

ของแข็ง (Solid)

(อ้างอิง: เคมีเล่ม 1 ฉบับปรับปรุง พิมพ์ครั้งที่ 8, ทบวงมหาวิทยาลัย, 2538, บริษัทอักษรเจริญทัศน์ จำกัด กรุงเทพฯ)

1. ลักษณะทั่วไปของของแข็ง
2. ชนิดของของแข็ง
3. ระบบของผลึก
4. การจัดเรียงอะตอมหรือไอออนในผลึก
5. โครงสร้างผลึกสามัญบางชนิด
6. อัตราส่วนรัศมี
7. เลขอวกาศได้จากหน่วยเซลล์
8. ความไม่สมบูรณ์ของผลึก
9. พลังงานแลตติซ

1. ลักษณะทั่วไปของของแข็ง

- แข็งแกร่ง
- มีรูปร่างแน่นอน
- ปริมาตรเปลี่ยนแปลงน้อยมากหรือไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อถูกบีบอัด
- การแพร่ของโมเลกุลของแข็งเกิดช้ามาก เมื่อเทียบกับ
ก๊าซและของเหลว
- โมเลกุลอยู่ในตำแหน่งที่แน่นอนและใกล้เคียงกันมาก
- อาจอยู่ในรูปของ

อสัณฐาน (amorphous) เช่น แก้ว ยาง พลาสติก

ของแข็งอสัณฐาน - มีสมบัติบางอย่าง เช่น ดรรชนีหักเห การนำไฟฟ้า
และ อื่นๆ เหมือนกันหมดทุกทิศทางเรียกว่า 'Isotropy'
- มีจุดหลอมเหลวไม่เด่นชัด

- ผลึก (crystal) เช่น NaF, KCl, RbBr, MgO, CaS และ NaCl สารเหล่านี้มีรูปผลึกเป็นแบบเดียวกัน เรียกว่า “ภาวะรูปร่างเหมือนกัน” (isomorphism)
- ของแข็งที่เป็นผลึก - มีสมบัติแต่ละทิศทางแตกต่างกัน เรียกว่า ‘anisotropy’
 - มีจุดหลอมเหลวเด่นชัดเมื่อหลอมตัวเป็นของเหลว
- สารบางอย่างมีผลึกได้หลายรูปแบบ เรียกว่า “ปรากฏการณ์อัญรูป” (polymorphosm หรือ allotropy (ธาตุ)) เช่น CaCO_3 ที่อุณหภูมิต่ำมีรูปผลึกเป็น รอมโบอีดรอล (rhombohedral) ที่อุณหภูมิสูงมีรูปผลึกเป็น ออร์โทรอมบิก (orthorhombic)

2. ชนิดของของแข็ง

- ผลึกของแข็ง - เกิดจากการเรียงตัวของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล
อย่างเป็นระเบียบและสม่ำเสมอใน 3 มิติ
- ยึดกันด้วยแรงชนิดต่างๆ และมีโครงสร้างทรงเรขาคณิตที่แน่นอน
 - สร้างขึ้นจากจุดเล็กๆ (จุดแลตติซ หรือ lattice point) เรียงติดต่อกันและซ้ำๆ กัน
 - lattice point อาจเป็นตำแหน่งของอะตอม ไอออน โมเลกุล หรือกลุ่มของไอออนก็ได้
 - แลตติซ ใน 3 มิติ เรียกว่า space lattice

ผลึกของแข็ง แบ่งโดยอาศัยชนิดของแรงยึดเหนี่ยว ได้ 4 ประเภท

1. ผลึกโมเลกุล
2. ผลึกไอออนิก
3. ผลึกโควาเลนต์
4. ผลึกโลหะ

1. ผลึกโมเลกุล

- โมเลกุลยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (แข็งแรงน้อยกว่าพันธะโคเวเลนต์)

โมเลกุลไม่มีขั้ว: แรงลอนดอน (london force)

เช่น แนฟทาซีน, CO_2 (น้ำแข็งแห้ง)

โมเลกุลมีขั้ว: แรงไดโพล-ไดโพล (dipole-dipole interaction)

เช่น SO_2

พันธะไฮโดรเจน เช่น น้ำแข็ง NH_3 และ HF

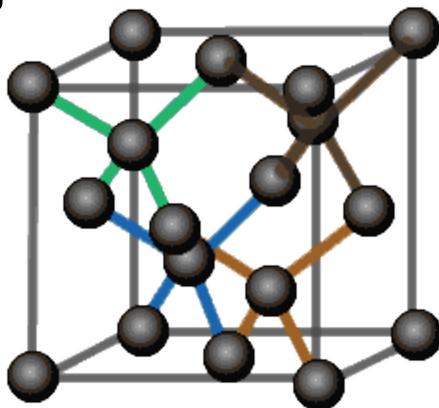
- แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลค่อนข้างน้อย ของแข็งแบบนี้จึงมีลักษณะค่อนข้างอ่อน ไม่เปราะ จุดหลอมเหลวต่ำ
- เป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลว หรือไม่นำไฟฟ้าเลย (ฉนวน) เพราะอิเล็กตรอนอยู่เฉพาะภายในแต่ละโมเลกุล ไม่เคลื่อนที่ไปโมเลกุลอื่น

2. ผลึกไอออนิก

- ประกอบด้วยไอออนบวกและไอออนลบ
- พันธะระหว่างไอออนเกิดจากการดึงดูดแบบไฟฟ้าสถิตย์ ที่มีความแข็งแรง
- ผลึกไอออนิกมีความดันไอต่ำ จุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง
- แข็งแต่เปราะ
- ไม่นำไฟฟ้า เพราะไม่มีการเคลื่อนที่ของไอออนและไม่มีการไหลของอิเล็กตรอน แต่เมื่อหลอมเหลว ไอออนเคลื่อนที่ได้จึงสามารถเป็นตัวนำไฟฟ้าได้

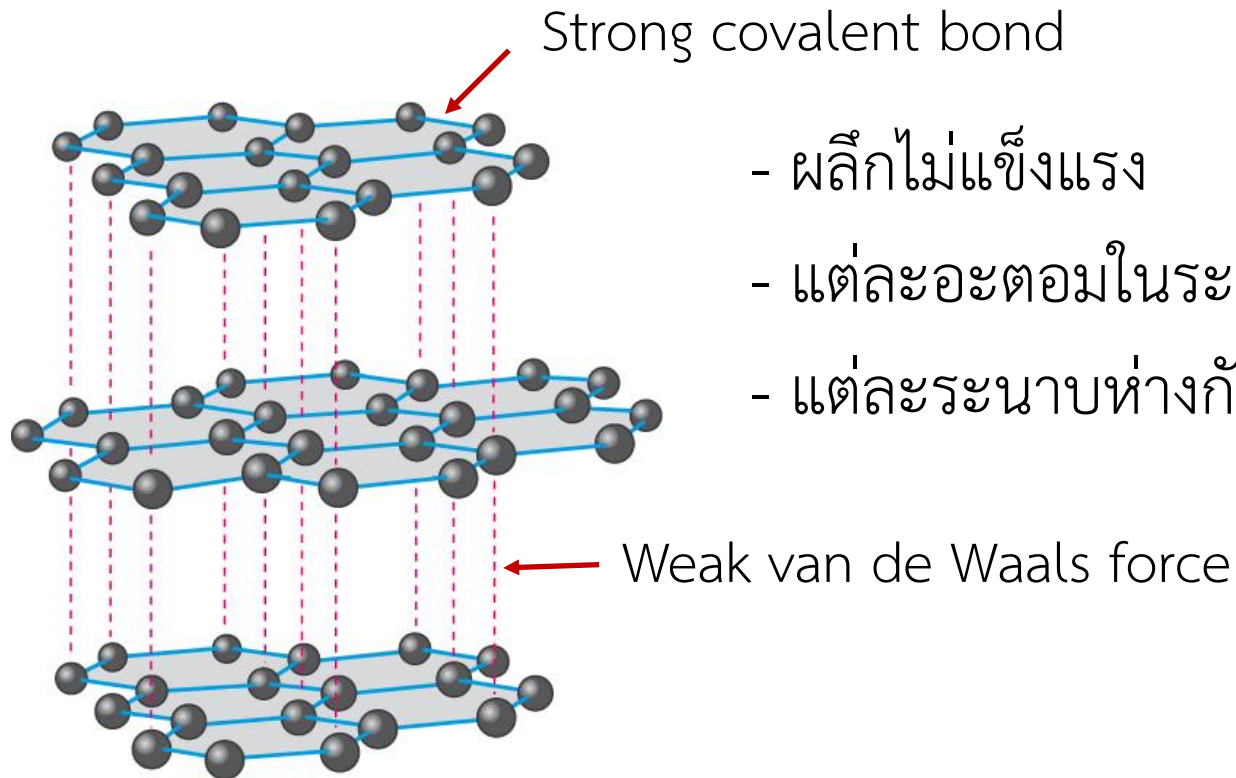
3. ผลึกโคเวเลนต์

- อะตอมยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงมาก
- ผลึกระเหิดได้ยาก จุดหลอมเหลวสูง
- มีความแข็งแรง เมื่อถูกกดหรืออัดจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร
- ไม่นำไฟฟ้าถึงแม้จะหลอมเหลว เพราะเมื่อหลอมเหลวไม่มีไอออนที่นำไฟฟ้าได้
- เพชร: เป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอน (C) หนึ่งอะตอมถูกล้อมรอบด้วย 4 อะตอมแบบทรงสี่หน้า ติดต่อกันเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่สามมิติ ยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์



- แข็งแรงมาก
- จุดหลอมเหลว 3550°C
- แต่ละอะตอมห่างกัน 154 pm

- แกรไฟต์: แต่ละอะตอมของคาร์บอนยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์และถูกล้อมรอบด้วย 3 อะตอม ในระนาบเดียวกัน แต่ละระนาบยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์



