

เอกสารประกอบการบรรยาย

วิชา คม101 หลักเคมี 1

ของแข็ง (Solid)

- ☐ ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของของแข็ง
- ☐ โครงสร้างผลึก
- ☐ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึก
- ☐ ชนิดของผลึก
- ☐ ของแข็งอสัณฐาน

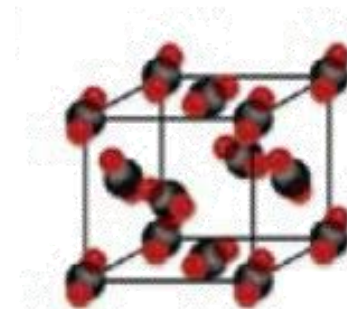
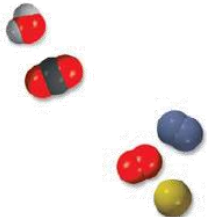
อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ปีการศึกษา 1/2564

1. ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของของแข็ง

- ❖ โมเลกุลในของแข็งถูกยึดอย่างหนาแน่น ทำให้อยู่ในตำแหน่งที่แน่นอน
- ❖ โมเลกุลมีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและสม่ำเสมอในทั้ง 3 ทิศทาง
- ❖ แพบไม่สามารถกดอัดได้ (ที่ว่าง: ของแข็ง < ของเหลว < แก๊ส)
- ❖ มีรูปร่างและปริมาตรแน่นอน
- ❖ โดยปกติแล้ว ความหนาแน่นของสารแต่ละชนิด ของแข็ง > ของเหลว > แก๊ส ยกเว้นบางกรณี เช่น น้ำ

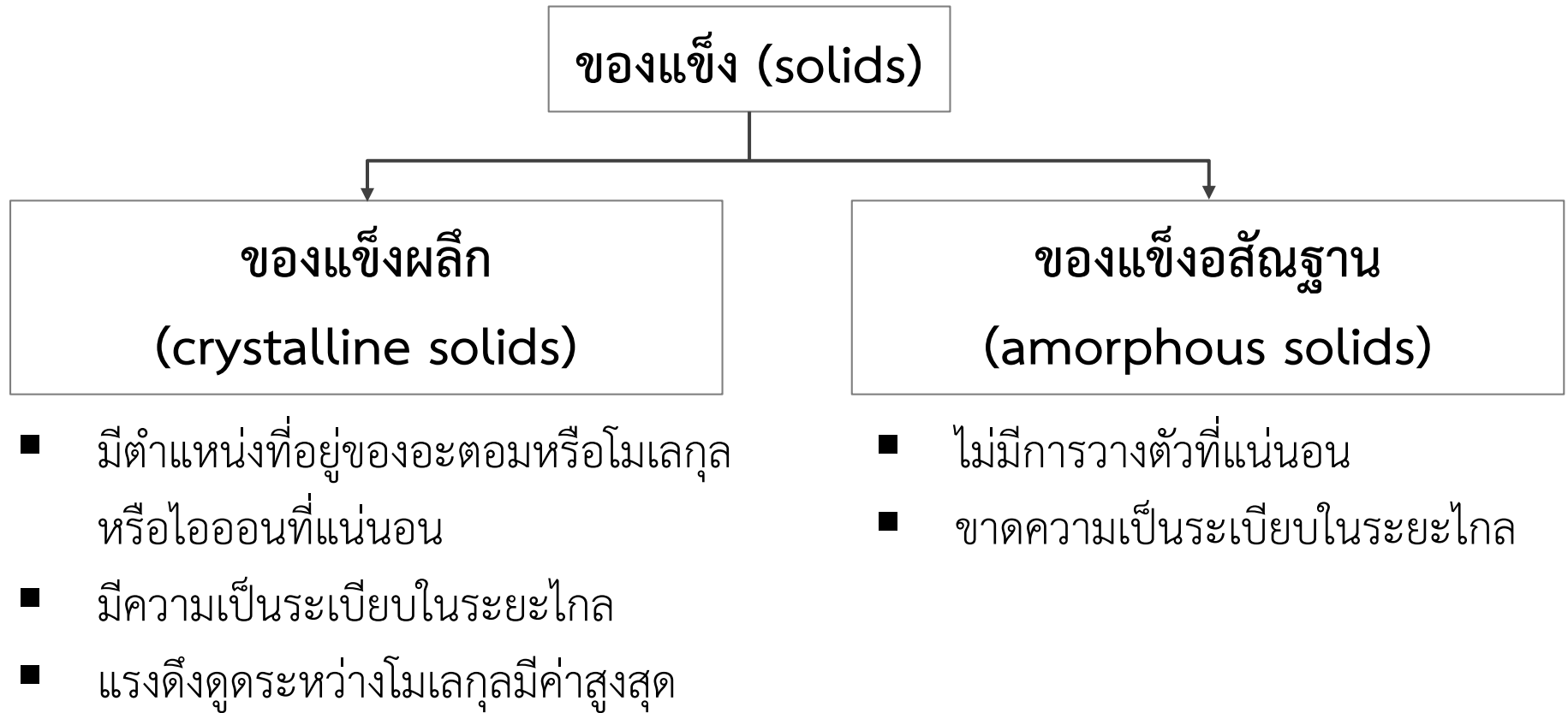


ทฤษฎีจลน์โมเลกุลของของแข็ง

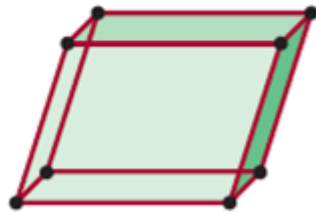
ตาราง 1 ลักษณะเฉพาะของแก๊ส ของเหลว และของแข็ง

สถานะ ของสสาร	ปริมาตร/รูปร่าง	ความ หนาแน่น	การกดอัดได้	การเคลื่อนที่ของ โมเลกุล
แก๊ส	มีปริมาตร และรูปร่างตาม ภาชนะที่บรรจุ	ต่ำ	มาก	มีอิสระสูง
ของเหลว	มีปริมาตรแน่นอน แต่มี รูปร่างตามภาชนะที่บรรจุ	สูง	เล็กน้อย	เคลื่อนที่ผ่านกันไป มาอย่างอิสระ
ของแข็ง	มีปริมาตร และรูปร่างที่ แน่นอน	สูง	เกือบไม่ได้เลย	สั่นรอบๆตำแหน่ง ที่แน่นอน

2. โครงสร้างผลึก (Crystal Structure)

