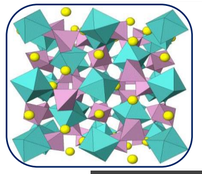
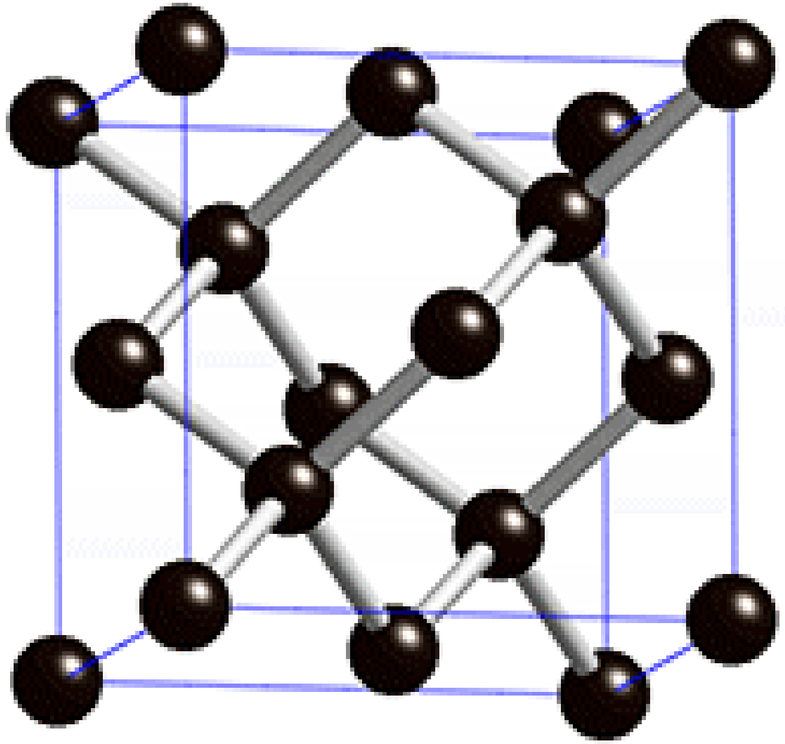


สมบัติของแข็ง

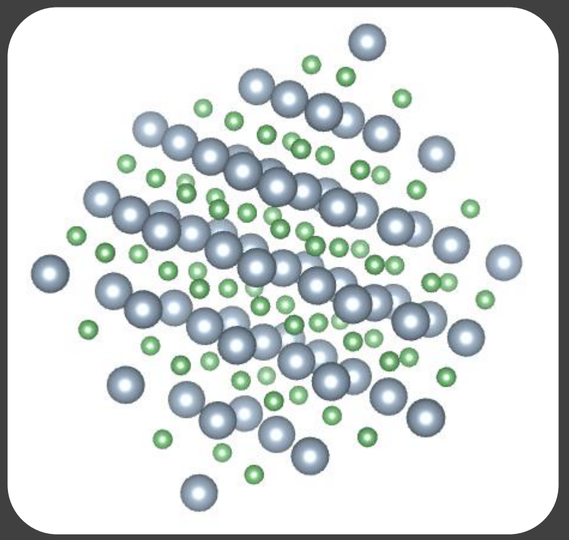
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ

Active Learning
Learning for all
by
Woravith Chansuvarn



Chemographics
LINE woravith
woravith.c@rmutp.ac.th
http://web.rmutp.ac.th/woravith

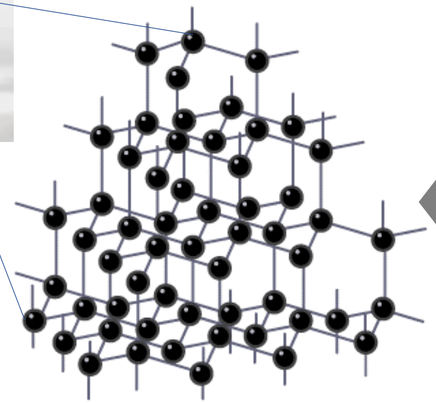
สมบัติของแข็ง



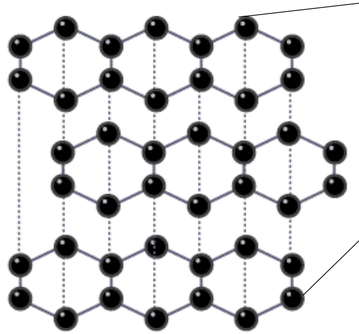
- สมบัติของแข็ง
- ระบบผลึก
- การเรียงอนุภาคในผลึกของแข็ง
- การศึกษาโครงสร้างผลึก
- โครงสร้างผลึกสามัญ

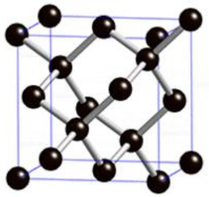
ของแข็ง (solid)

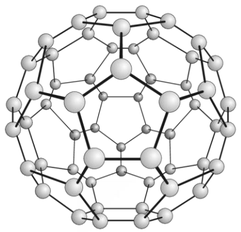
สสารที่อนุภาคเรียงตัวขึ้นเป็นผลึกของแข็ง
ที่อยู่ในตำแหน่งที่แน่นอนและใกล้ชิดกันมาก
จึงทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคสูง