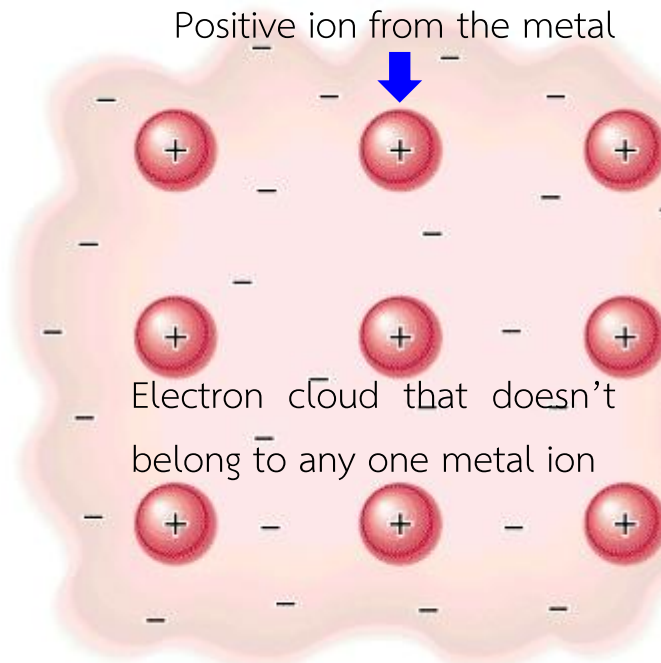
- ผลึกไม่แข็งแรง
- แต่ละอะตอมในระนาบห่างกัน 142 pm
- แต่ละระนาบห่างกัน 335 pm

<http://www.chemhume.co.uk>



4. ผลึกโลหะ

- โลหะเป็นกลุ่มของไอออนบวกจมอยู่ในทะเลของเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ได้
- อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระและไม่เป็นสมบัติของอะตอมหนึ่งอะตอมใด



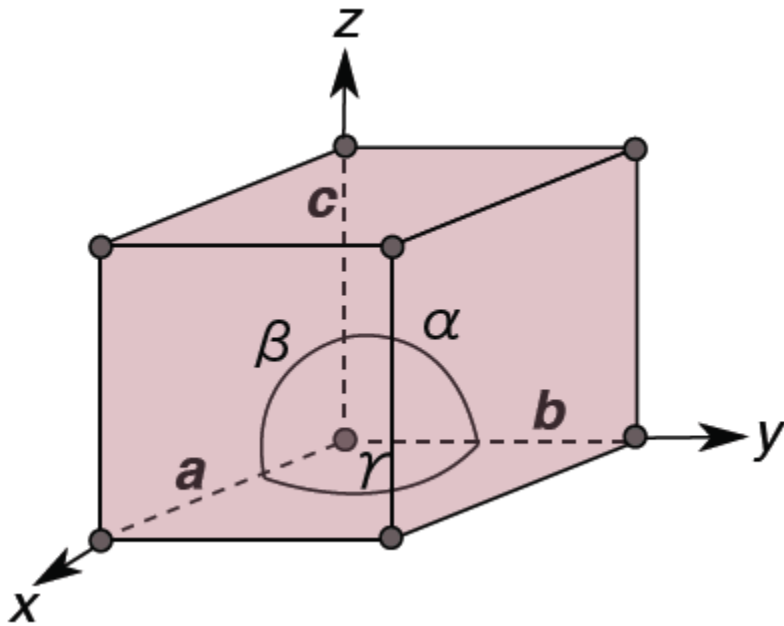
- มีความมันวาวและสะท้อนแสง
- นำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี ทำให้บิดงอได้โดยไม่แตกหัก
(ยกเว้น ตะกั่ว ไม่นำไฟฟ้า)
- มีจุดหลอมเหลวแตกต่างกันไป

พลวง (Antimony, Sb) 3300°C

ปรอท (Mercury, Hg) - 39°C

3. ระบบของผลึก

รูปแบบของผลึกกำหนดโดยการตัดของพื้นผิวกับแกนคริสตัลโลกราฟิก (crystallographic axes) และมุมที่เกิดขึ้นระหว่างแกน



a = จุดตัดแกน x

b = จุดตัดแกน y

c = จุดตัดแกน z

α = มุมระหว่าง b กับ c

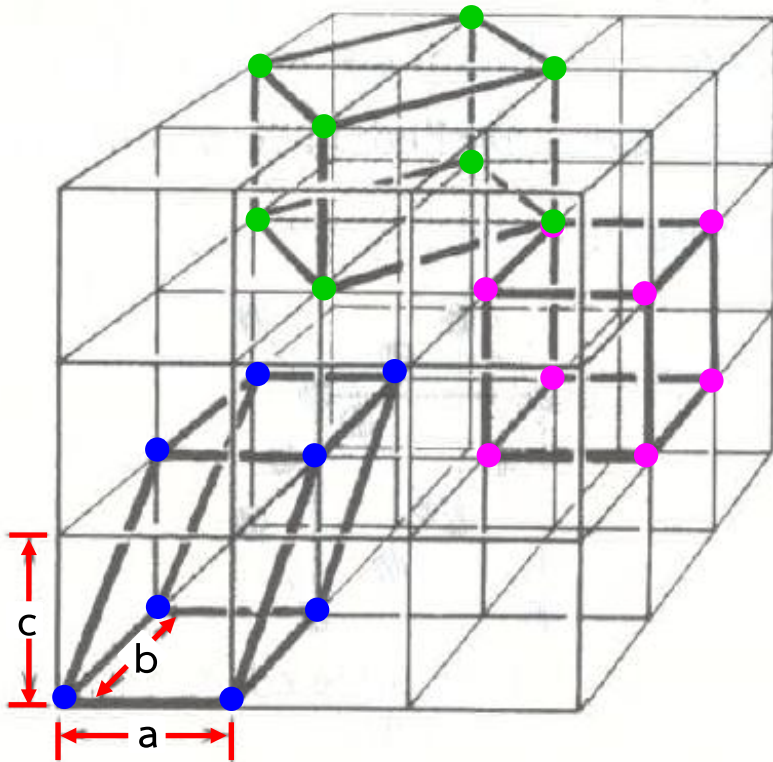
β = มุมระหว่าง a กับ c

γ = มุมระหว่าง a กับ b

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>

ผลึกประกอบขึ้นจากชุดของแลตติซที่เป็นไปตามที่อยู่ของอะตอมหรือไอออนในผลึก

รูปร่างของผลึกเกิดจากการเรียงตัวของแลตติซในทิศทางต่างๆ เกิดเป็นหน่วยที่เล็กที่สุดเรียกว่า “หน่วยเซลล์” (unit cell)



วิธีเลือกหน่วยเซลล์: เลือกให้มีสมมาตรสูงสุด

ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์กำหนดโดย:

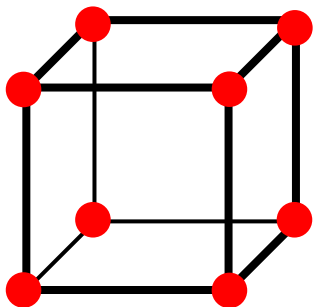
- ความยาวตามขอบ a b c

- มุม α β γ

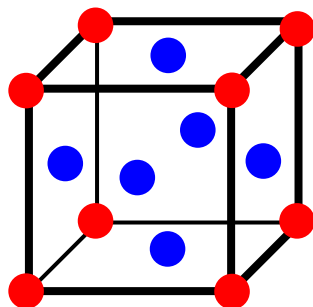
ระบบผลึก 7 ชนิด

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

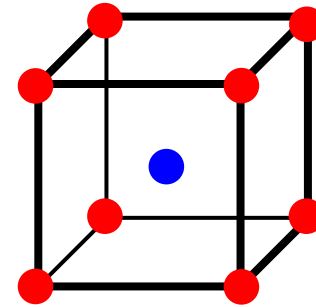
ระบบ Cubic แบ่งย่อยได้อีกเป็น 3 unit cells



Simple/primitive cubic (sc)



Face centered cubic (fcc)

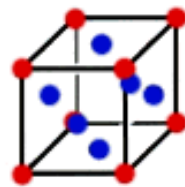


Body centered cubic (bcc)

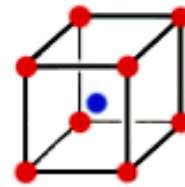
แลตทิซบราแวลส์ (Bravais lattices)