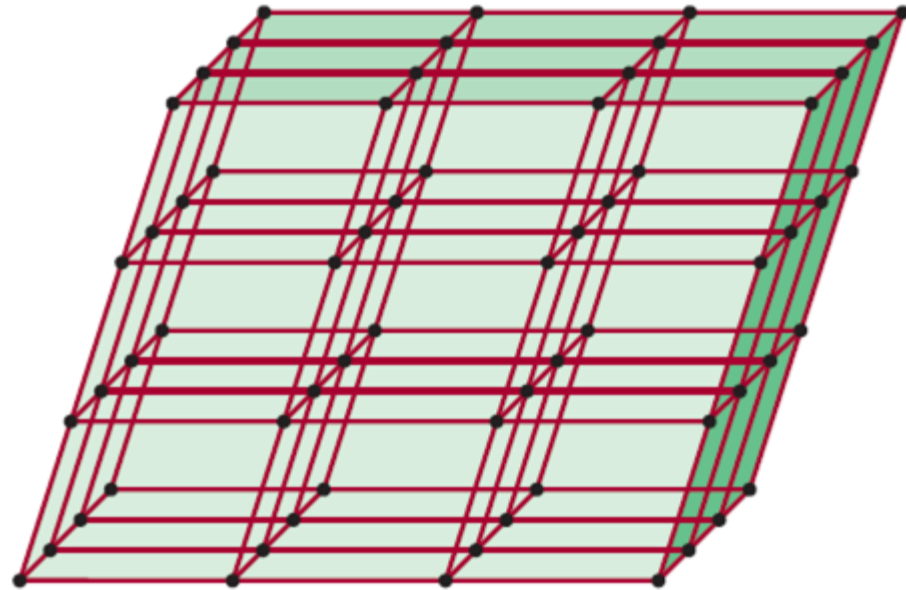


หน่วยเซลล์ (Unit cell)



(a)

หน่วยเซลล์



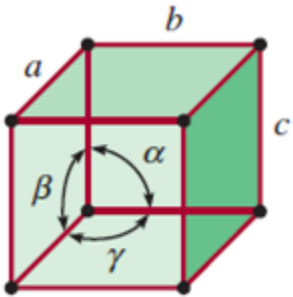
(b)

การขยายหน่วยเซลล์ไปใน 3 มิติ

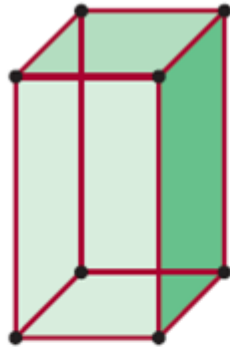
เกิดจากการเรียงตัวแบบซ้ำกันของหน่วยเซลล์

- ❖ หน่วยเซลล์ (Unit cell) : หน่วยพื้นฐานที่ซ้ำๆ กันของผลึก
- ❖ จุดแลตทิซ (lattice point) จุดที่แทนอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล

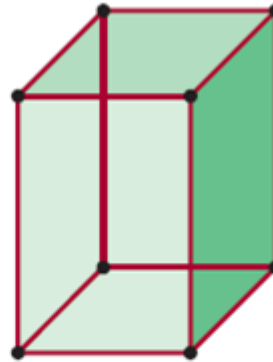
หน่วยเซลล์ 7 ระบบ



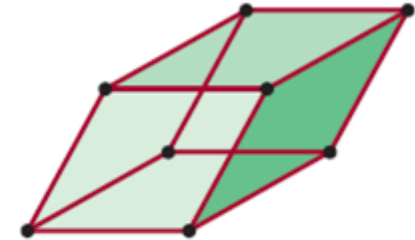
Simple cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



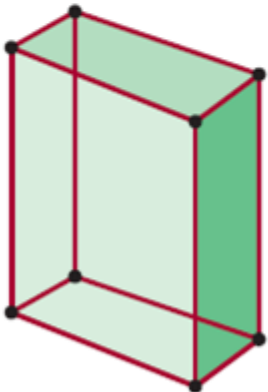
Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



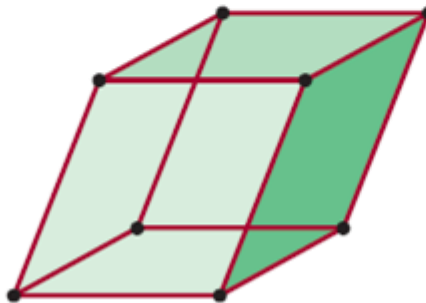
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



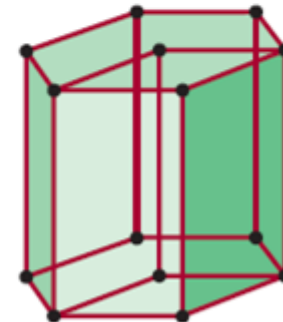
Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\gamma \neq \alpha = \beta = 90^\circ$

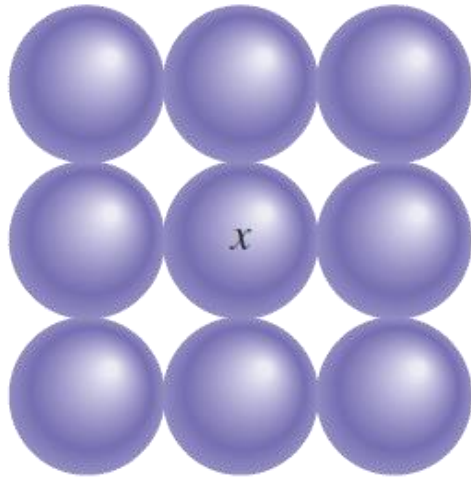


Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

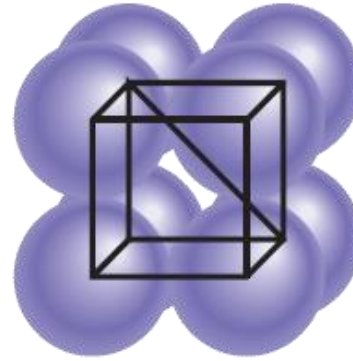


Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

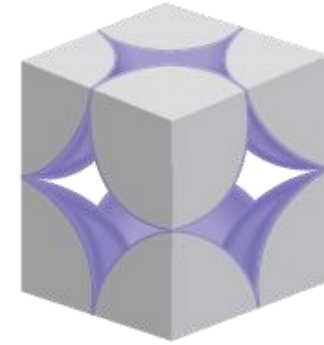
การบรรจุทรงกลม (Packing Spheres)



(a)



(b)



(c)

การวางทรงกลมที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการเป็นแบบเซลล์ลูกบาศก์อย่างง่าย (simple cubic cell, scc)

a) ภาพจากด้านบนของ 1 ชั้นของทรงกลม

b) หนึ่งหน่วยเซลล์ของเซลล์ลูกบาศก์อย่างง่าย (simple cubic cell, scc)