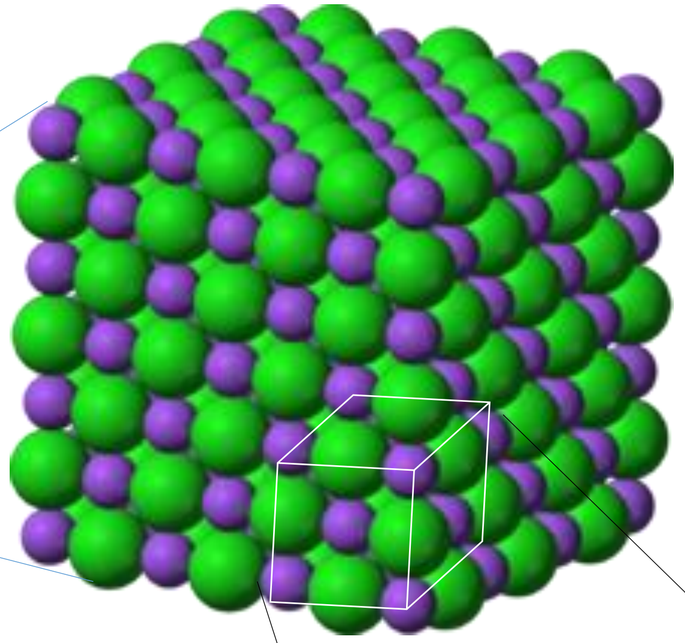


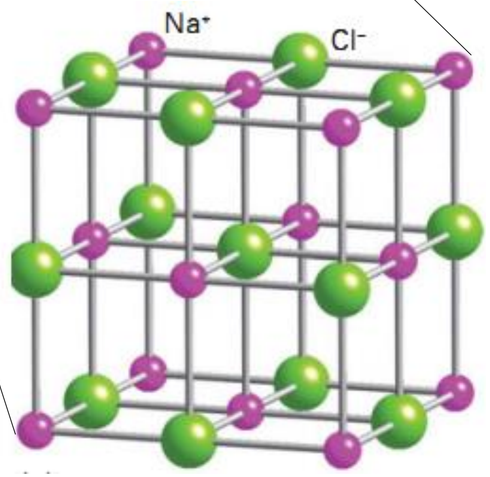
C









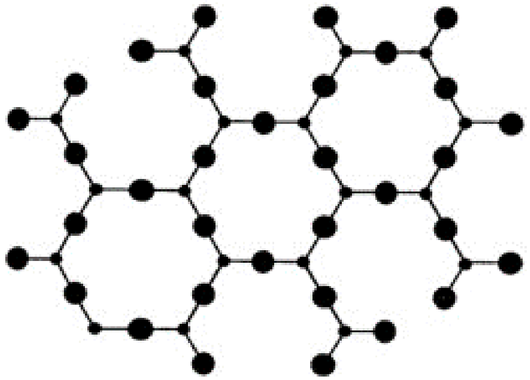

Na+
Cl-

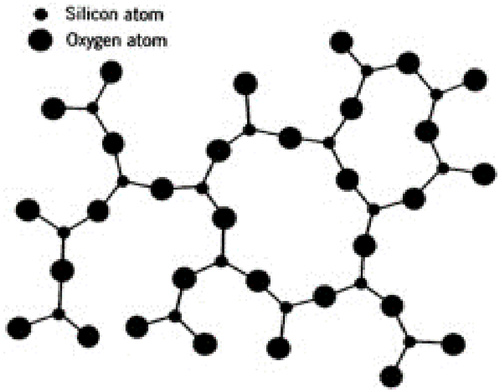
ผลึกของแข็ง

ของแข็งที่เป็นรูปผลึก (crystalline)
ของแข็งที่อนุภาค (อะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล) จัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบและมีรูปร่างผลึกเป็นทรงเรขาคณิต มีสมบัติที่เด่นชัด

ของแข็งที่ไม่มีรูปผลึก หรือ **ของแข็งอสัณฐาน** (amorphous)

- อนุภาคเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ
- รูปร่างไม่เป็นทรงเรขาคณิต
- มีมุมไม่แน่นอน
- เช่น ถ่าน แกรไฟต์ แก้ว





C โครงสร้างผลึก

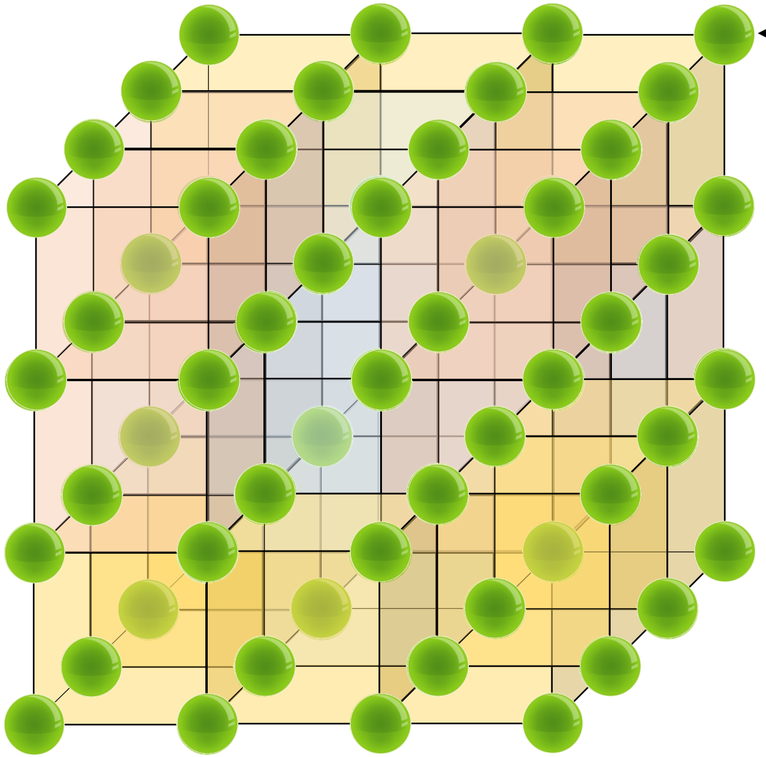
การเรียงตัวของอนุภาค (อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล) ที่เป็นระเบียบแบบแผนทางเรขาคณิตในโครงข่ายระบบสามมิติ เรียกว่า แลตทิซผลึก (crystal lattice)