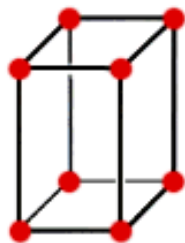
**Simple
cubic**



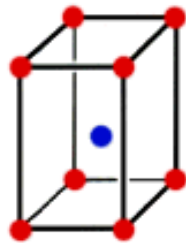
**Face-centered
cubic**



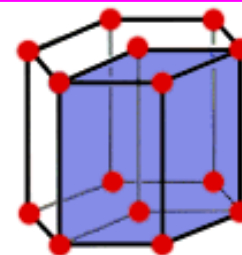
**Body-centered
cubic**



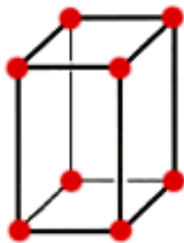
**Simple
tetragonal**



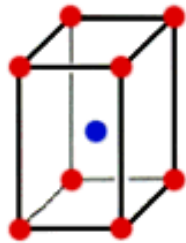
**Body-centered
tetragonal**



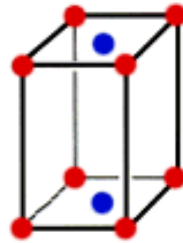
Hexagonal



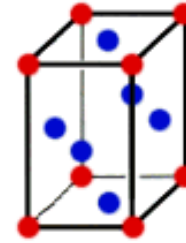
**Simple
orthorhombic**



**Body-centered
orthorhombic**



**Base-centered
orthorhombic**



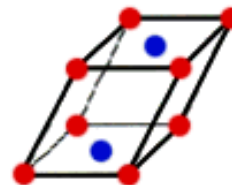
**Face-centered
orthorhombic**



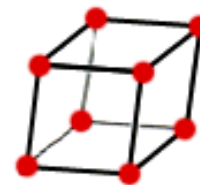
Rhombohedral



**Simple
Monoclinic**



**Base-centered
monoclinic**



Triclinic

4. การจัดเรียงอะตอมหรือไอออนในผลึก

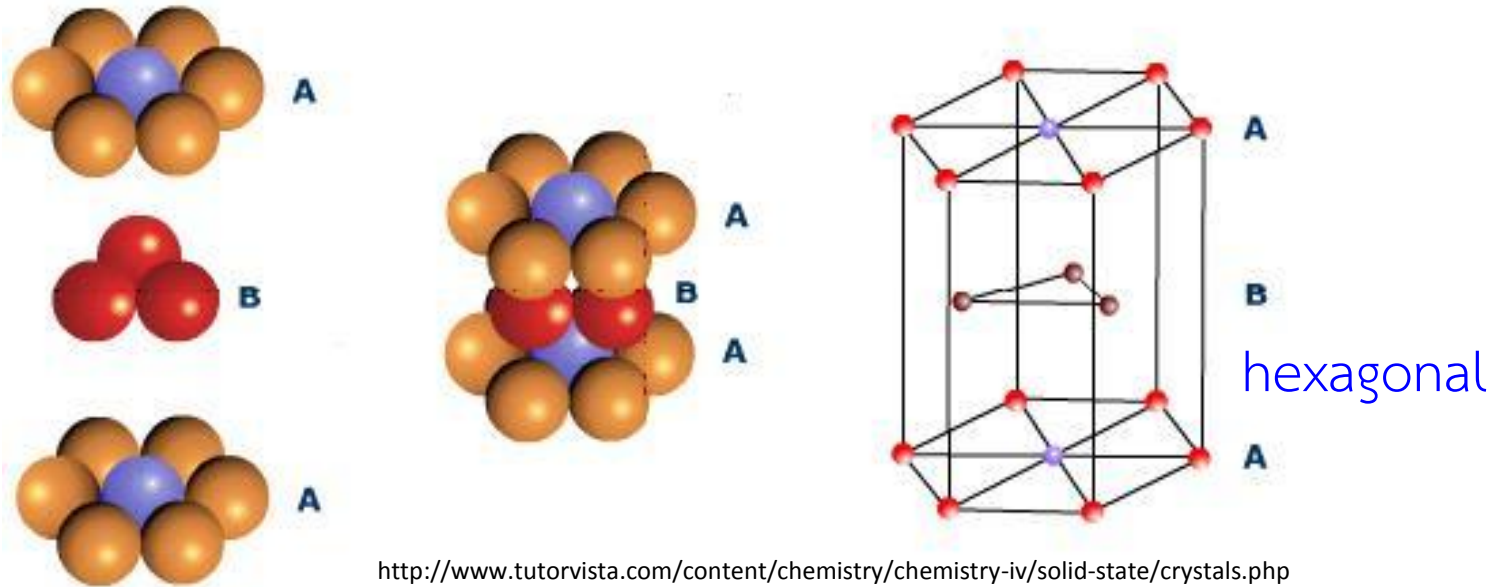
ผลึกโลหะ ประกอบด้วย:

- แถวของอะตอมเรียงต่อกันและทับกันเป็นชั้นๆ
- แต่ละอะตอม (ทรงกลม) จะพยายามเรียงชิดกันและสัมผัสกันให้มากที่สุด ทำให้เกิดโครงสร้างการบรรจุแบบชิดที่สุด (closest-packed patterns) 2 แบบ

1. การบรรจุชิดที่สุุดรูปเฮกซะโกนอล (hexagonal closest-packed structure, hcp)
2. การบรรจุชิดที่สุุดรูปลูกบาศก์ (cubic closest-packed structure, ccp)

1. การบรรจุชิดที่สุดรูปเฮกซะโกนอล

(hexagonal closest-packed structure, hcp)



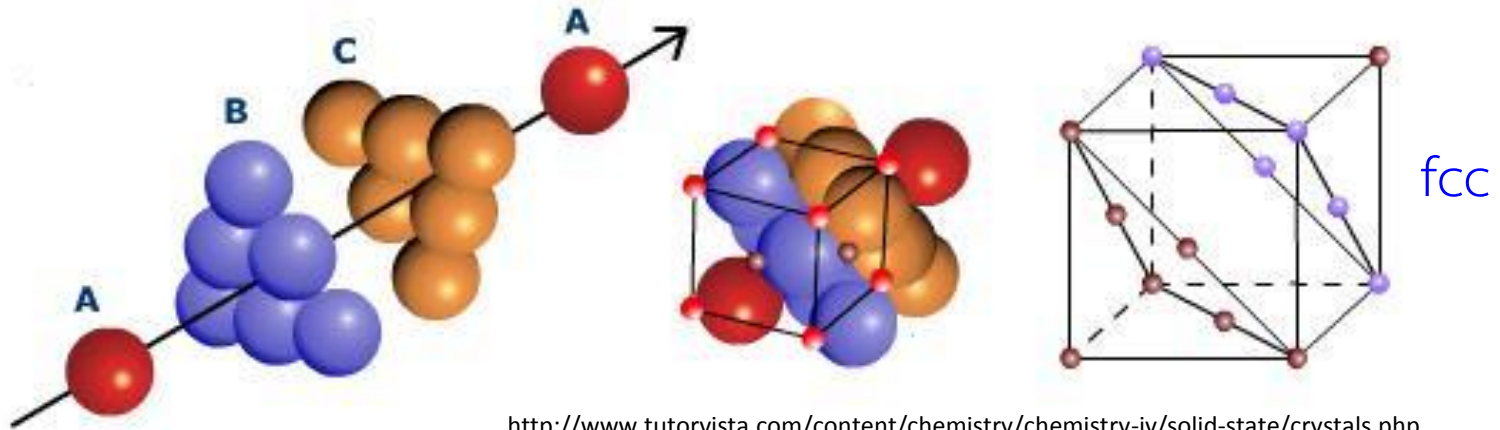
ชั้นที่ 1 (A): ทรงกลม 7 ลูก เรียงแบบ hexagon

ชั้นที่ 2 (B): ทรงกลม 3 ลูก เรียงเป็น 3 เหลี่ยมวางทับช่องว่างของชั้นที่ 1

ชั้นที่ 3 (A): ทรงกลม 7 ลูก เรียงแบบ hexagon วางตรงกับชั้นที่ 1 และทับช่องว่างของชั้นที่ 2

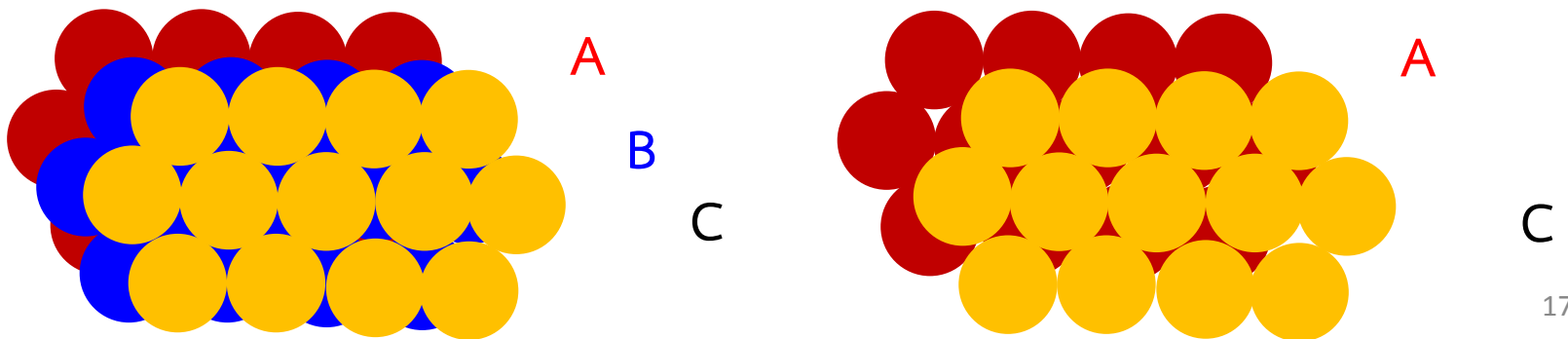
บรรจุทรงกลมแบบ AB AB AB... ไปเรื่อยๆ จะได้ hexagonal closest-packed structure, hcp

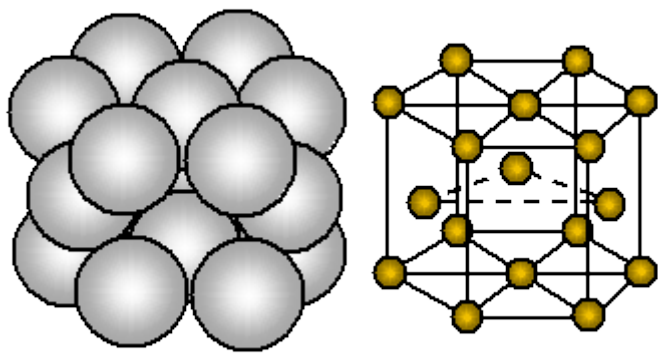
2. การบรรจุชิดที่สุดรูปลูกบาศก์ (cubic closest-packed structure, ccp)



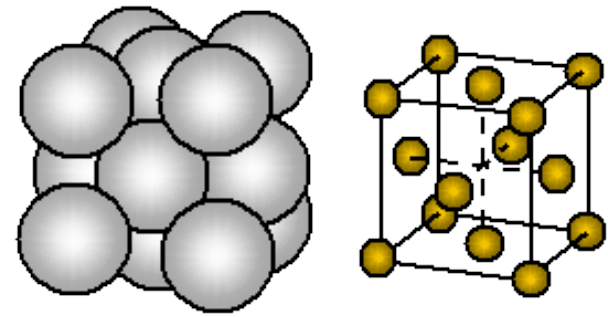
ชั้นที่ 1 (A) และ ชั้นที่ 2 (B) วางเช่นเดียวกับ hcp ชั้นที่ 3 วางทับช่องว่าง
ของชั้นที่ 2 แต่ไม่ตรงกับชั้นที่ 1

บรรจุทรงกลมแบบ ABC ABC... ไปเรื่อยๆ จะได้ cubic closest-packed structure,
ccp และ โครงสร้างเป็นแบบ face-centered cubic (fcc)





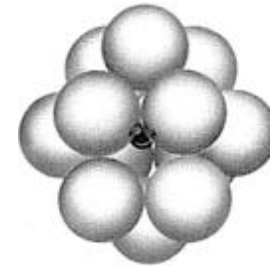
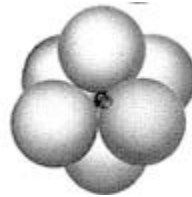
Hexagonal



Face-centered cubic

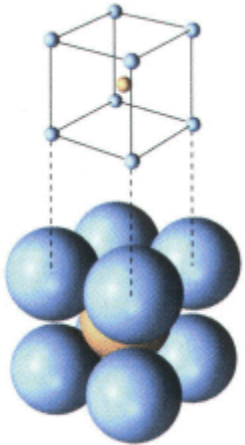
- การบรรจุอะตอมในผลึก ใช้เนื้อที่ประมาณ 74% ของผลึก
- ทรงกลมแต่ละลูกถูกล้อมรอบด้วยทรงกลมอื่นๆ อีก 12 ลูก
- เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) = 12

Coordination number (C. N.) คือ จำนวนอะตอมที่ล้อมรอบอะตอมกลาง

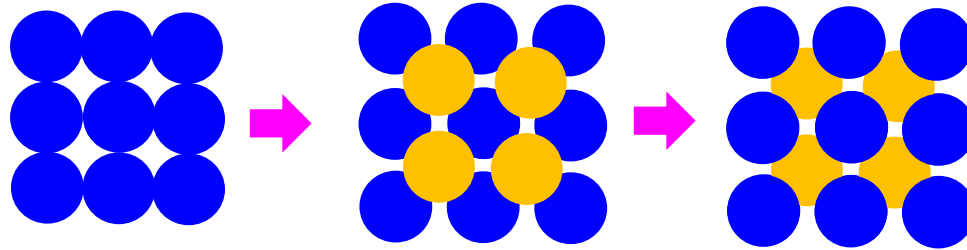


การบรรจุชิดที่สุดแบบอื่นๆ:

Body-centered cubic (bcc)

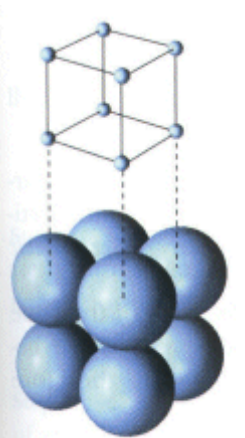


<https://cluster13-files.instructure.com>

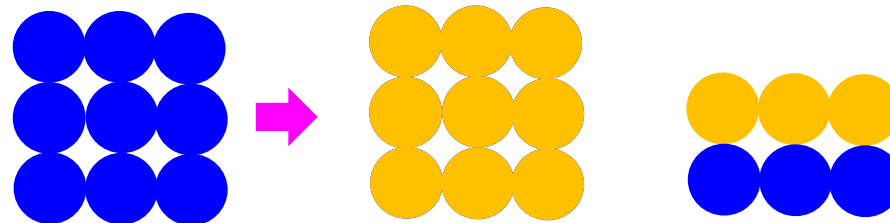


- ใช้เนื้อที่ 68% ของผลึก
- เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) = 8

Simple cubic



<https://cluster13-files.instructure.com>



- ใช้เนื้อที่ 52.4% ของผลึก

การคำนวณหาปริมาตรและรัศมีของอะตอม: หากทราบโครงสร้างผลึก
สามารถคำนวณหาขนาดของอะตอมได้ดังนี้

ตัวอย่าง โลหะแมกนีเซียมมีผลึกเป็นแบบ hexagonal closest-packed
และมีความหนาแน่นเป็น 1.74 g.cm^{-3} จงคำนวณหาปริมาตรและรัศมี
อะตอมของแมกนีเซียม

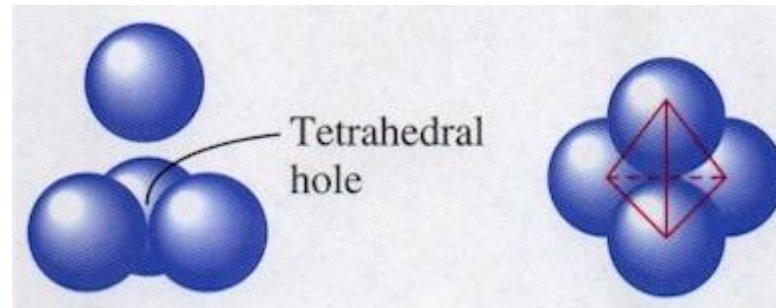
∴ ปริมาตรของอะตอมของแมกนีเซียม 1 โมล

ปริมาตรของอะตอมของแมกนีเซียม 1 อะตอม

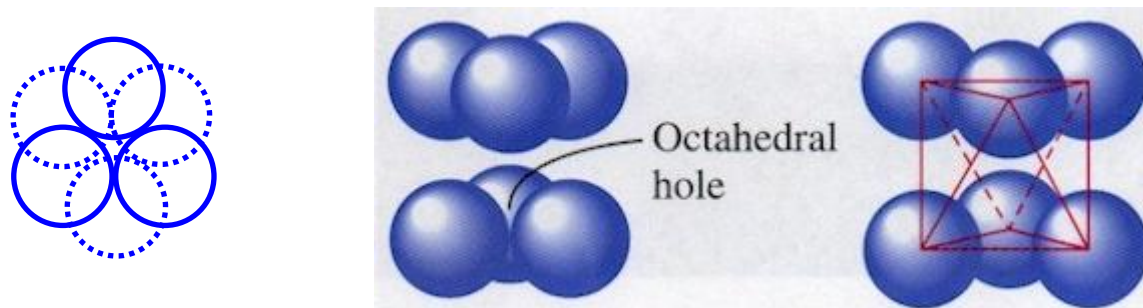
รัศมีของอะตอมของแมกนีเซียม 1 อะตอม

ช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด

1. ช่องเตตระฮีดรอล (tetrahedral holes, t) เกิดจากการเรียงทรงกลมสามลูกแบบชิดที่สุดในระนาบเดียวกัน แล้ววางทรงกลมอีกลูกหนึ่งทับบนช่องว่างที่เกิดจากทรงกลมทั้งสาม ดังรูป



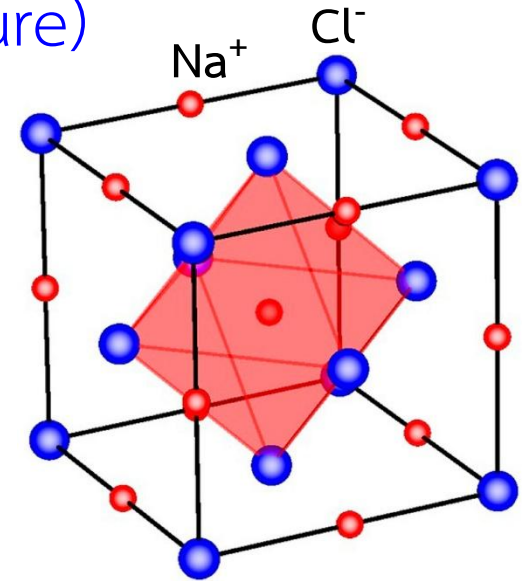
2. ช่องออกตะฮีดรอล (octahedral holes, o) เกิดจากการเรียงทรงกลมสามลูกแบบชิดที่สุดในระนาบเดียวกัน แล้ววางทรงกลมอีกสามลูกทับบนรอยสัมผัสของทรงกลมในชั้นที่ 1 ดังรูป



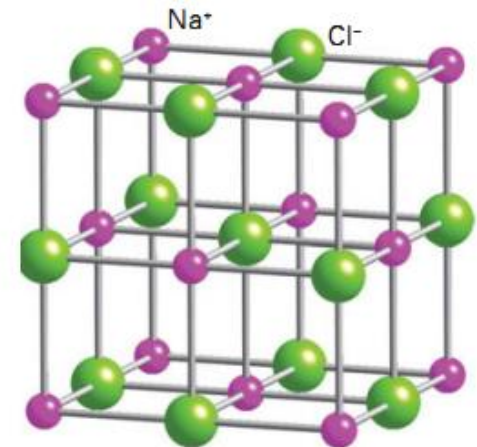
5. โครงสร้างผลึกสามัญบางชนิด

5.1 โครงสร้างโซเดียมคลอไรด์ (rock-salt structure)

- คลอไรด์ไอออน NaCl เป็นแบบโครงสร้างการบรรจุแบบชิดที่สุดรูปลูกบาศก์ (ccp)
- มีโซเดียมไอออนบรรจุในช่องออกตะฮีดรอล
- โซเดียมไอออนมีขนาดใหญ่กว่าช่องออกตะฮีดรอล ทำให้คลอไรด์ไอออนไม่สัมผัสกัน
- คลอไรด์ไอออนสัมผัสโซเดียมไอออน 6 ไอออน และโซเดียมไอออน สัมผัสคลอไรด์ไอออน 6 ไอออน
- โซเดียมคลอไรด์มีเลขโคออร์ดิเนชัน 6:6
- เรียก ‘rock salt structure’
- ตัวอย่าง KCl , KBr , KI , LiI , CaO , CaS , AgCl
 AgBr , NH_4I , MnS , NiO และ PbS



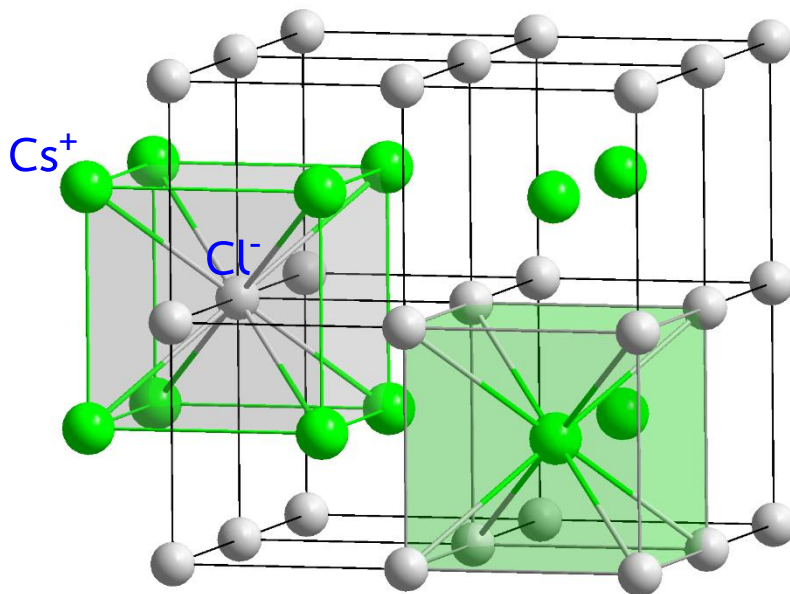
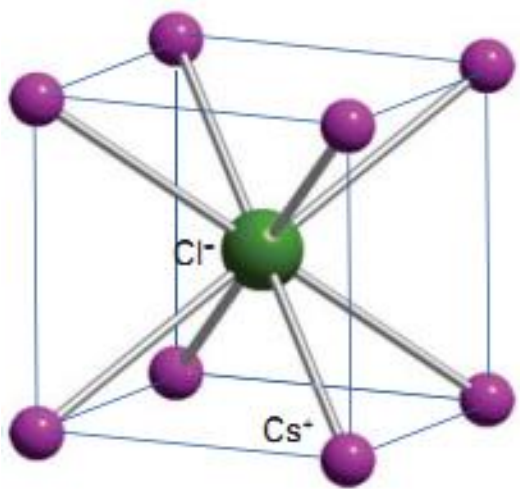
http://www.nature.com/ncomms/journal/v3/n10/fig_tab/ncomms2117_F1.html