c) การบรรจุทรงกลม 1 ลูกในหน่วยเซลล์ scc

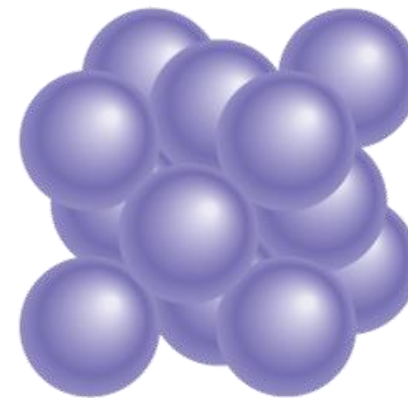
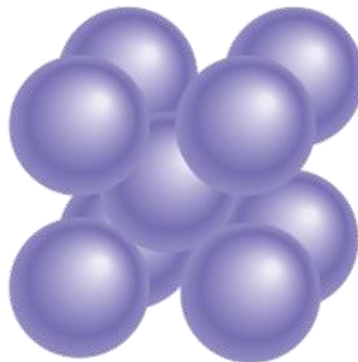
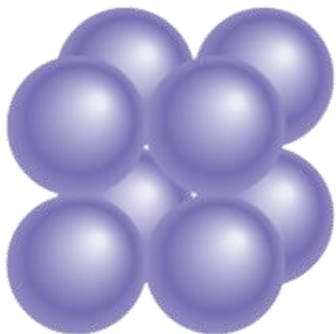
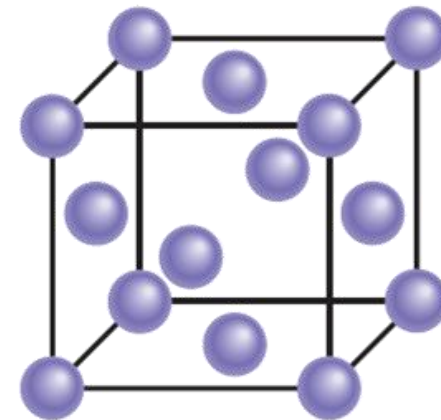
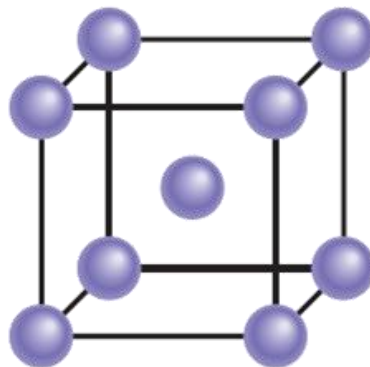
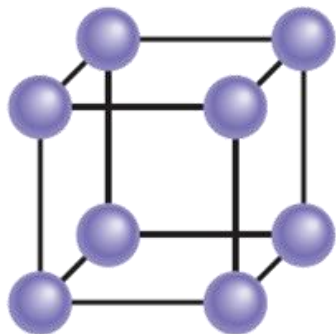
เลขโคออร์ดิเนชัน

(coordination number)



จำนวนอะตอมหรือไอออน ที่อยู่ล้อมรอบอะตอมหนึ่งในผลึก

หน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ (Cubic unit cells)



Simple cubic cell

(scc)

CN = 6

Body-centered cubic cell

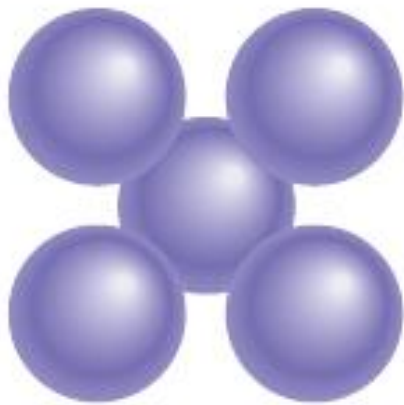
(bcc)

CN = 8

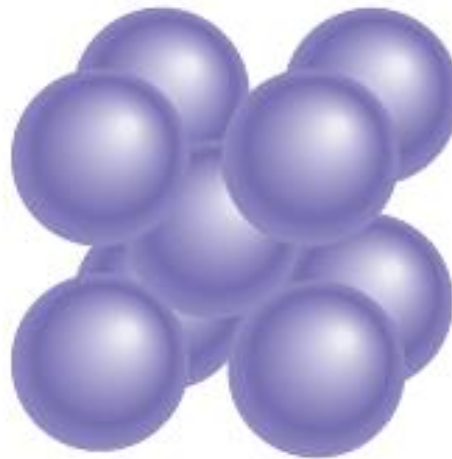
Face-centered cubic cell

(fcc)

CN = 12



(a)



(b)



(c)

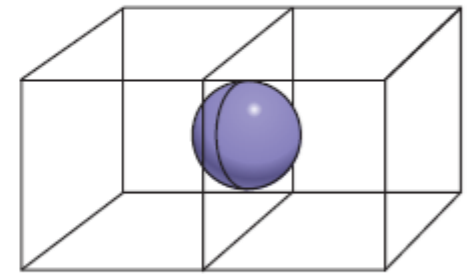
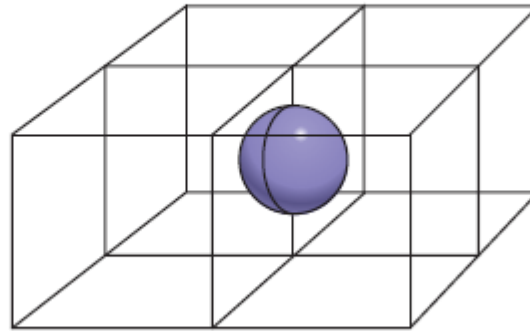
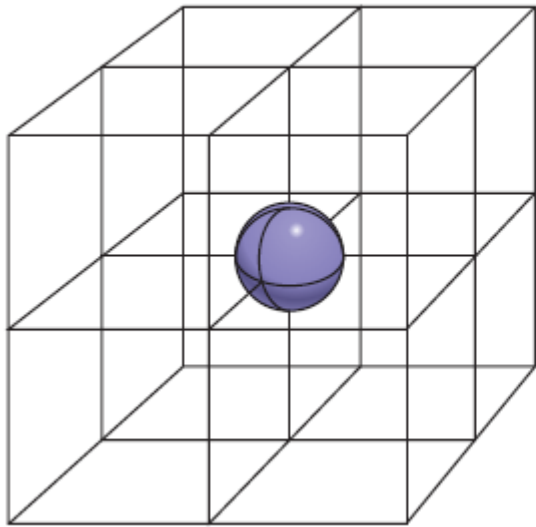
การวางทรงกลมที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการใน bcc

a) ภาพจากด้านบนของ 1 ชั้นของทรงกลม

b) หนึ่งหน่วยเซลล์ของ bcc

c) การบรรจุทรงกลม 2 ลูกในหน่วยเซลล์ bcc

การพิจารณาจำนวนทรงกลมในหน่วยเซลล์



มุม-ใช้ร่วมกัน 8 หน่วยเซลล์

ขอบ-ใช้ร่วมกัน 4 หน่วยเซลล์

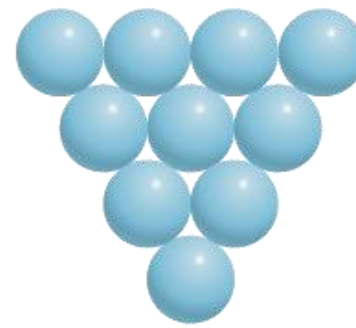
ด้าน-ใช้ร่วมกัน 2 หน่วยเซลล์

Simple cubic cell $\Rightarrow$ 1 $\left[\frac{1}{8} \times 8 \right]$

Body-centered cubic $\Rightarrow$ 2 $\left[\frac{1}{8} \times 8 \right] + 1$

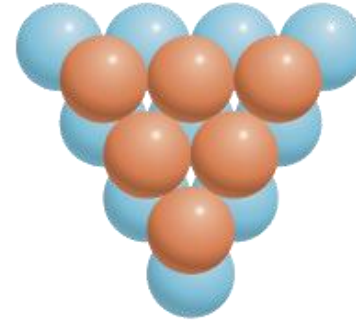
Face-centered cubic $\Rightarrow$ 4 $\left[\frac{1}{8} \times 8 \right] + \left[\frac{1}{2} \times 6 \right]$

การบรรจุแบบชิดที่สุด (Closest Packing)