แลตทิซผลึก
(Crystal lattice หรือ Space lattice)

“

การจัดเรียงตัวของวัตถุ
อย่างเป็นระเบียบ
โดยมีสิ่งแวดล้อม
รวมถึงที่ว่างรอบๆ วัตถุ
ที่เหมือนกันทุกประการ

”

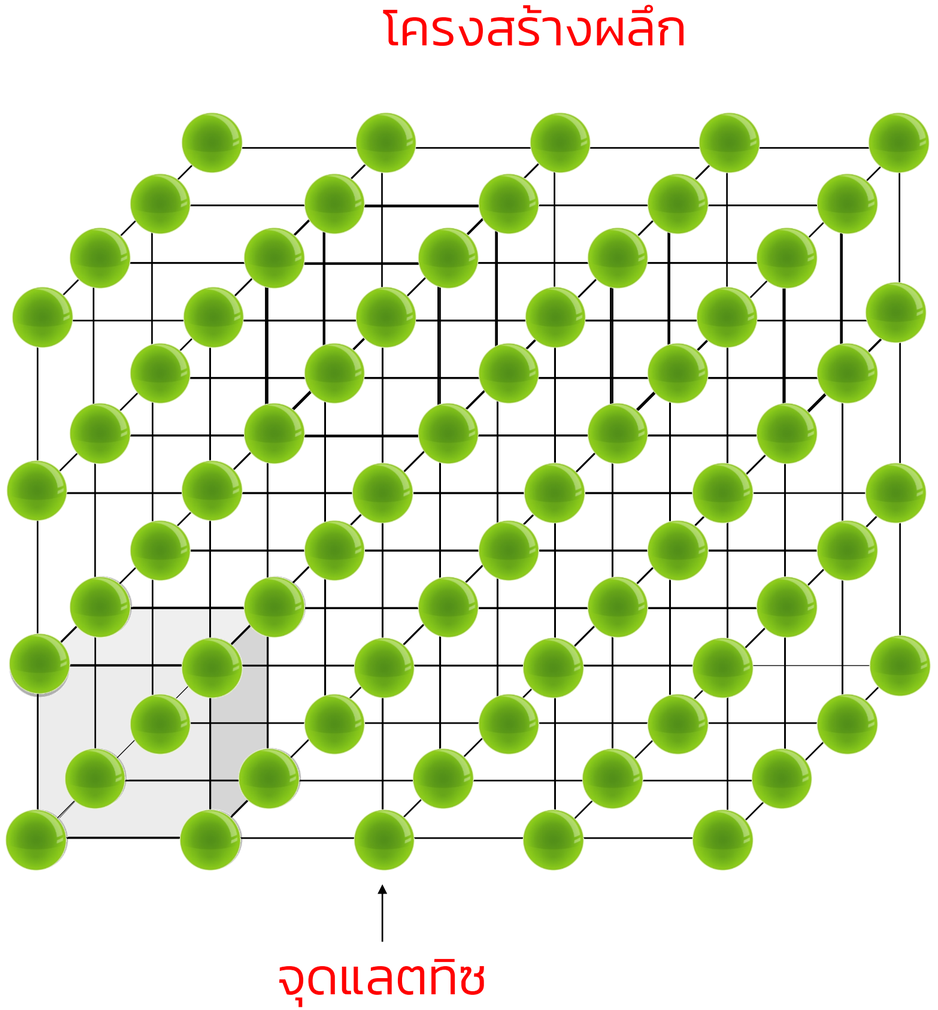


จุดแลตทิซ (lattice point)

จุดที่เป็นตัวแทนของโครงสร้างผลึก โดยอาจเป็นอะตอม โมเลกุล ไอออน หรือกลุ่มของโมเลกุล

เซลล์หน่วย

เซลล์หน่วย (unit cell) คือ หน่วยโครงสร้างพื้นฐานที่เล็กที่สุดของแลตทิซผลึกที่แสดงให้เห็นลักษณะการจัดเรียงอนุภาคภายในผลึกอย่างสมบูรณ์ที่มีการจัดเรียงตัวซ้ำๆ กันทุกทิศทุกทาง