<http://chemistrytextbookcrawl.blogspot.com/2012/08/rock-salt-structure.html>

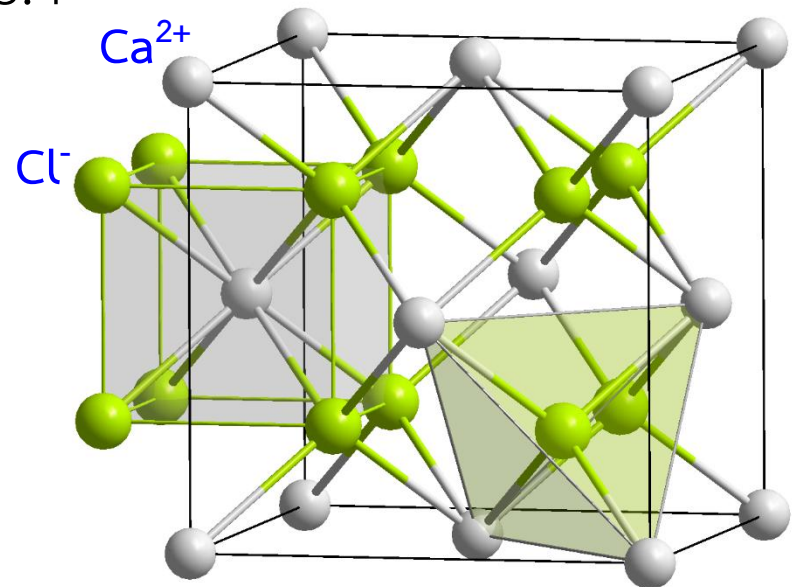
5.2 โครงสร้างซีเซียมคลอไรด์ (cesium chloride structure)

- ซีเซียมไอออนและคลอไรด์ไอออนมีขนาดของไม่แตกต่างกันมากนัก ทำให้เกิดโครงสร้างการบรรจุแบบชิดที่สุดไม่ได้
- CsCl มีหน่วยเซลล์เป็น **body-centered cubic structure (bcc)**
- แต่ละไอออนถูกล้อมรอบด้วยไอออนอื่นอีก 8 ไอออน
- เลขโคออร์ดิเนชัน 8:8
- ตัวอย่าง CsBr, CsI, RbCl, RbBr, NH_4Cl และ NH_4Br



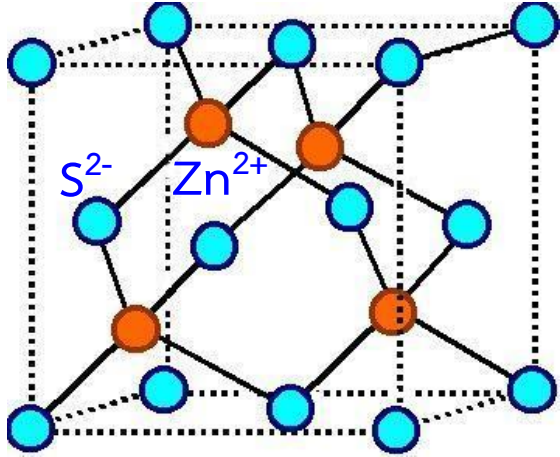
5.3 โครงสร้างฟลูออไรต์ (fluorite structure)

- แคลเซียมไอออนใน CaF_2 จัดตัวแบบโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (ccp)
- ฟลูออไรต์ไอออนบรรจุอยู่ในช่องเตตระฮีดรอลทั้ง 8 แห่ง รอบๆ แคลเซียมไอออน
- แต่ละแคลเซียมไอออนสัมผัสกับฟลูออไรต์ไอออน 8 ไอออน
- แต่ละฟลูออไรต์ไอออนสัมผัสกับแคลเซียมไอออน เพียง 4 ไอออน
- เลขโคออร์ดิเนชันของแคลเซียมฟลูออไรต์ 8:4
- เรียก 'fluorite structure'
- ตัวอย่าง SrF_2 , SrCl_2 , BaF_2 , BaCl_2 , CdF_2 , PbF_2 , ZrO_2 , HfO_2 , NpO_2 , ThO_2 , PuO_2 และ AmO_2



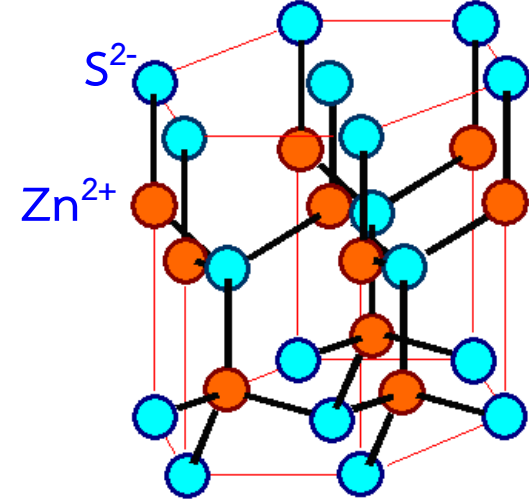
5.4 โครงสร้างซิงค์ซัลไฟด์ (zinc blende and wurtzite structures)

- โครงสร้างเป็นแบบเดียวกับ CaF_2 แต่การบรรจุไอออนของสังกะสี (Zn^{2+}) มีเพียงครึ่งหนึ่งในช่องเตตระฮีดรอลรอบไอออนของกำมะถัน (S^{2-})



- ไอออนของ Zn^{2+} สัมผัสกับ S^{2-} 4 ไอออน
- ไอออนของ S^{2-} สัมผัสกับ Zn^{2+} 4 ไอออน
- ทั้ง Zn^{2+} และ S^{2-} จัดตัวแบบทรงสี่หน้าใน ccp
- เลขโคออร์ดิเนชัน 4:4
- เรียก ‘zinc blende structure’
- ตัวอย่าง CuF , CuCl , BeS , CuBr , CuI , CdS .

AgI , HgS , SiC



- ไอออนของ Zn^{2+} สัมผัสกับ S^{2-} 4 ไอออน
- ไอออนของ S^{2-} สัมผัสกับ Zn^{2+} 4 ไอออน
- เลขโคออร์ดิเนชัน 4:4
- ทั้ง Zn^{2+} และ S^{2-} จัดตัวแบบทรงสี่หน้าใน hcp
- เรียก ‘wurtzite structure’
- ตัวอย่าง BeO , MnSe , MnTe , AlN ,

GaN , InN , NH_4F

6. อัตราส่วนรัศมี

- เป็นอัตราส่วนระหว่างรัศมีของไอออนบวกกับรัศมีของไอออนลบ (r_+/r_-)
- ใช้บอกจำนวนโคออร์ดิเนชัน หรือชนิดของโครงสร้างผลึกได้

รัศมีของไอออนบางชนิด ในหน่วย pm

Li^+	60	Be^{2+}	31	O^{2-}	140	H^-	154
Na^+	95	Mg^{2+}	65	S^{2-}	184	F^-	136
K^+	133	Ca^{2+}	99	Se^{2-}	198	Cl^-	181
Rb^+	148	Sr^{2+}	113	Te^{2-}	221	Br^-	195
Cs^+	169	Ba^{2+}	135	Pb^{2+}	121	I^-	216
NH_4^+	148	Zn^{2+}	74	Cd^{2+}	97	Ag^+	126

