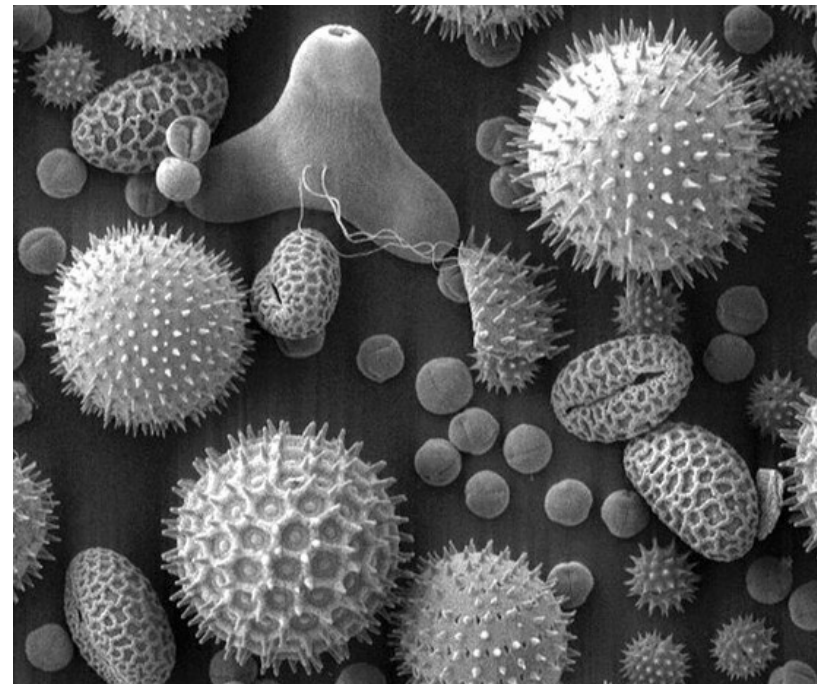
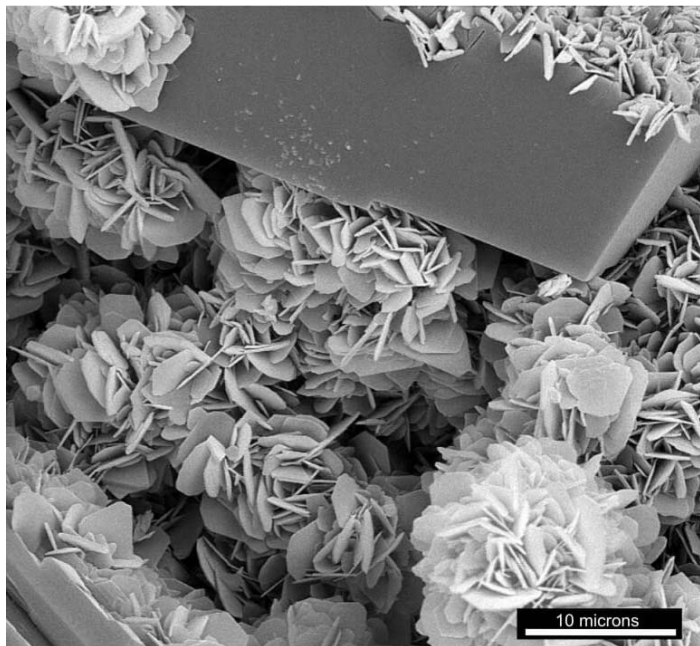
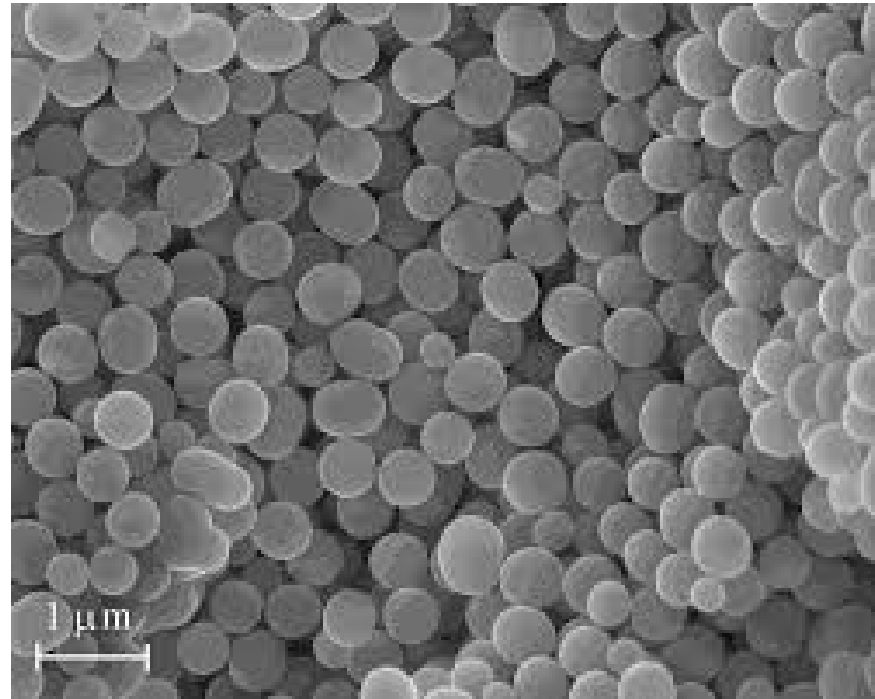