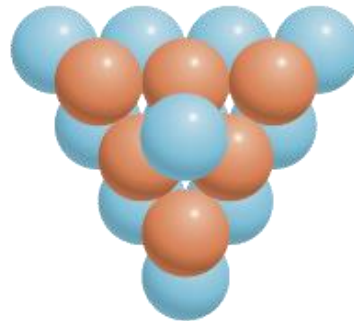
A

(a)



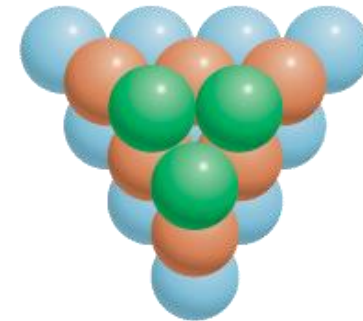
AB

(b)



ABA

(c)



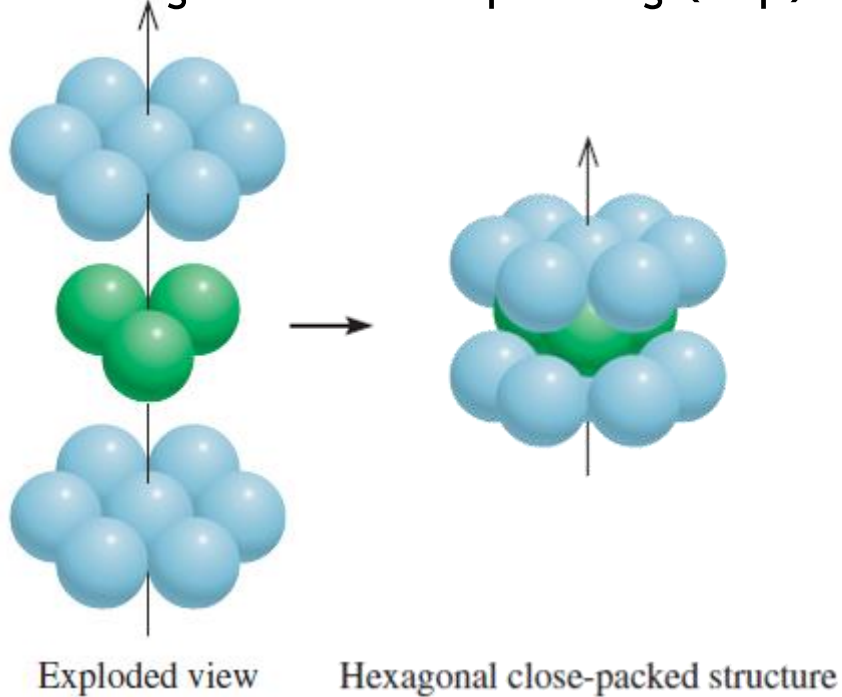
ABC

(d)

การบรรจุแบบชิดที่สุด (Closest Packing)

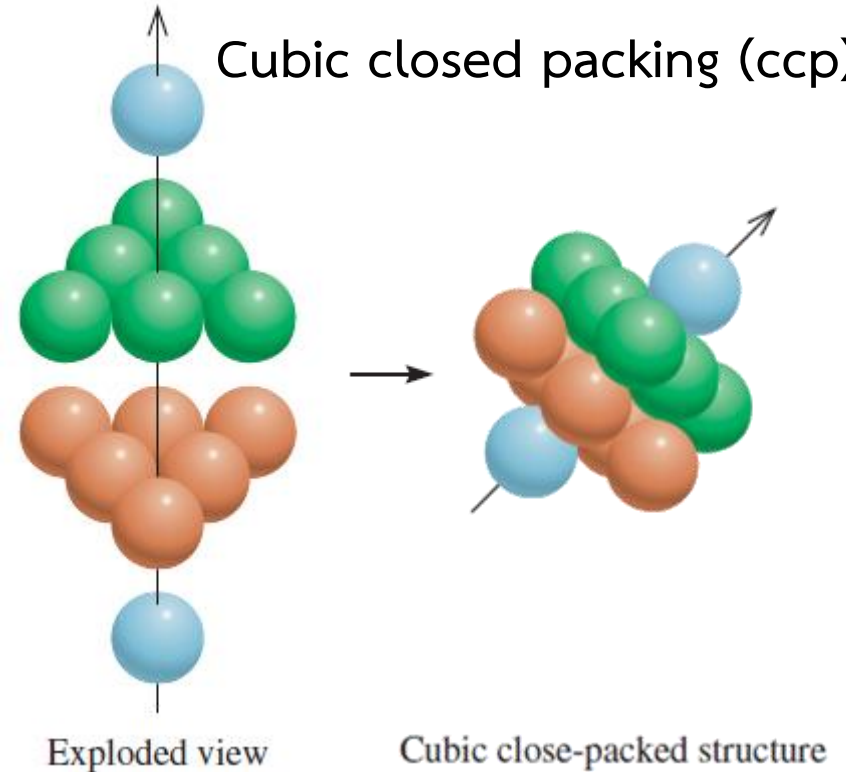
AB AB

Hexagonal closed packing (hcp)

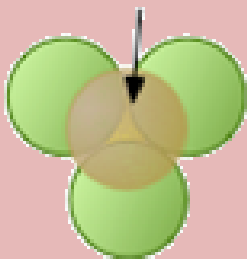


ABC ABC

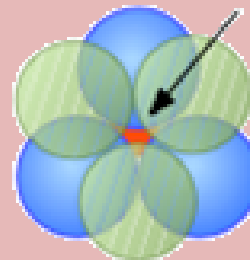
Cubic closed packing (ccp)



tetrahedral holes

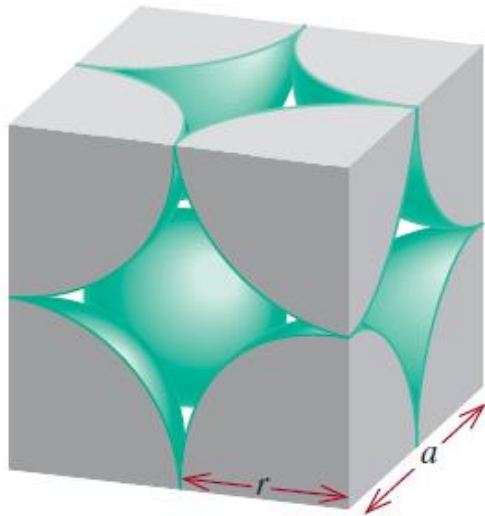


octahedral hole



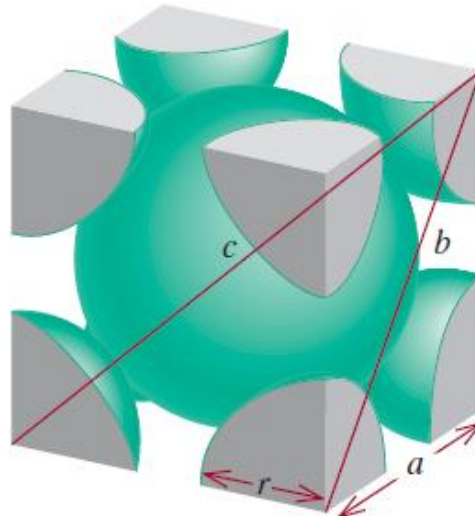
ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอม (r) และความยาวตามขอบ (a)

“sc”