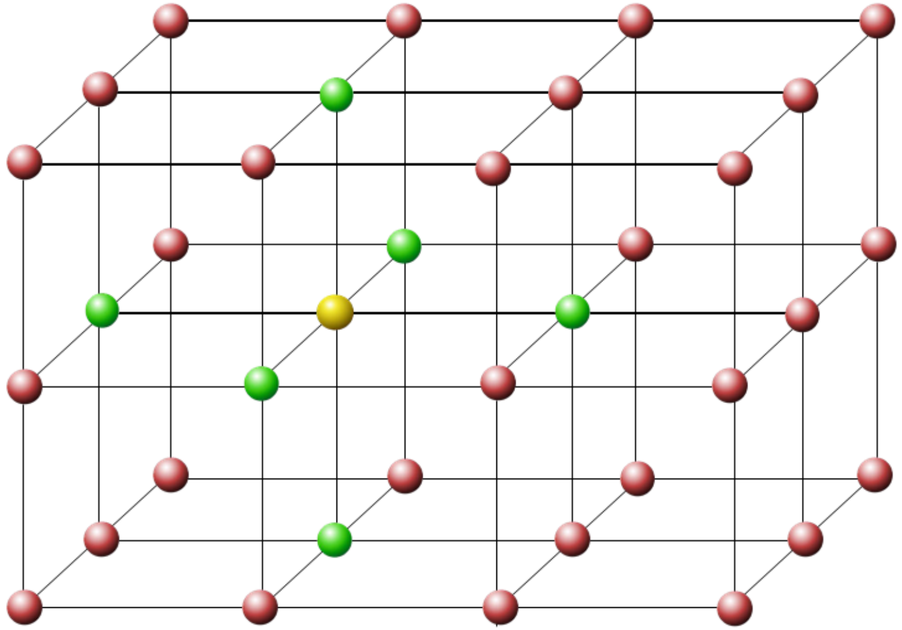


C เลขโคออร์ดิเนชัน

เลขโคออร์ดิเนชัน
(coordination number, CN)

คือ

จำนวนอะตอมที่ล้อมรอบอะตอม
ใดอะตอมหนึ่งที่ใกล้ชิดที่สุดด้วย
ระยะทางที่เท่ากัน

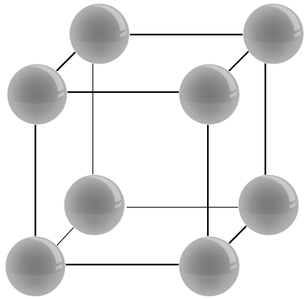


CN = 6

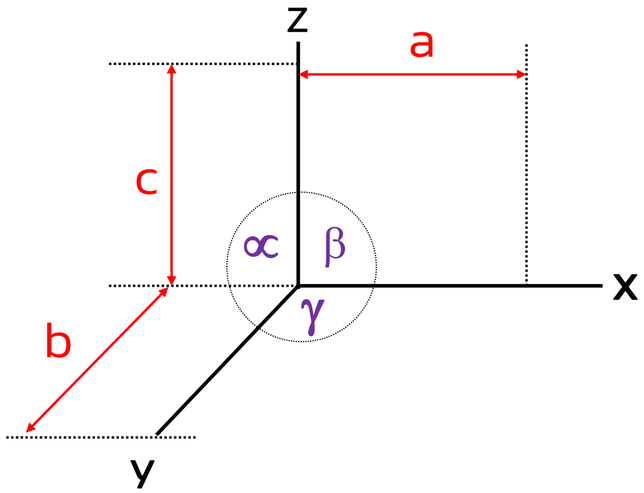
ผลึกของแข็งที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง จะมีความหนาแน่นมาก

แลตทิซพารามิเตอร์

ตัวแปรที่ใช้กำหนด
ขนาดและรูปร่าง
ของเซลล์หน่วย



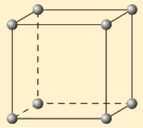
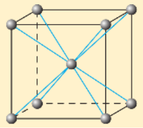
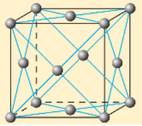
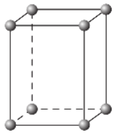
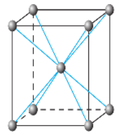
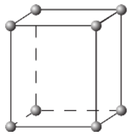
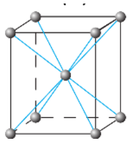
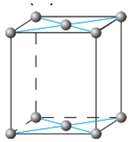
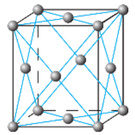
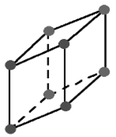
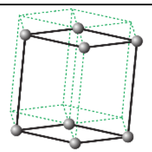
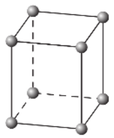
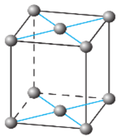
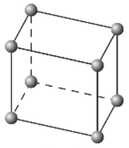
- ความยาวด้านของเซลล์หน่วยตามแกน x, y, z คือด้าน a, b, c ตามลำดับ
- มุม α, β, γ

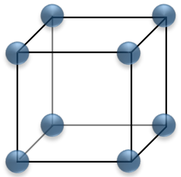


B แลตทิซบราเว

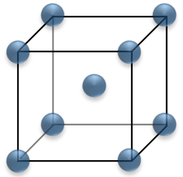
Auguste Bravais
(French Physicist, 1848)

บราเว (ค.ศ.1848) จัดกลุ่มของระบบผลึกออกเป็น 7 ระบบ และสามารถแบ่งแยกเป็นโครงร่างสามมิติ (space lattice) มาตรฐานได้เป็นจำนวน 14 ชนิด

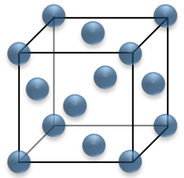
	ระบบเซลล์หน่วย	Lattice parameter	แลตทิซบราเว			
			simple (P)	body-centered	end-centered	face-centered
1	ลูกบาศก์ (cubic)	a=b=c, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			–	
2	เททระโกนัล (tetragonal)	a=b≠c, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			–	–
3	ออโทรอมบิก (orthorhombic)	a≠b≠c, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
4	รอมโบฮีดรัล (rhombohedral)	a=b=c, $\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$		–	–	–
5	เฮกซะโกนัล (hexagonal)	a=b≠c, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$		–	–	–
6	โมโนคลินิก (monoclinic)	a≠b≠c, $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$		–		–
7	ไตรคลินิก (triclinic)	a≠b≠c, $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$		–	–	–