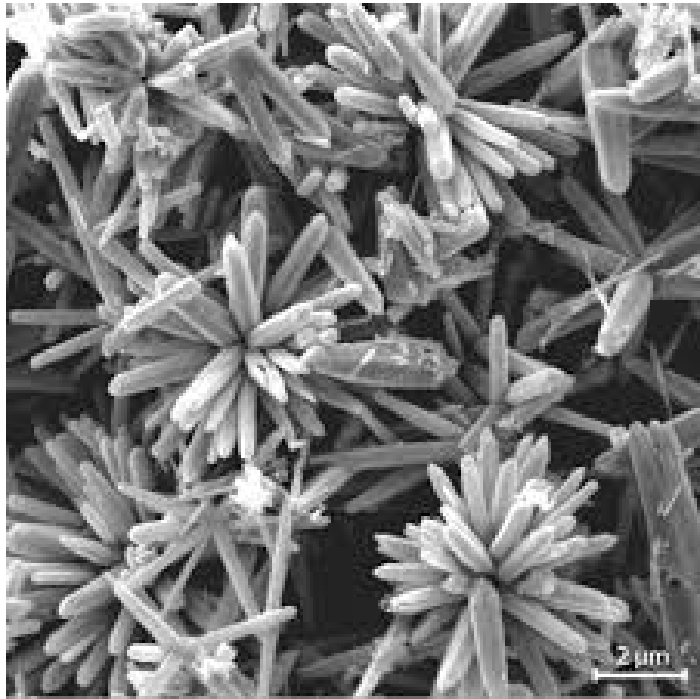
trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]