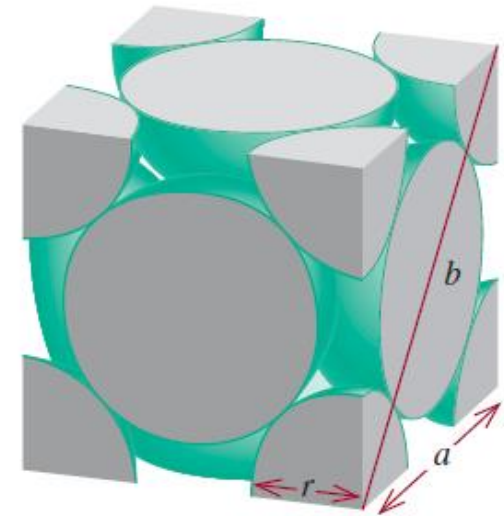
$$a = 2r$$

“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”



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

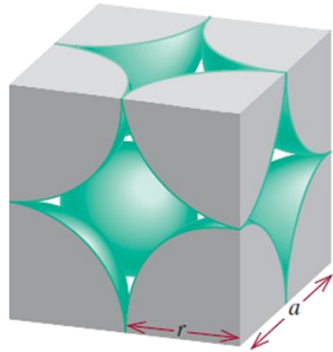
ประสิทธิภาพของการบรรจุ (Packing efficiency)

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

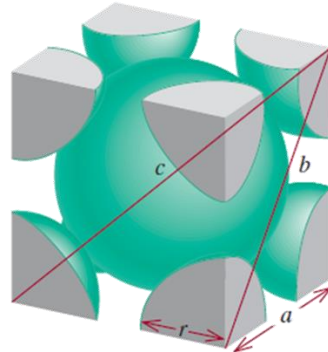
$$\text{เมื่อ ปริมาตรของทรงกลม 1 ลูก} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{และ} \quad \text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์} = a^3$$

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

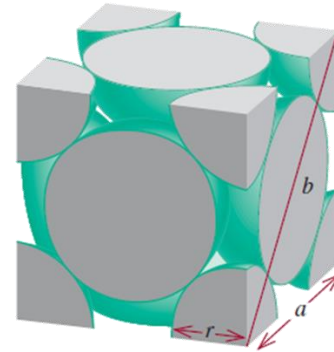
ความสัมพันธ์ในโครงสร้างของหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์



scc



bcc



fcc

	scc	bcc	fcc
จำนวนทรงกลมต่อหน่วยเซลล์	1	2	4
เลขโคออร์ดิเนชัน	6	8	12
รัศมีอะตอม (ทรงกลม), r	$\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a\sqrt{2}}{2}$
ประสิทธิภาพการบรรจุ	52.4 %	68.0 %	74.0 %

* a = ความยาวของหน่วยเซลล์

ตัวอย่าง 1 ผลึกชนิดหนึ่งมีโครงสร้างแบบ bcc รัศมีอะตอมในผลึกเป็น 50 pm

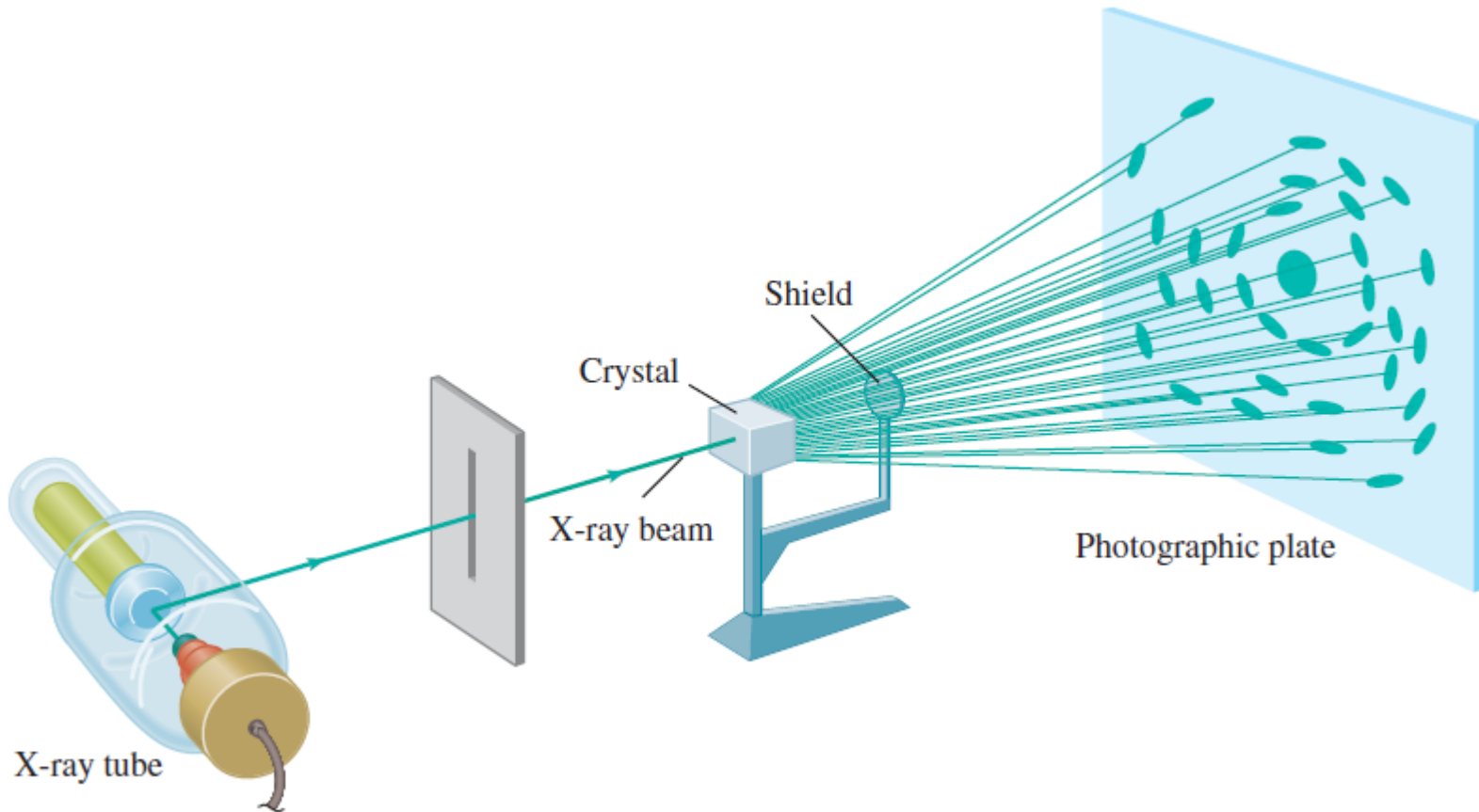
จงคำนวณ (ก) ความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์

(ข) ปริมาตรของหน่วยเซลล์

ตัวอย่าง 2 ทอง (Au) มีโครงสร้างเป็นแบบ face centered cubic มีความหนาแน่น 19.3 g/cm^3 จงคำนวณรัศมีอะตอมของทองในหน่วยพิโกเมตร (pm)
กำหนดให้มวลอะตอมของ Au เท่ากับ 197 g/mol