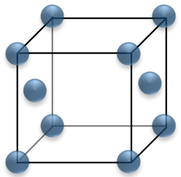
Primitive (P) / Simple (S)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 1



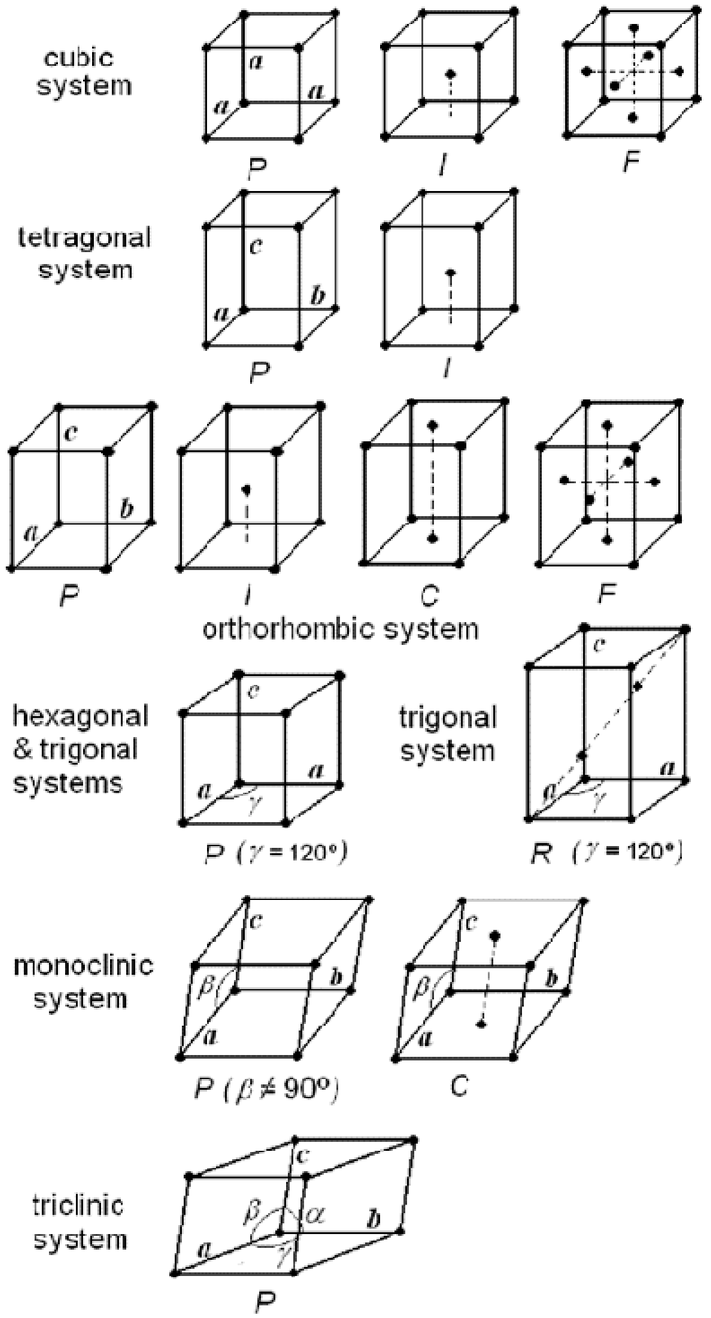
Body-centered (I)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2



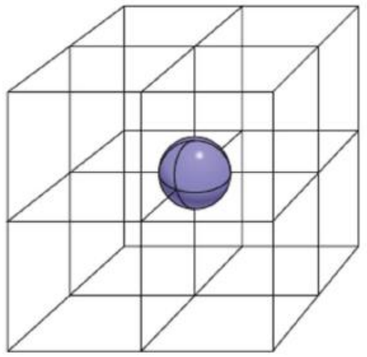
Face-centered (F)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 4