- สารประกอบไอออนิกที่มีสูตร AX

อาจมีโครงสร้างเป็น CsCl เลขโคออร์ดิเนชัน = 8

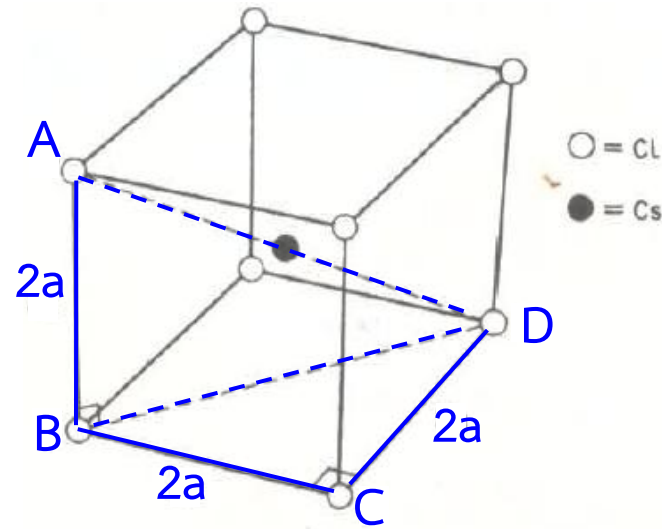
NaCl เลขโคออร์ดิเนชัน = 6

ZnS เลขโคออร์ดิเนชัน = 4

ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนรัศมี r_+/r_-

r_+/r_- คำนวณได้จากโครงสร้างของผลึก

CsCl มีโครงสร้างเป็น body centered cubic (bcc) ดังรูป

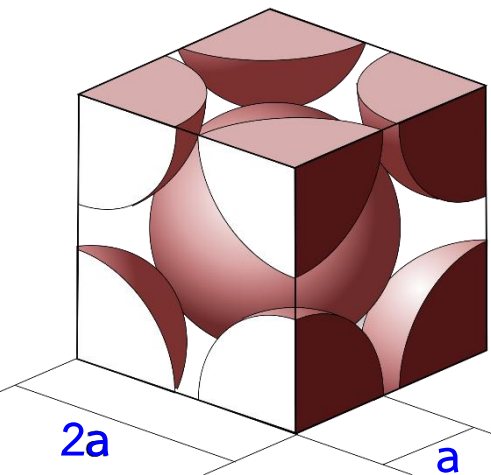


- รัศมีของไอออนลบอยู่ตามมุมของลูกบาศก์ $r_- = a$

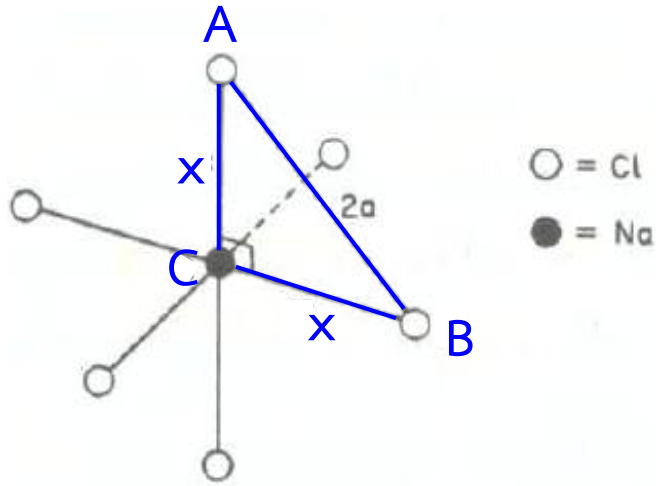
- ลูกบาศก์มีความยาวตามขอบ = $2a$

สามเหลี่ยม BCD

สามเหลี่ยม BCD



NaCl มีโซเดียมไอออนบรรจุในช่องออกตะฮีดรอลของคลอไรด์ไอออน



AB = ระยะระหว่าง 2 ไอออนลบ

$$\therefore AB = 2a \text{ และ } r_- = a$$

$$AC = BC = x$$

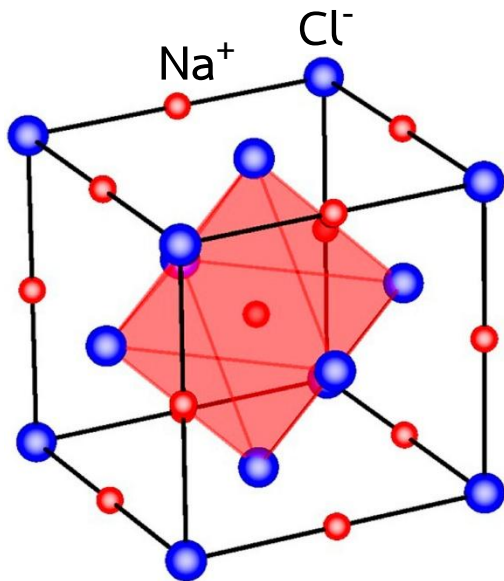
สามเหลี่ยม ABC

$$2x^2 = (2a)^2 = 4a^2$$

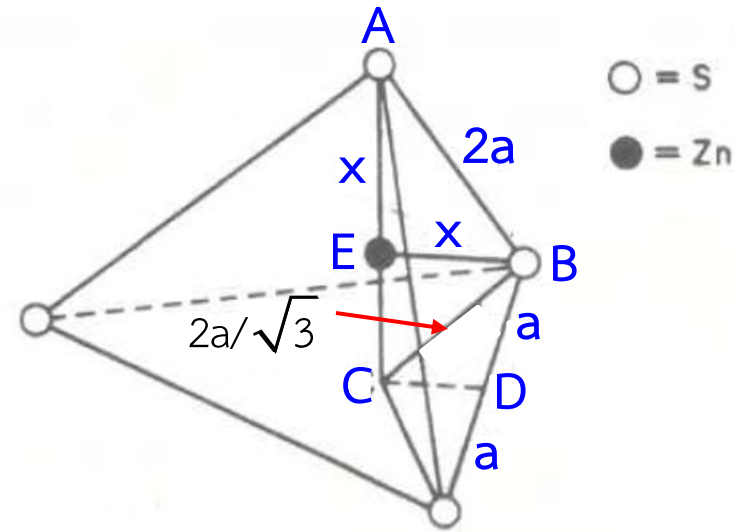
$$x = a\sqrt{2}$$

$$r_+ = x - a = a(\sqrt{2} - 1)$$

$$r_+ / r_- = a(\sqrt{2} - 1) / a = 0.414$$



ZnS กรณีที่เป็นโครงสร้าง “ซิงค์เบลนด์”



$$AB = 2a \therefore r_- = a$$

ในสามเหลี่ยม BCD

เส้น BC แบ่งครึ่งมุมของสามเหลี่ยมด้านเท่า

$\therefore$ มุม CBD = 30° จะได้

$$BC = 2a/\sqrt{3}$$

ในสามเหลี่ยม ABC

$$AC^2 = (2a)^2 - \left(\frac{2a}{\sqrt{3}}\right)^2 = 4a^2 - \frac{4a^2}{3} = \frac{8a^2}{3}$$

$$AC = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$CE = AC - AE = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} - x$$

ในสามเหลี่ยม BCE

$$x^2 = \left(2a\sqrt{\frac{2}{3}} - x \right)^2 + \left(\frac{2a}{\sqrt{3}} \right)^2$$

$$x^2 = \frac{8a^2}{3} + x^2 - 4ax\sqrt{\frac{2}{3}} + \frac{4a^2}{3}$$

$$\frac{12a^2}{3} = 4ax\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{3}{2}} a$$

$$r_+ = x - a = a \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$$

$$r_+/r_- = a \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) / a = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.225$$

สรุป: โครงสร้างแบบ CsCl $r_+/r_- = 0.732$

โครงสร้างแบบ NaCl $r_+/r_- = 0.414$

โครงสร้างแบบ ZnS (Zinc blende) $r_+/r_- = 0.225$

ขีดจำกัดของอัตราส่วนรัศมีของโครงสร้าง AX

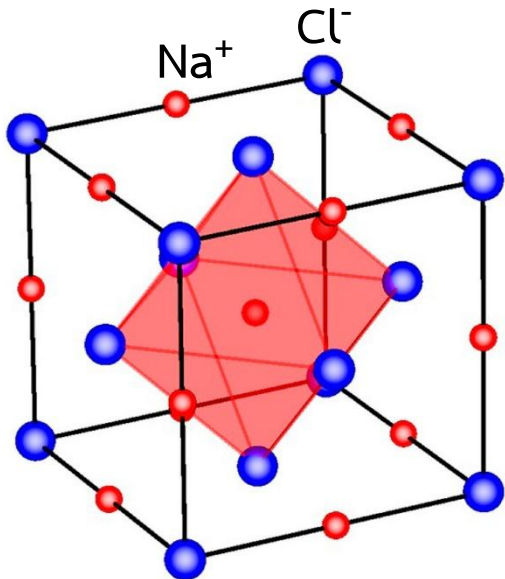
เลขโคออร์ดิเนชัน	โครงสร้าง	r_+/r_-
2	linear	≤ 0.154
3	triangular	$0.154 - 0.225$
4	zinc blende	$0.225 - 0.414$
4	planar	$0.414 - 0.732$
6	NaCl	$0.414 - 0.732$
8	CsCl	> 0.732

อัตราส่วนรัศมีของสารประกอบ AX_2 ที่มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์

สารประกอบ	r_+/r_-	สารประกอบ	r_+/r_-
CaF_2	0.87	HgF_2	0.92
SrF_2	0.97	$SrCl_2$	0.73
BaF_2	1.12	ZrO_2	0.63
CdF_2	0.84	CeO_2	0.72

7. เลขอวกาโตรจากหน่วยเซลล์

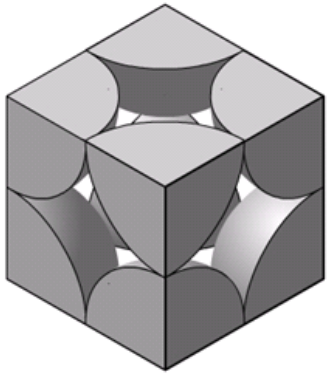
หน่วยเซลล์ของผลึก NaCl มี 13 โซเดียมไอออน และ 14 คลอไรด์ไอออน



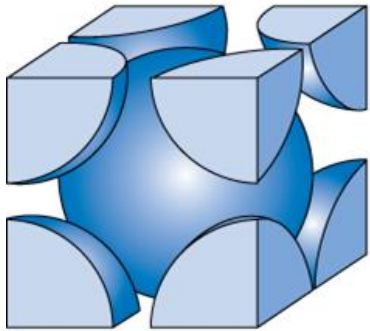
- มวลของแต่ละไอออนไม่ได้มีส่วนทั้งหมดในการประกอบให้เป็นมวลของ unit cell
- ไอออนที่อยู่ตามขอบ ตามมุม และตามผิวหน้า จะมีส่วนร่วมอยู่กับหน่วยเซลล์ที่อยู่ติดกัน

- หลักการนับจำนวนอะตอมหรือไอออนที่บรรจุอยู่ในหน่วยเซลล์
 - (1) อะตอมที่มุม นับเป็น $1/8$ เพราะมีการใช้ร่วมกัน 8 หน่วยเซลล์
 - (2) อะตอมที่ผิวนับเป็น $1/2$ เพราะมีการใช้ร่วมกัน 2 หน่วยเซลล์
 - (3) อะตอมที่อยู่ตามขอบนับเป็น $1/4$ เพราะมีการใช้ร่วมกัน 4 หน่วยเซลล์
 - (4) อะตอมที่อยู่ตรงกลาง นับเป็น 1

โลหะบริสุทธิ์: $n = n_{\text{int}} + \frac{n_f}{2} + \frac{n_e}{4} + \frac{n_c}{8}$

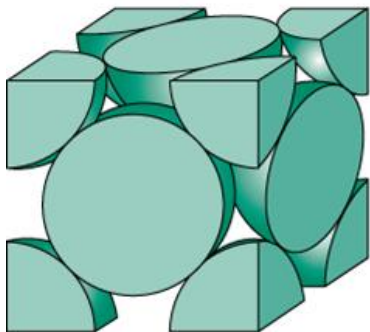


Simple cubic: จำนวนอะตอม $= (8 \times \frac{1}{8}) = 1$



Body - centered cubic:

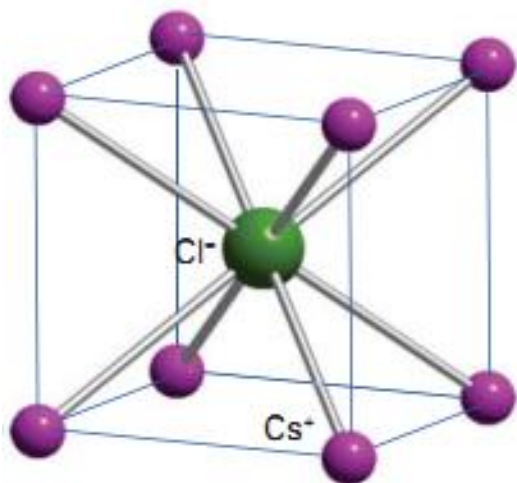
จำนวนอะตอม $= 1 + (8 \times \frac{1}{8}) = 2$



Face - centered cubic:

จำนวนอะตอม $= (6 \times \frac{1}{2}) + (8 \times \frac{1}{8}) = 4$

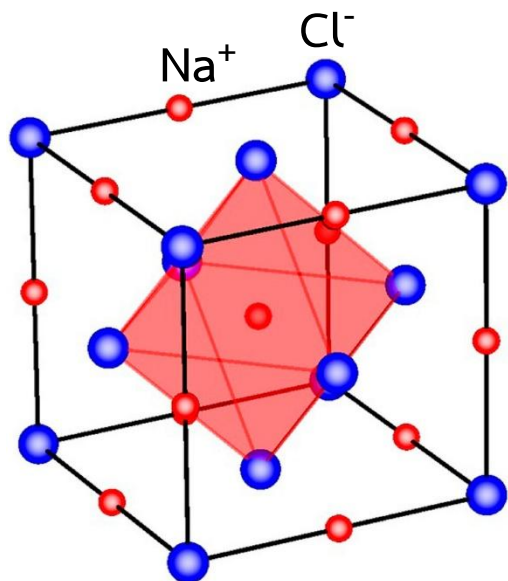
สารไอออนิก เช่น CsCl และ NaCl



CsCl มี Cl = 1 ไอออน (ตรงกลาง)

$$\text{Cs} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 1 \text{ ไอออน (ที่มุม)}$$