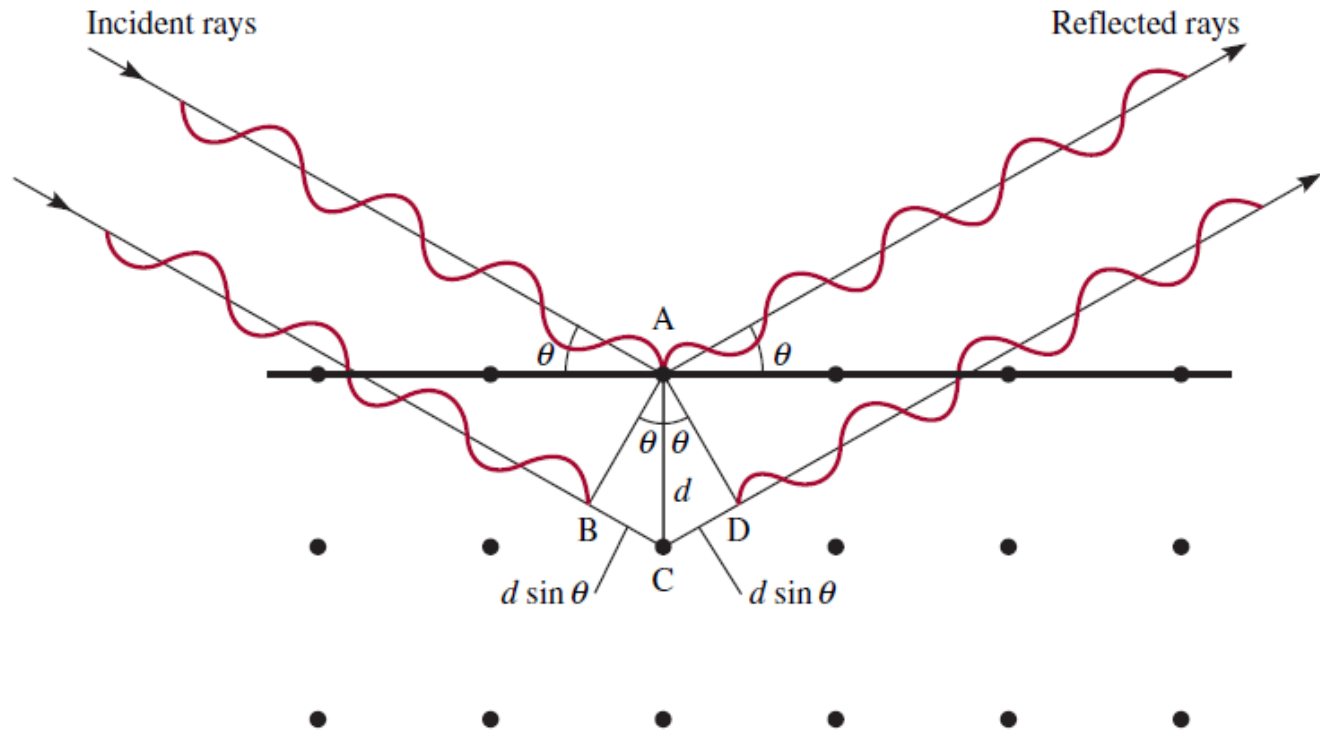
ตัวอย่าง 3 โลหะเงิน (Ag) มีโครงสร้างเป็นแบบ fcc มีความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์เท่ากับ 408.7 pm จงคำนวณความหนาแน่นของ Ag กำหนดให้มวลอะตอมของโลหะเงินเท่ากับ 108 g/mol

3. การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึก



แสดงวิธีการของ X-ray diffraction

การสะท้อนของรังสีเอกซ์จากชั้นอะตอม 2 ชั้น ที่อยู่ติดกัน



$$BC + CD = 2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

“สมการของ Bragg”

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

เมื่อ

θ คือ มุมที่รังสีเอกซ์ทำกับระนาบของผลึก

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบที่อยู่ติดกันไป

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ตัวอย่าง 4 รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.154 nm ตกกระทบบนผลึกอะลูมิเนียม จะเกิดการสะท้อนของรังสีด้วยมุม 19.3° ถ้าสมมุติว่า $n = 1$ จงคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมอะลูมิเนียมในหน่วย pm ที่ทำให้เกิดการสะท้อนด้วยมุมนี้

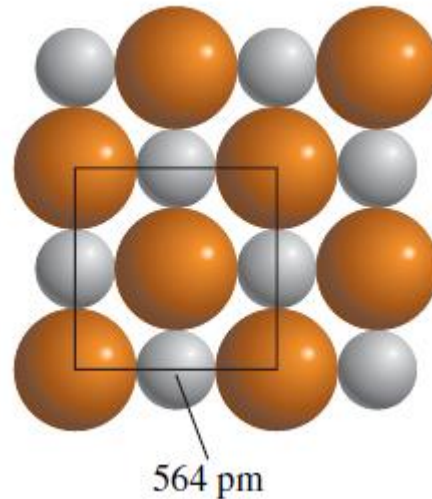
4. ชนิดของผลึก

แบ่งได้เป็น 4 ชนิด ได้แก่ ผลึกไอออน ผลึกโคเวเลนต์ ผลึกโมเลกุล และผลึกโลหะ

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

ผลึกไอออน (Ionic Crystals)

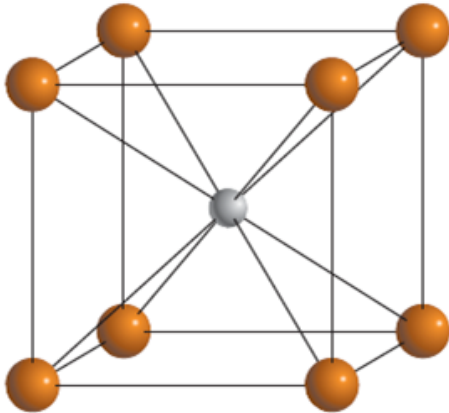
- ❖ ประกอบด้วยอนุภาคที่มีประจุ
- ❖ ไอออนลบและไอออนบวกมีขนาดต่างกัน



ผลึก NaCl ที่มีโครงสร้างแบบ face-centered cubic

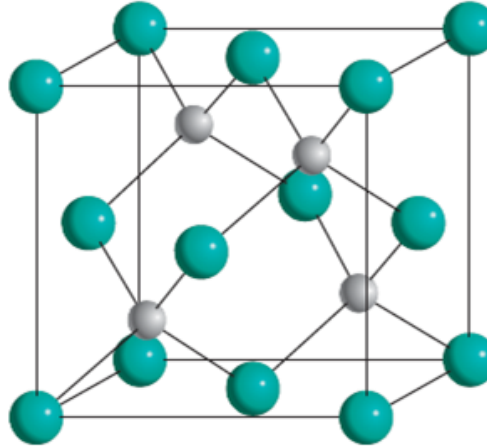
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมี Na^+ และ Cl^- และความยาวของหน่วยเซลล์
พบว่า ความยาวขอบของหน่วยเซลล์เท่ากับ 2 เท่าของผลรวมของรัศมีไอออน

ผลึกไอออน (Ionic Crystals)