Scanning electron microscopy (SEM)

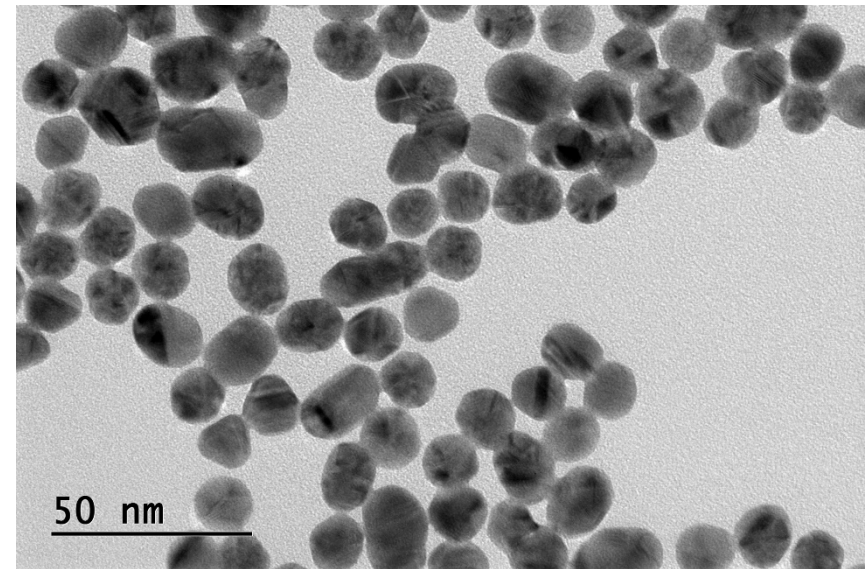
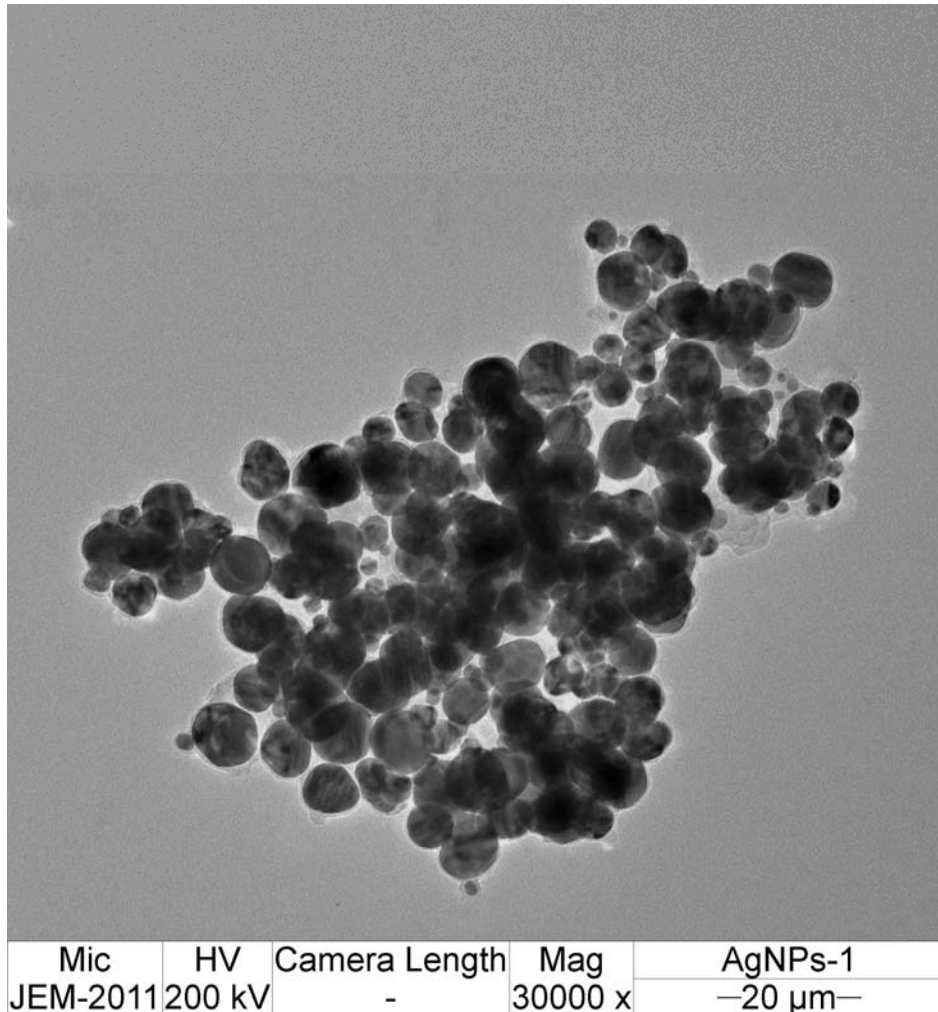
“Particle shape & size”





Transmission electron microscopy (TEM)