∴ CsCl 1 หน่วยเซลล์ มี 1 หน่วยสูตร (CsCl)



NaCl มี Na = 12 ไอออน (ที่ขอบ) 1 ไอออน (ตรงกลาง)

$$= \left(12 \times \frac{1}{4}\right) + 1 = 4 \text{ ไอออน}$$

Cl = 8 ไอออน (ที่มุม) 6 ไอออน (ผิวหน้า)

$$= \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ ไอออน}$$

∴ NaCl 1 หน่วยเซลล์ มี 4 หน่วยสูตร (NaCl)

ถ้า M เป็นน้ำหนักสูตรของ NaCl และ N_A เป็นเลขอวกาโตร

$\therefore$ มวลเฉลี่ย m ต่อหน่วยเซลล์ จะได้

$$m = \frac{4M}{N_A}$$

NaCl 1 หน่วยเซลล์ มี 4 หน่วยสูตร (NaCl)

เนื่องจากหน่วยเซลล์มีด้านยาวของลูกบาศก์เป็น a ปริมาตรของหน่วยเซลล์
จึงได้ $V = a^3$

ความหนาแน่น (ρ) ของผลึกซึ่งเป็นมวลต่อหน่วยปริมาตรจึงได้

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{a^3 N_A}$$

ความยาวของลูกบาศก์ (a) สามารถคำนวณได้จาก

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M}{N_A \rho}}$$

ตัวอย่าง โลหะแคลเซียมมีหน่วยเซลล์เป็นแบบ face – centered cubic และมีความยาวตามขอบเท่ากับ 0.556 nm โลหะนี้มีความหนาแน่นเป็น 1.54 g/cm³ และมีน้ำหนักอะตอม 40.08 g/mol จงคำนวณหาเลขอวกาโตร

วิธีทำ ปริมาตรของหน่วยเซลล์ = $a^3 = (0.556 \text{ nm})^3 = 0.172 \text{ nm}^3$

$$\text{มวลของหน่วยเซลล์} = 0.172 \text{ nm}^3 \times (10^{-7})^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{nm}^3} \times 1.54 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$= 2.649 \times 10^{-22} \text{ g}$$

หน่วยเซลล์เป็น face - centered cubic จึงมีอะตอมในหน่วยเซลล์ = 4

น้ำหนักของ 1 อะตอมจึงเป็น $2.649 \times 10^{-22} \text{ g} / 4 = 6.622 \times 10^{-23} \text{ g}$

$$\begin{aligned} \text{เลขอวกาโตร } (N_A) &= \frac{40.08 \text{ g/mol}}{6.622 \times 10^{-23} \text{ g/atom}} \\ &= 6.04 \times 10^{23} \text{ atoms/mol} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง โลหะทั้งสแตนมีความหนาแน่นเท่ากับ 19.35 g/cm^3 และมีน้ำหนักอะตอม 183.85 g/mol ถ้าหน่วยเซลล์เป็นแบบ body – centered cubic จงคำนวณความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์นี้

วิธีทำ หน่วยเซลล์เป็นแบบ body – centered cubic มี 2 อะตอม

∴ หน่วยเซลล์หนักเท่ากับ

$$\frac{2 \text{ atoms}}{\text{cell}} \times \frac{183.85 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1}{6.106 \times 10^{-22} \text{ atom}} \text{ mol} = 6.106 \times 10^{-22} \text{ g}$$

ปริมาตรของหน่วยเซลล์ หาได้จากความหนาแน่น

$$V = \frac{6.106 \times 10^{-22} \text{ g}}{19.35 \text{ g/cm}^3} = 3.156 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{ความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์: } a &= V^{1/3} = (0.03156 \times 10^{-21} \text{ cm}^3)^{1/3} \\ &= 316 \text{ pm} \end{aligned}$$

8. ความไม่สมบูรณ์ของผลึก

- ผลึกที่มีระเบียบสมบูรณ์ พบที่ 0 K
- ที่อุณหภูมิสูงกว่า 0 K ความเป็นระเบียบจะลดน้อยลง และเกิดความไม่สมบูรณ์ (defect)
- Defect เกิดจากการที่อะตอมในผลึกขาดความเป็นระเบียบ ลักษณะของ defect อาจเป็นจุด ตามเส้นหรือบนพื้นผิวของผลึก
- ความไม่สมบูรณ์แบบจุดมี 4 ชนิด

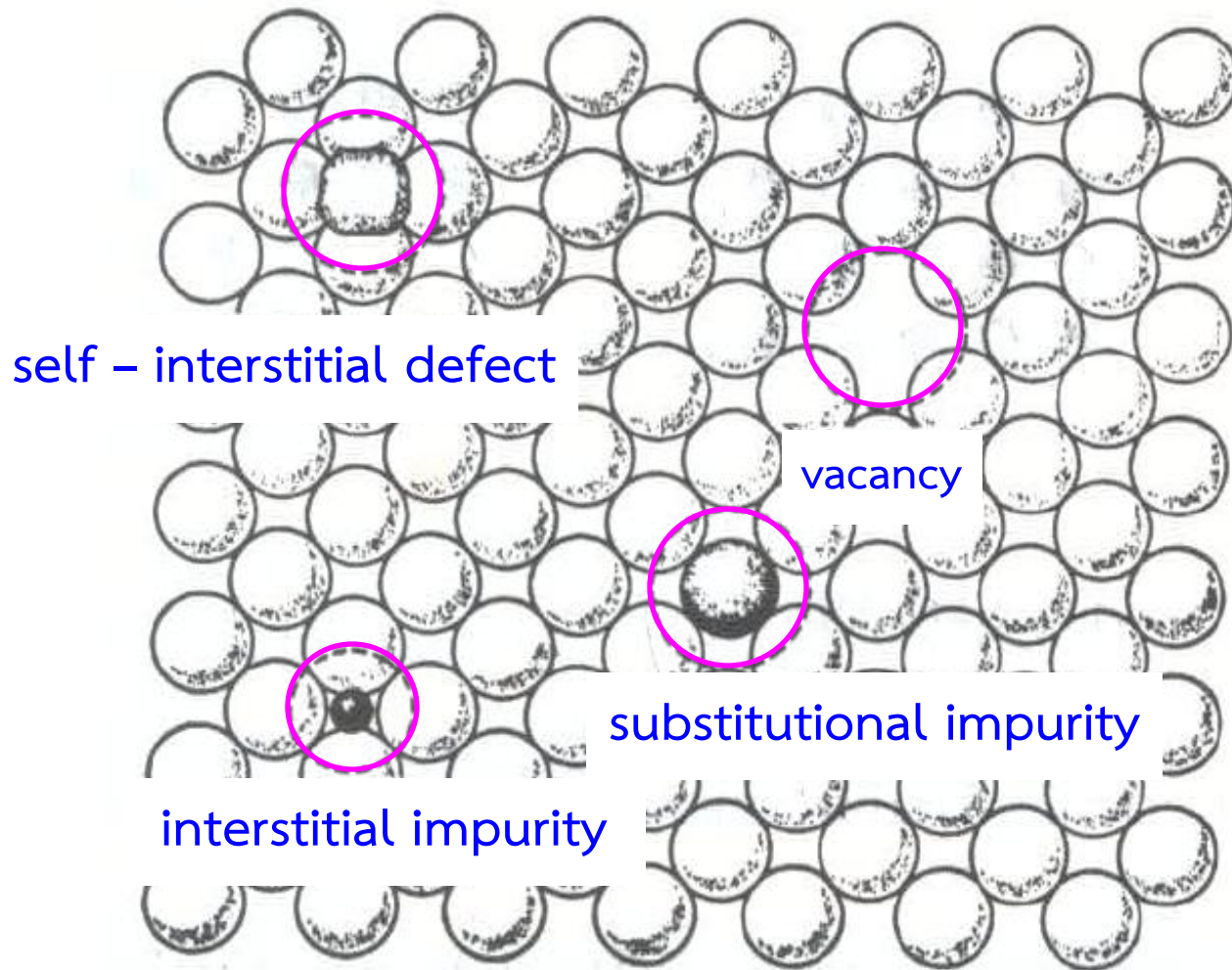
vacancy – อะตอมหายไปจากตำแหน่งที่ควรมี

self – interstitial defect – อะตอมเลื่อนจากที่ควรจะไปอยู่ช่องว่างอื่น

substitutional impurity – อะตอมอื่นที่แตกต่างจากอะตอมที่ประกอบเป็นผลึกไปอยู่ในช่องว่างเพื่อแทนที่อะตอมที่มีในผลึก

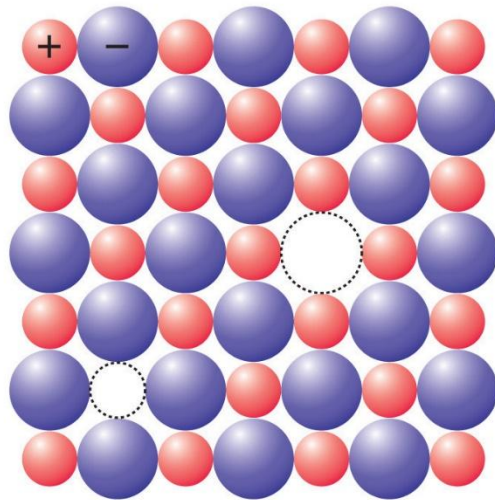
interstitial impurity – อะตอมขนาดเล็กเข้าไปอยู่ในช่องว่างที่มีตามธรรมชาติของผลึก

ความไม่สมบูรณ์แบบจุด 4 ชนิด

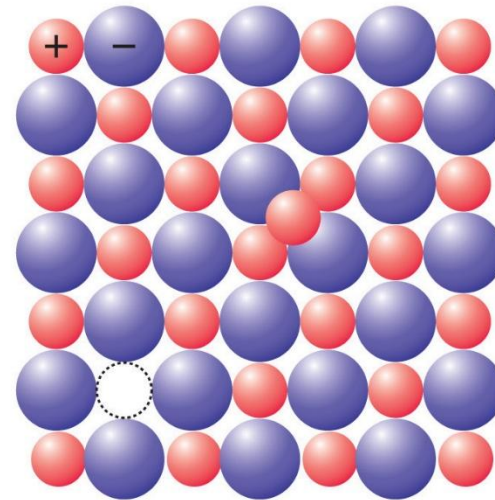


ความไม่สมบูรณ์แบบจุด 2 ชนิด

1. ความไม่สมบูรณ์แบบชอตกี (Schottky defect) เกิดจากการมีที่ว่างที่ตำแหน่งไอออนบวกและไอออนลบในผลึก เหมือนการนำไอออนทั้งสองออกจากพื้นผิวของผลึก ทำให้เกิดช่องว่างเป็นคู่ ทำการรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า