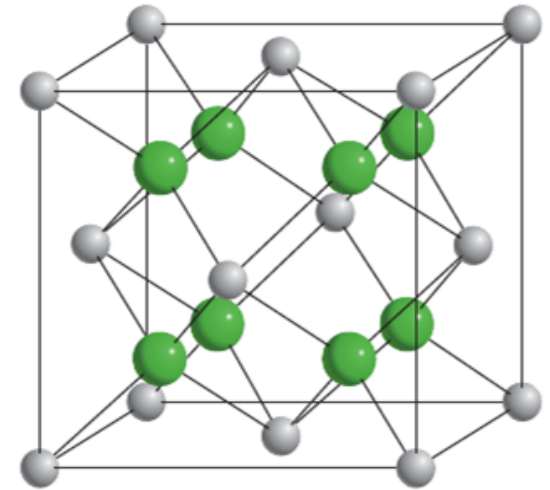
CsCl

- scc (Cs^+)



ZnS

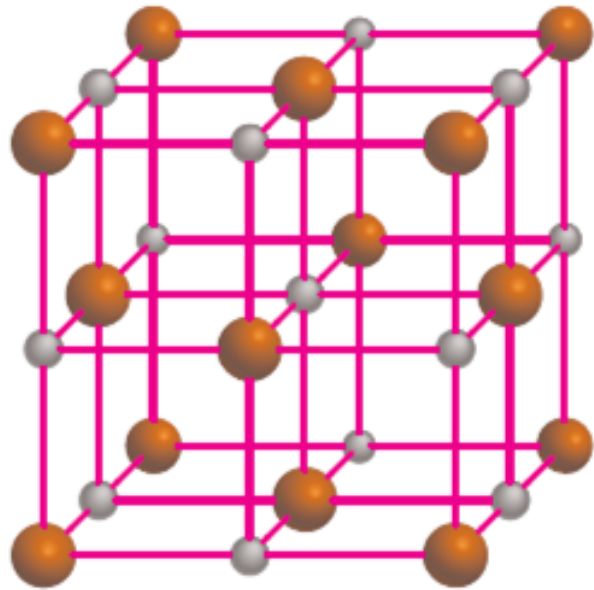
- fcc (S^{2-})
- ซิงค์เบลนด์ (zincblende)
- CuCl, BeS, CdS, HgS



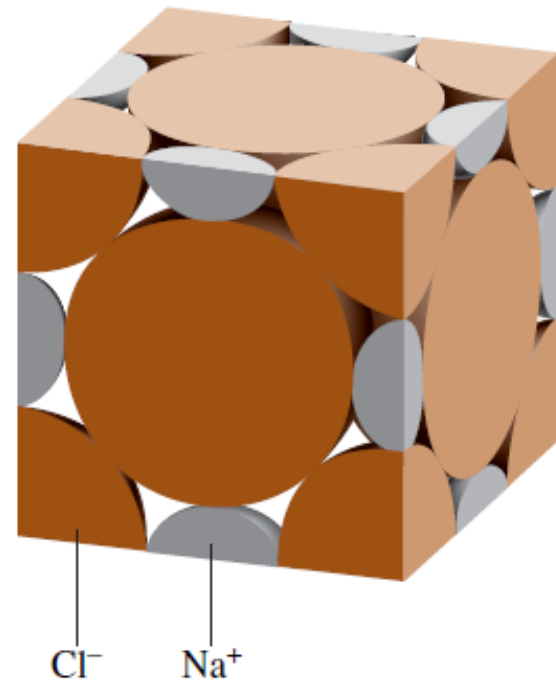
CaF₂

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

ตัวอย่าง 5 ในแต่ละหน่วยเซลล์ของ NaCl จะประกอบด้วย Na^+ และ Cl^- กี่ไอออน



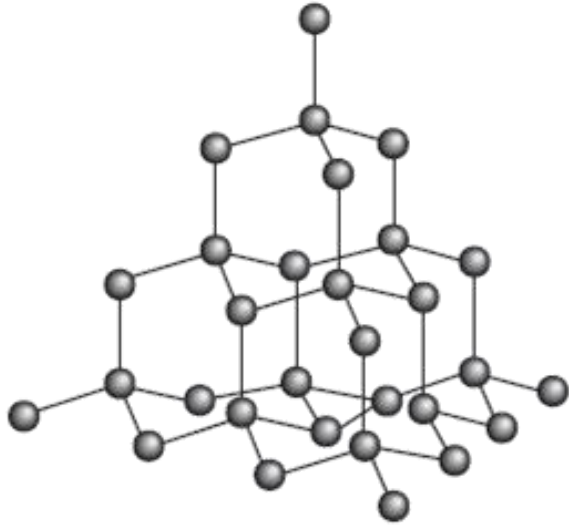
ทรงกลมสีเทา แทน Na^+
ทรงกลมสีน้ำตาล แทน Cl^-



ตัวอย่าง 6 ความยาวขอบของหน่วยเซลล์ NaCl เท่ากับ 564 pm ความหนาแน่นของ NaCl เป็นเท่าใด ในหน่วย g/cm^3

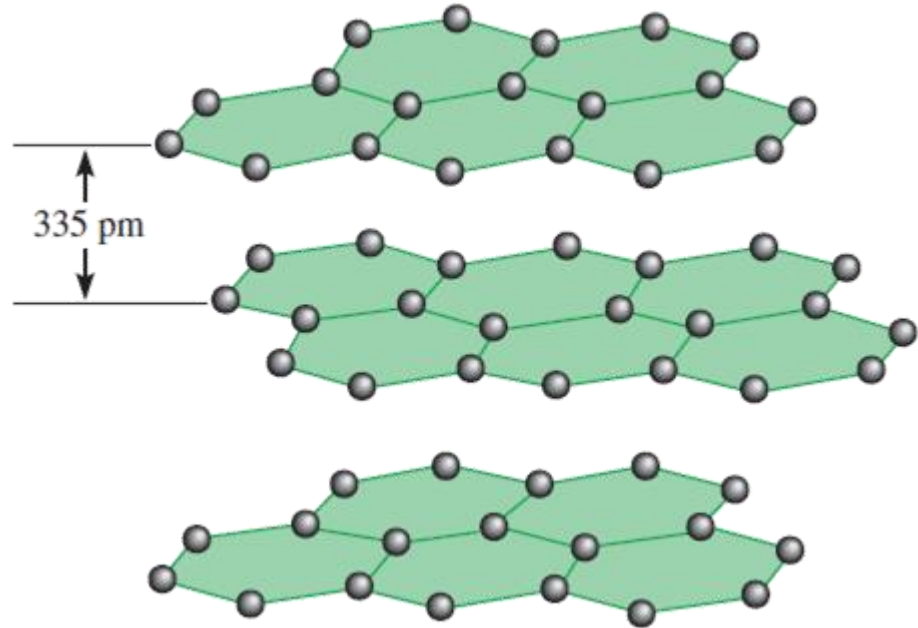
(กำหนดมวลอะตอมของ Na และ Cl = 23.0 และ 35.45 g/mol ตามลำดับ)

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)

- ❖ จุดแลตทิซเป็นโมเลกุล
- ❖ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือ พันธะไฮโดรเจน