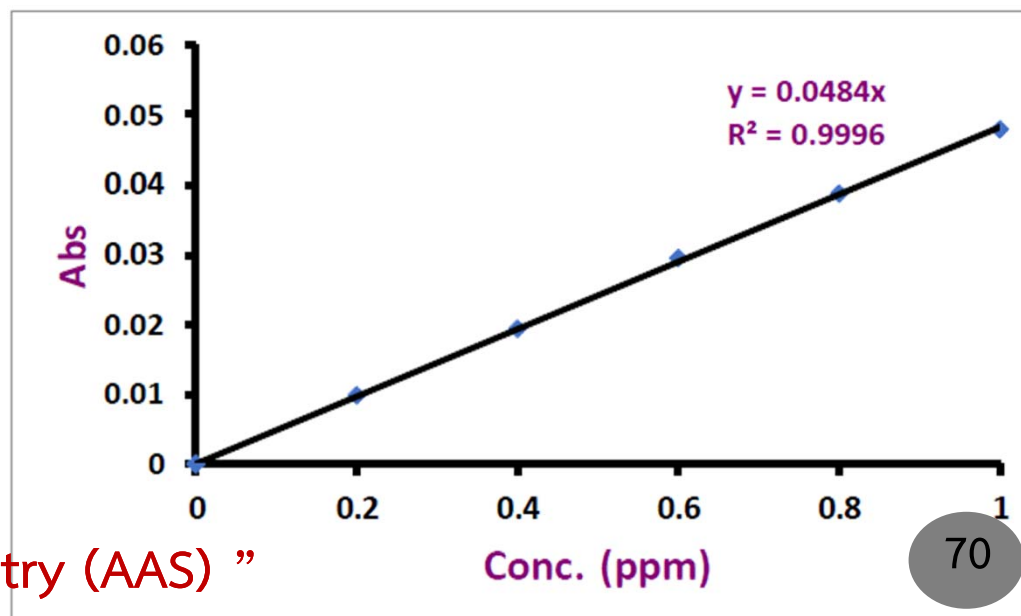
“Particle shape & size”



Elemental analysis

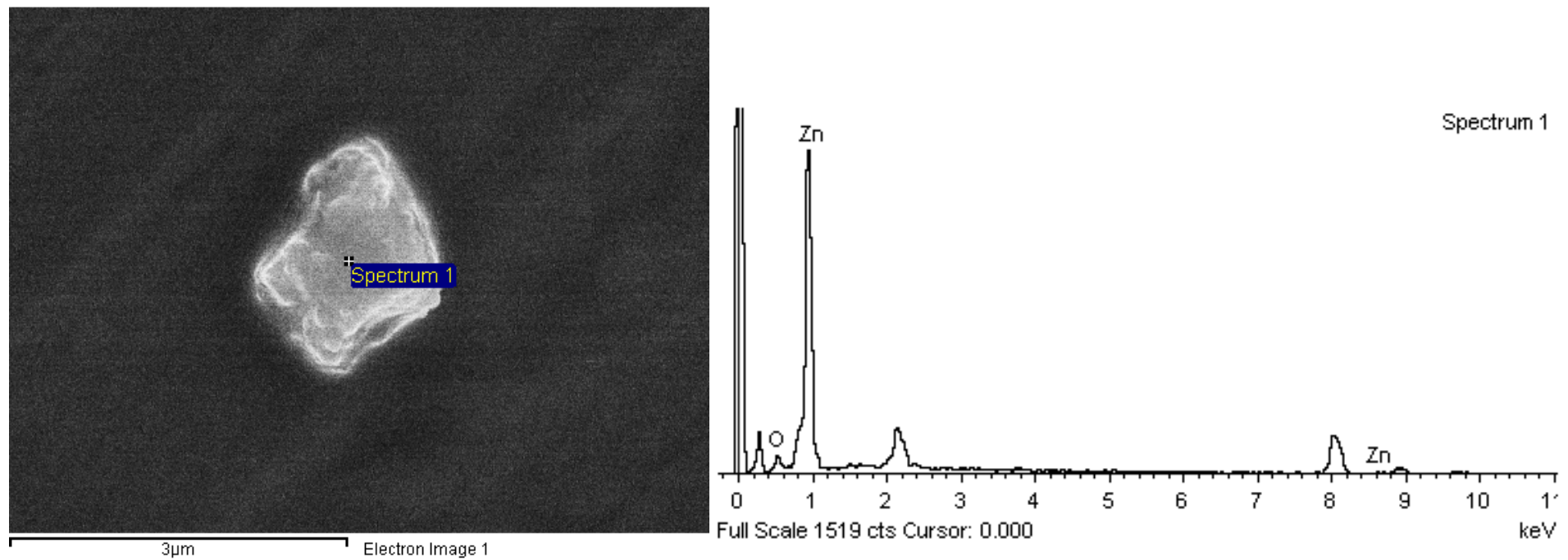
Compounds No.	Calculated			Found		
	C %	H %	N %	C %	H %	N %
y	63.560	7.630	16.880	63.601	7.528	16.747
1a	85.496	5.852	10.687	85.328	5.648	10.625
2	78.175	7.840	4.560	78.096	7.839	4.426
4	74.534	5.832	8.695	74.436	5.823	8.657
5	69.613	6.077	15.469	69.626	6.135	15.451
6	72.483	7.382	9.395	72.327	7.355	8.974
8	63.878	7.984	10.969	63.903	7.792	10.958
9	78.931	7.189	9.150	78.377	7.058	9.035