(a) Schottky defect

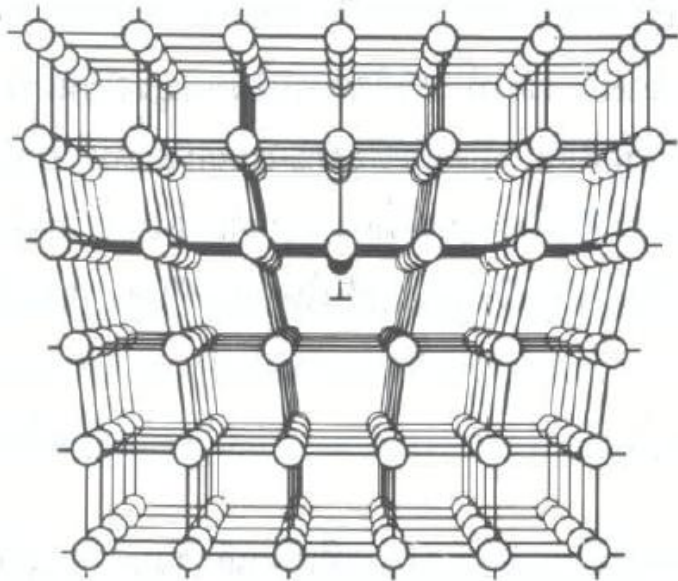


(b) Frenkel defect

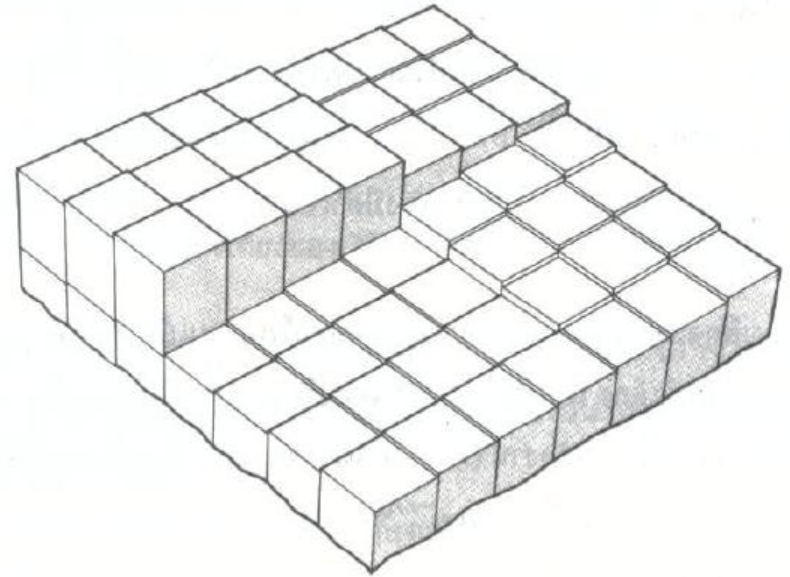
2. ความไม่สมบูรณ์แบบเฟรนเกล (Frenkel defect) ไอออนเลื่อนไปอยู่ในช่องว่างที่มีในผลึก ซึ่งเกิดค่อนข้างง่าย โดยเฉพาะกรณีที่มีไอออนลบขนาดใหญ่ และ ไอออนบวกขนาดเล็ก เช่น ในผลึก AgCl AgBr

ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (line defect) 2 แบบ

1. **Adge dislocation** เกิดจากการซ้อนกันของชั้นต่างๆ โดยที่มีความยาวของชั้นหนึ่ง สั้นกว่าของชั้นอื่นๆ ทำให้เกิดความบิดเบี้ยวภายในผลึก



Adge dislocation



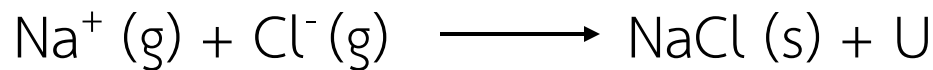
Screw dislocation

2. **Screw dislocation** เกิดจากการกดอย่างแรงบนผิวผลึก ทำให้ระนาบเดิมที่เคยสมบูรณ์แยกออกจากกัน

9. พลังงานแลตติซ

- พลังงานที่ให้ออกมาเมื่อไอออนในสถานะก๊าซรวมตัวกันเป็นผลึกของสารประกอบไอออนิก

เช่น NaCl พลังงานแลตติซที่ให้ออกมาเมื่อ



U = พลังงานแลตติซ ซึ่งเป็นพลังงานที่มีอยู่แล้วในผลึก

- พลังงานที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนภายในผลึกมี 2 ชนิด คือ พลังงานที่เกิดจากแรงผลักระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ และแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ ในโครงสร้างสามมิติของผลึก ซึ่งเป็นพลังงานศักย์ คำนวณได้จากกฎของคูลอมบ์

$$E_c = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

E_c = พลังงานศักย์

Z^+ และ Z^- = จำนวนประจุของไอออนบวก และ ไอออนลบ

e = ประจุ มีค่าเท่ากับ 1.602×10^{-19} คูลอมบ์

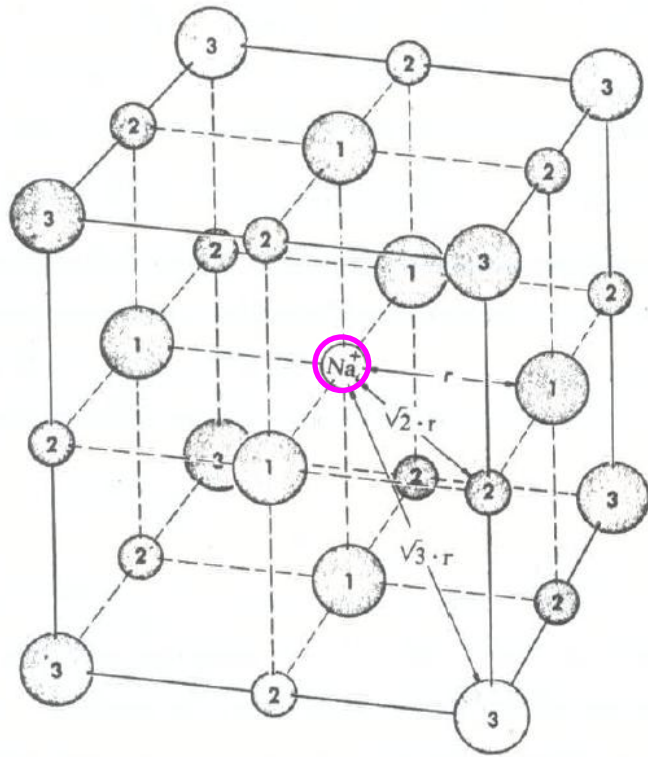
r = ระยะทางระหว่างไอออน + และ -

ϵ_0 = permittivity of free space = 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร (Fm^{-1})

- พลังงานอื่นๆ ได้แก่ แรงผลักระหว่างหมอกอิเล็กตรอนของไอออนที่อยู่ใกล้กัน และแรงผลักระหว่างหมอกอิเล็กตรอนของไอออนที่อยู่ไกลกัน และแรงผลักระหว่างหมอกอิเล็กตรอนของไอออนที่อยู่ไกลกัน และแรงผลักระหว่างหมอกอิเล็กตรอนของไอออนที่อยู่ไกลกัน

$$E_r = B e^{-r/\rho} \quad B \text{ และ } \rho \text{ เป็นค่าคงที่}$$

- พิจารณาตัวอย่าง สารประกอบที่มีสูตรเคมีเป็น MX เช่น NaCl



พิจารณาแรงกระทำของไอออนอื่นๆ ต่อไอออนตรงกลาง (Na^+) โดยแบ่งไอออนข้างเคียงออกเป็นกลุ่มๆ ดังนี้

- (1) ไอออนลบใกล้เคียงที่อยู่ใกล้ที่สุดและห่างจากไอออนบวกที่พิจารณาเป็นระยะทาง r มี 6 ไอออน
- (2) ไอออนบวกข้างเคียงที่อยู่ถัดออกไปจากไอออนบวกที่พิจารณาเป็นระยะทาง $r\sqrt{2}$ มี 12 ไอออน
- (3) ไอออนลบข้างเคียงที่อยู่ถัดออกไปอีกและอยู่ตามมุมของลูกบาศก์ห่างจากไอออนบวกที่พิจารณาเป็นระยะทาง $r\sqrt{3}$ มี 8 ไอออน

- (4) ไอออนบวกที่อยู่ตรงกลางของลูกบาศก์ถัดไปห่างด้วยระยะทาง $2r$ มี 6 ไอออน

- เมื่อรวมเทอมต่างๆ เข้าด้วยกันจะได้พลังงานศักย์

$$E_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6}{r} Z^+ Z^- + \frac{12Z^+ Z^-}{r\sqrt{2}} + \frac{8Z^+ Z^-}{r\sqrt{3}} + \frac{6(Z^+)^2}{r\sqrt{4}} + \frac{24Z^+ Z^-}{r\sqrt{5}} + \dots \right]$$

$$= \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[6 + \frac{12Z^+}{\sqrt{2}Z^-} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6Z^+}{\sqrt{4}Z^-} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \dots \right]$$

$$= \frac{Ae^2 Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon_0 r}$$

เมื่อ A เป็นค่าคงมาเดลุง (Madelung constant) ไม่มีหน่วย
และขึ้นกับโครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึก	Madelung constant, A
NaCl	1.74756
CsCl	1.75267
Zinc blende	1.63805
Wurtzite	1.64132
Fluorite	2.51939
Rutile	2.408

- เมื่อรวมพลังงานศักย์ที่เกิดจากการผลักของอิเล็กตรอนทั้งหมด

$$U = E_c + E_r$$

$$U = \frac{Ae^2 Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon_0 r} + Be^{-r/\rho}$$

- เนื่องจากการทดลองหาพลังงานแลตติซโดยตรงทำได้ยาก จึงหาทางอ้อมโดยข้อมูลเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็นแบบ cyclic process เรียกว่า Born – Haber cycle
 “ผลบวกของพลังงานที่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการที่เป็นแบบ close cycle จากจุดเริ่มต้นไปถึงจุดสุดท้าย มีค่าเป็นศูนย์”