End-centered (C)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2

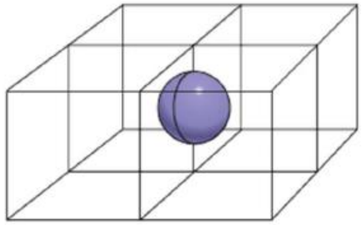


จำนวนจุดแลตทิซในเซลล์หน่วย



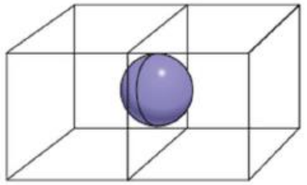
จุดแลตทิซที่มุม (corner) ในเซลล์หน่วย

ใช้ร่วมกัน 8 เซลล์หน่วย



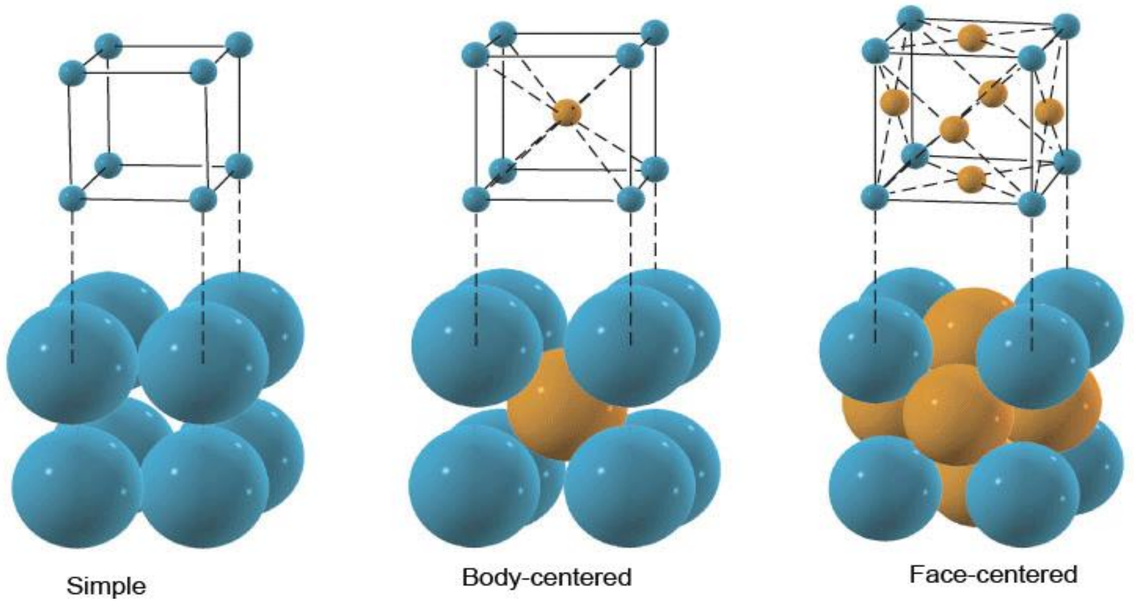
จุดแลตทิซที่ขอบ (edge) ในเซลล์หน่วย

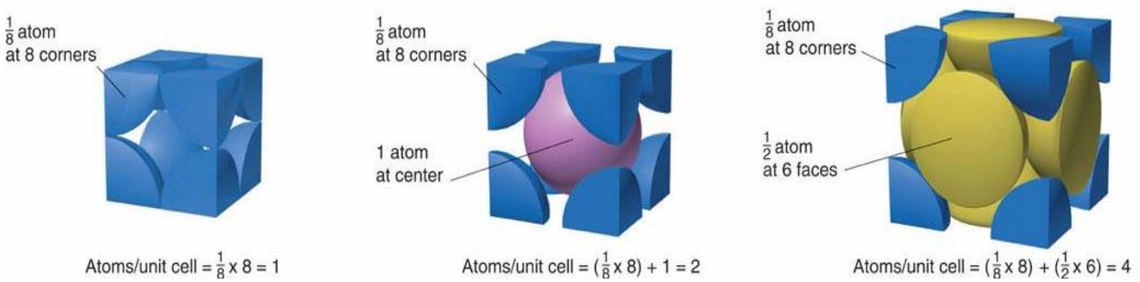
ใช้ร่วมกัน 4 เซลล์หน่วย



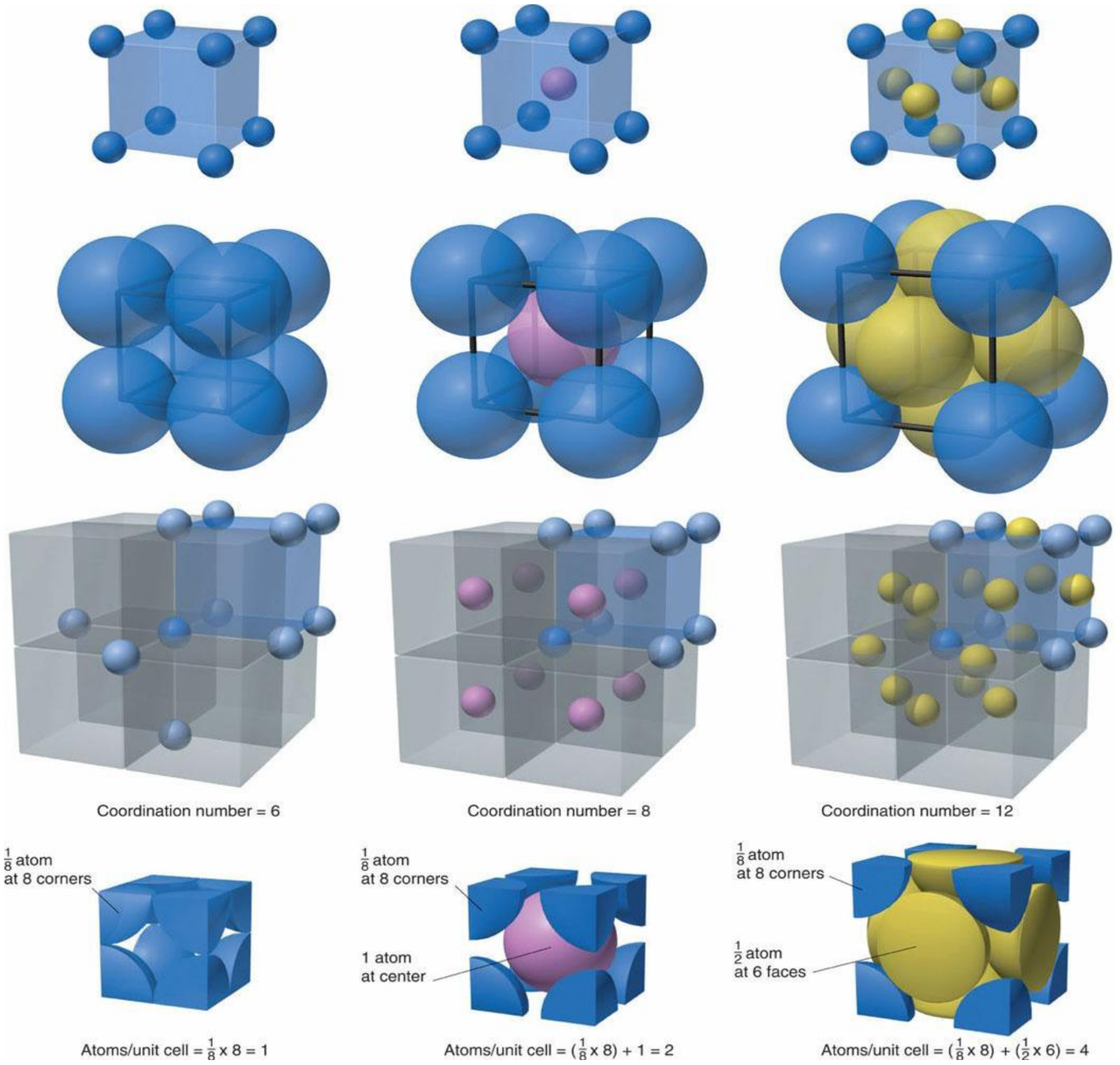
จุดแลตทิซที่ด้าน (side) ในเซลล์หน่วย

ใช้ร่วมกัน 2 เซลล์หน่วย

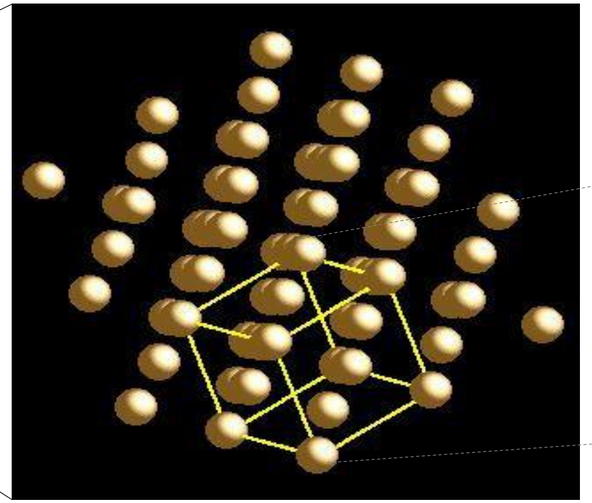


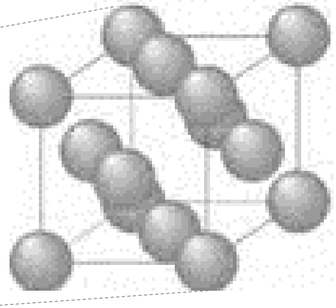


ที่มา: Averill. Principles of General Chemistry. 2012. (Online).

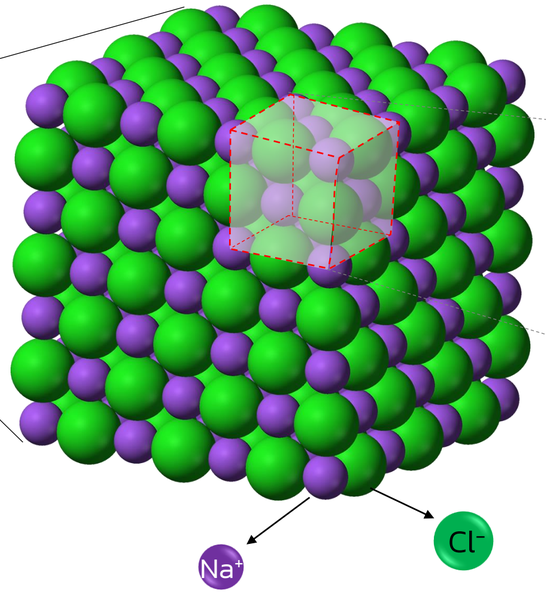

simple cubic
body-centered cubic
face-centered cubic
Coordination number = 6