“CHN/S analysis”



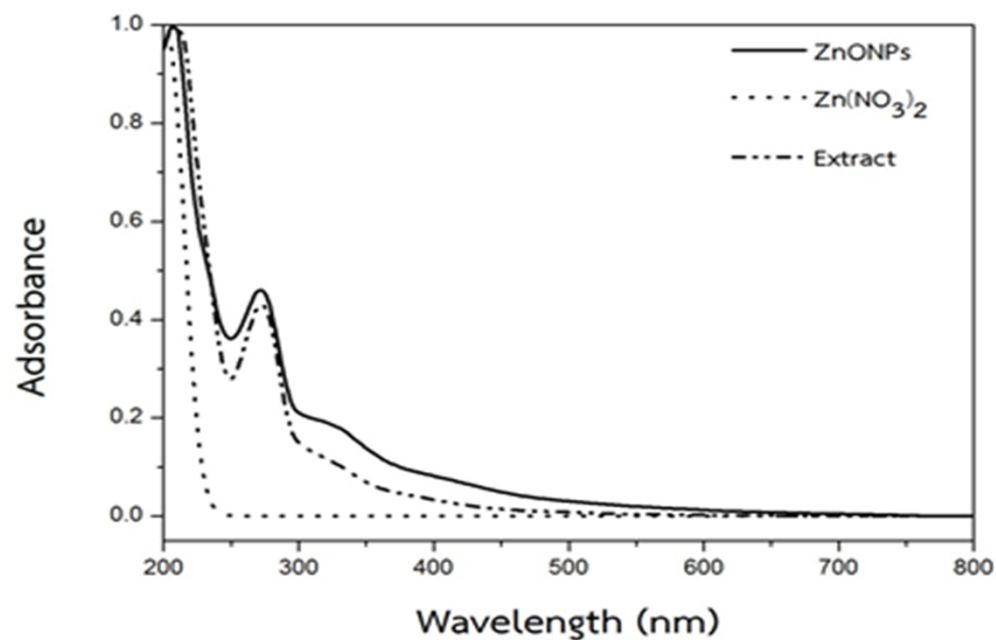
“Atomic Absorption Spectrometry (AAS) ”

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

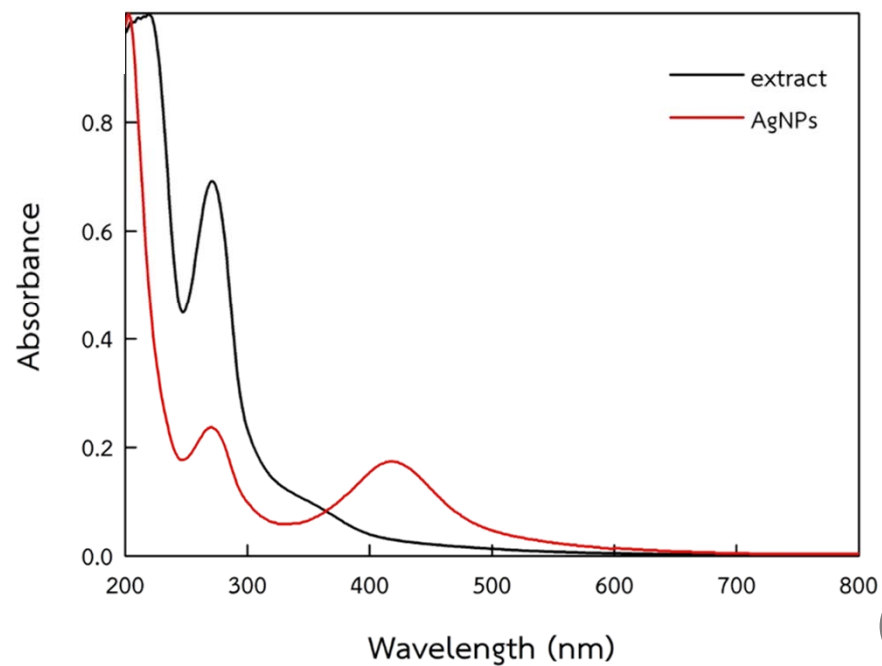


Element	<u>Weight%</u>	<u>Atomic%</u>
O K	62.00	86.96
<u>Zn K</u>	38.00	13.04
Totals	100.00	