ตัวอย่าง

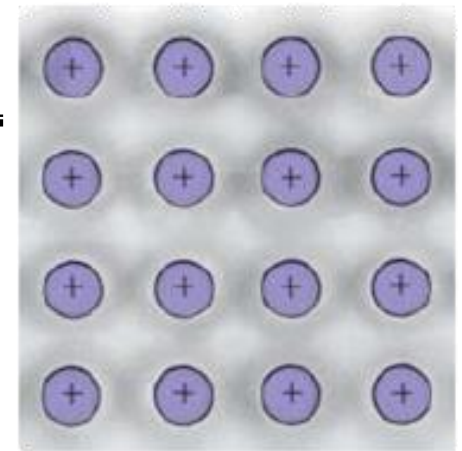
$\text{SO}_2 \rightarrow$ แรงไดโพล-ไดโพล

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ พันธะไฮโดรเจน

$\text{I}_2 \text{ P}_4 \text{ S}_8$

- ❖ โดยทั่วไปโมเลกุลในผลึกโมเลกุลจะอยู่ใกล้กันมากเท่าที่ขนาดและรูปร่างจะเอื้ออำนวย
- ❖ เนื่องจากยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือ พันธะไฮโดรเจนที่มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพันธะไอออนิกและพันธะโคเวเลนต์ ผลึกโมเลกุลจึงแตกและแยกออกจากกันได้ง่ายกว่า
- ❖ ส่วนใหญ่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า 100°C

ผลึกโลหะ (Metallic Crystals)



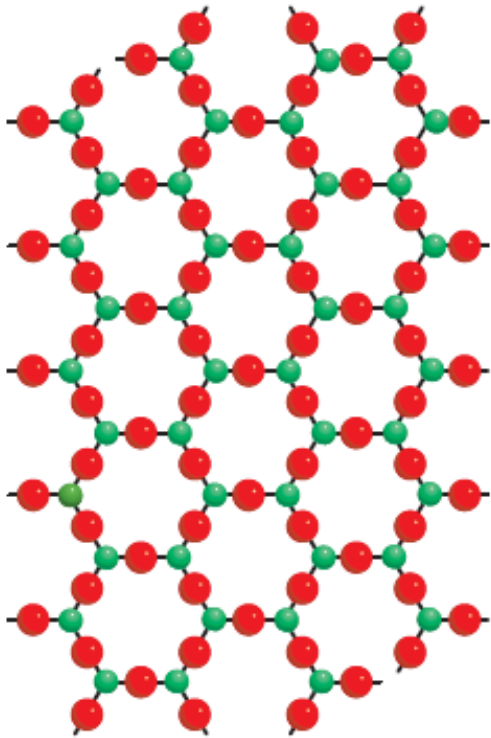
- ❖ จุดแลตทิซเป็นอะตอมของโลหะชนิดเดียวกัน
- ❖ ผลึกมักเป็นแบบ bcc fcc หรือ hcp
- ❖ มีความหนาแน่นสูง
- ❖ เป็นตัวนำความร้อน และไฟฟ้าที่ดี

1A																	18 8A
2 2A				Hexagonal close-packed				Body-centered cubic				13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	
Li	Be			Face-centered cubic				Other structures (see caption)									
Na	Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	Al					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb				

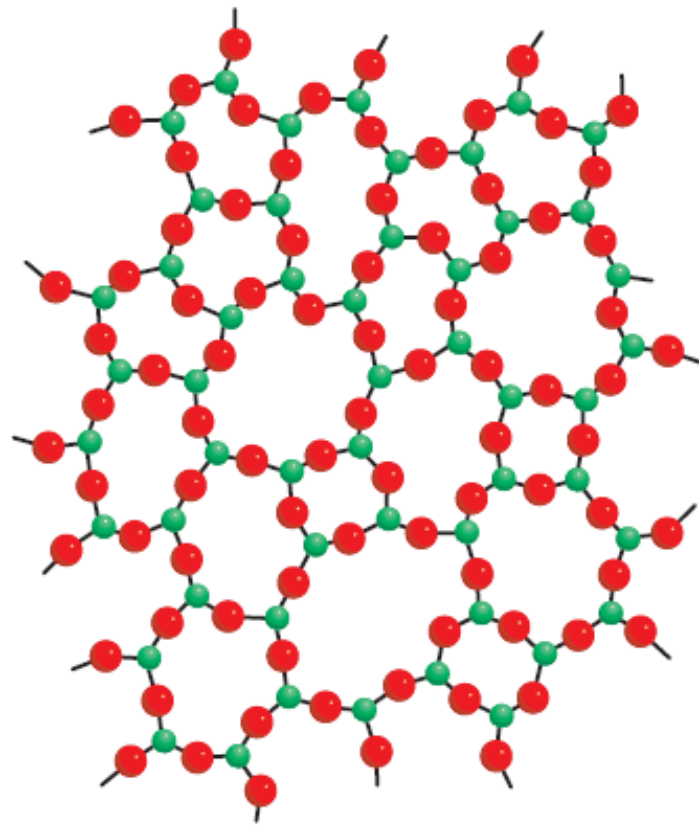
Mn = cubic structure, Ga = orthorhombic structure, In and Sn = tetragonal structure, and Hg = rhombohedral structure

5. ของแข็งอสัณฐาน (Amorphous solids)

- ❖ การจัดเรียงตัวของอะตอมในสามมิติไม่มีความเป็นระเบียบ เช่น แก้ว
- ❖ เกิดจากของแข็งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เช่น เมื่อของเหลวถูกทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ทำให้อะตอมหรือโมเลกุลไม่มีเวลาที่จะเรียงตัว และอยู่ในตำแหน่งที่ไม่เป็นระเบียบ



SiO_2 (ควอตซ์) ที่เป็นผลึก



SiO_2 (ควอตซ์) ที่ไม่เป็นผลึก

- แก้วเกิดจากการหลอมสารประกอบอนินทรีย์ และทำให้เย็นตัวเป็นของแข็งโดยไม่มีการตกผลึก
- แก้วที่มีสี เกิดจากการผสมซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักกับสารประกอบออกไซด์ เช่น
 - แก้วสีเขียว มีเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) หรือ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)
 - แก้วสีเหลือง มียูเรเนียมออกไซด์ (UO_2)
 - แก้วสีน้ำเงิน มีโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)
 - แก้วสีแดง มีอนุภาคทอง (Au) และทองแดง (Cu) ขนาดเล็ก

องค์ประกอบและสมบัติของแก้ว 3 ชนิด

ชนิด	องค์ประกอบ	สมบัติและการใช้งาน
แก้วควอตซ์บริสุทธิ์ Pure quartz glass	100% SiO_2	มีการขยายตัวจากความร้อนต่ำ มีความใสในช่วง λ ที่กว้าง ใช้ในงานวิจัยเกี่ยวกับแสง
แก้วไพเร็กซ์ Pyrex glass	SiO_2 , 60–80% B_2O_3 , 10–25% Al_2O_3 เล็กน้อย	มีการขยายตัวจากความร้อนต่ำ แสงที่ตามองเห็นและรังสีอินฟราเรดผ่านได้ แต่รังสียูวีผ่านไม่ได้ ส่วนใหญ่ใช้เป็นเครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ และเครื่องครัว
แก้วโซดาไลม์ Soda-lime glass	SiO_2 , 75% Na_2O , 15% CaO , 10%	เกิดปฏิกิริยากับสารเคมีได้ง่าย ว่องไวต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิที่รวดเร็ว แสงผ่านได้ แต่ดูดกลืนรังสียูวี ส่วนใหญ่ใช้ในหน้าต่าง และขวด