Coordination number = 8
Coordination number = 12
1/8 atom at 8 corners
1/8 atom at 8 corners
1 atom at center
1/8 atom at 8 corners
1/2 atom at 6 faces
Atoms/unit cell = 1/8 x 8 = 1
Atoms/unit cell = (1/8 x 8) + 1 = 2
Atoms/unit cell = (1/8 x 8) + (1/2 x 6) = 4

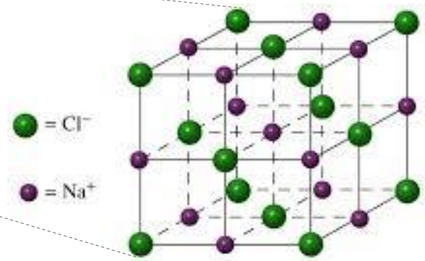
Au

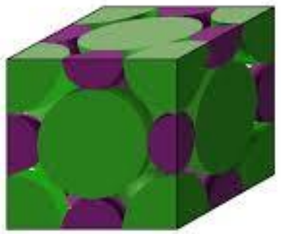




NaCl







การเรียงตัวอะตอมในโครงผลึก (Atomic packing factor: APF)

เป็นการแสดงประสิทธิภาพการบรรจุ (packing efficiency, PE) ของอนุภาคในเซลล์หน่วย โดยสมมติ อนุภาคเป็นทรงกลม
APF จะบอกถึงความหนาแน่นของโครงสร้างผลึก

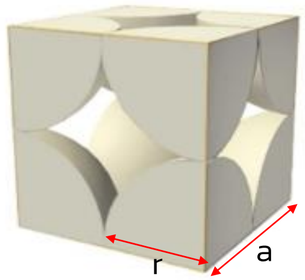
นิยมบอกเป็นร้อยละที่ปริมาตรของเซลล์หน่วยถูกบรรจุโดยทรงกลม

$$\%APF = \frac{\text{ปริมาตรอะตอมทั้งหมด}}{\text{ปริมาตรเซลล์หน่วย}} \times 100$$