UV-visible spectroscopy



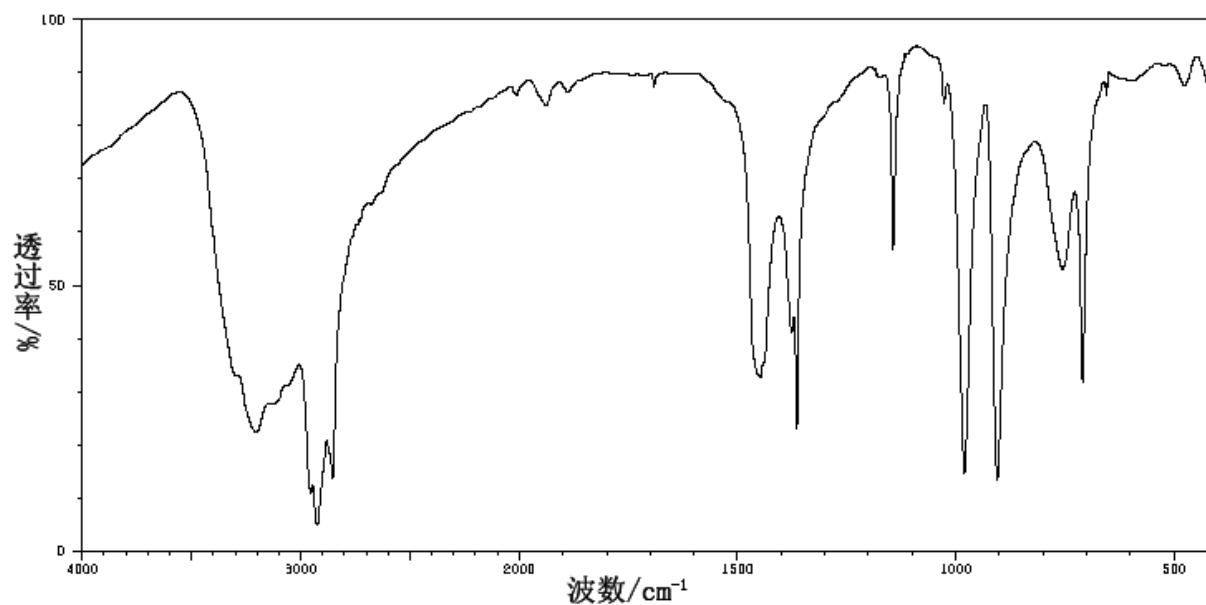
“Characteristic absorption”



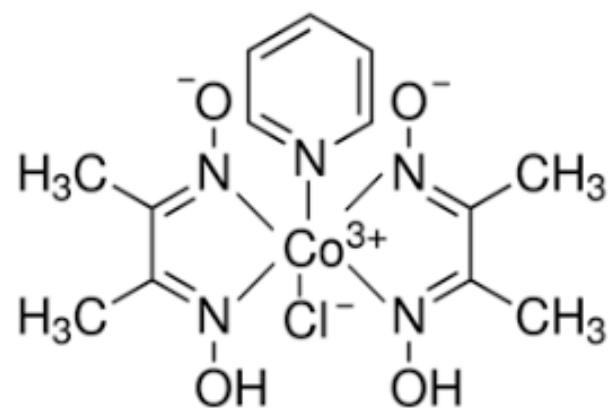
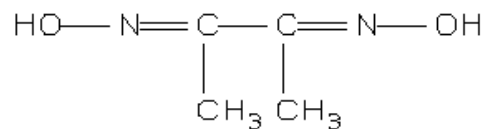
Infrared spectroscopy (IR)

“Functional group”

石蜡糊法



3204	21	1887	84	980	14
2952	10	1692	84	905	13
2924	4	1448	31	756	50
2854	13	1377	38	710	30
2012	81	1364	22	656	81
1938	81	1144	55	477	84
1893	84	1027	81		



X-Ray diffraction (XRD)