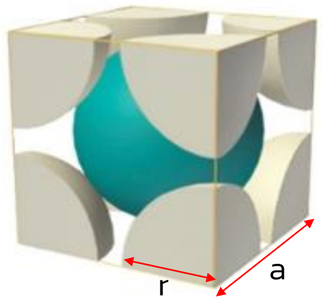
$$\text{ปริมาตรอะตอมทั้งหมด} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\text{ปริมาตรเซลล์หน่วย} = a \times a \times a = a^3$$

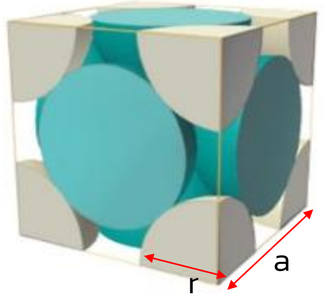
รัศมีอะตอมกับความยาวตามขอบเซลล์หน่วย



$a=2r$



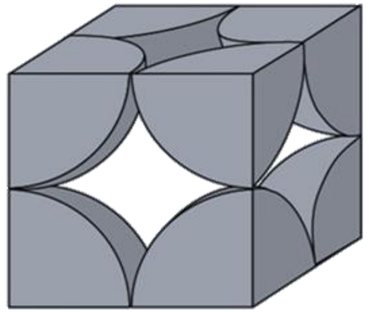
$a=\frac{4r}{\sqrt{3}}$



$a=\sqrt{8}r$

ประสิทธิภาพการเรียงตัว

Simple Cubic



$a = 2r$

$r = \frac{a}{2}$

$$\%APF = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \times 100$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \times 100$$

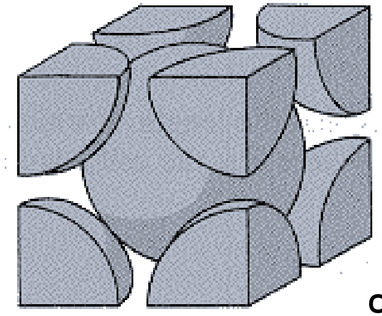
$$= \frac{\frac{4}{3}\pi\frac{a^3}{8}}{a^3} \times 100$$

$$\%APF = 52.4\%$$

เซลล์หน่วยแบบ SC จะมีพื้นที่ของอะตอมอยู่ 52.4% ต่อ 1 เซลล์หน่วย
หรือ
เซลล์หน่วยแบบ SC จะมีพื้นที่ว่างประมาณ 47.6% ต่อ 1 เซลล์หน่วย

ประสิทธิภาพการเรียงตัว

Body Centered Cubic



$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\%APF = \frac{(2)x\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} x\ 100$$

$$= \frac{2x\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} x\ 100$$

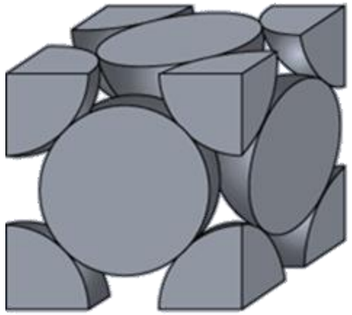
$$= \frac{2x\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 (a)^3}{a^3} x\ 100$$

$$\%APF = 68.0\%$$

เซลล์หน่วยแบบ BCC จะมีพื้นที่ของอะตอมอยู่ 68.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย
หรือ
เซลล์หน่วยแบบ BCC จะมีพื้นที่ว่างประมาณ 32.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย

ประสิทธิภาพการเรียงตัว

Face Centered Cubic



$a = \sqrt{8}r$

$r = \frac{a}{\sqrt{8}}$

$$\%APF = \frac{(4)x\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} x\ 100$$

$$= \frac{4x\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{\sqrt{8}}\right)^3}{a^3} x\ 100$$

$$= \frac{4x\frac{4}{3}\pi\frac{1}{\sqrt{8}^3}(a)^3}{a^3} x\ 100$$

$$\%APF = 74.0\%$$

เซลล์หน่วยแบบ FCC จะมีพื้นที่ของอะตอมอยู่ 74.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย
หรือ
เซลล์หน่วยแบบ FCC จะมีพื้นที่ว่างประมาณ 26.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย

D ความหนาแน่นในเซลล์หน่วย

ค่า APF ของหนึ่งเซลล์หน่วย
หรือ packing efficiency ที่มีค่าสูง
บอกถึงประสิทธิภาพในการบรรจุอนุภาคมาก
โครงผลึกจะมีความหนาแน่นสูง

$$\rho = \frac{ZM}{NV}$$

ρ = ความหนาแน่นของเซลล์หน่วย (g/cm^3)
Z = จำนวนอะตอมต่อเซลล์หน่วย
M = น้ำหนักอะตอม (g/mol)
N = ค่าคงตัวอาโวกาโดร = 6.02×10^{23}
V = ปริมาตรของเซลล์หน่วย (คำนวณได้จาก กxยxส) (cm^3)

ผลึกทองคำ (Au) มีหน่วยเซลล์ลูกบาศก์กลางหน้า (fcc) คำนวณหาความหนาแน่นของทองคำ (กำหนดรัศมีอะตอม Au=144 pm)

Z = 4 atom
M = 196.97 g/mol
N = 6.02×10^{23} atoms/mol

r = 144 pm

$a = \sqrt{8}r = (\sqrt{8})(144\ pm) = 407\ pm$

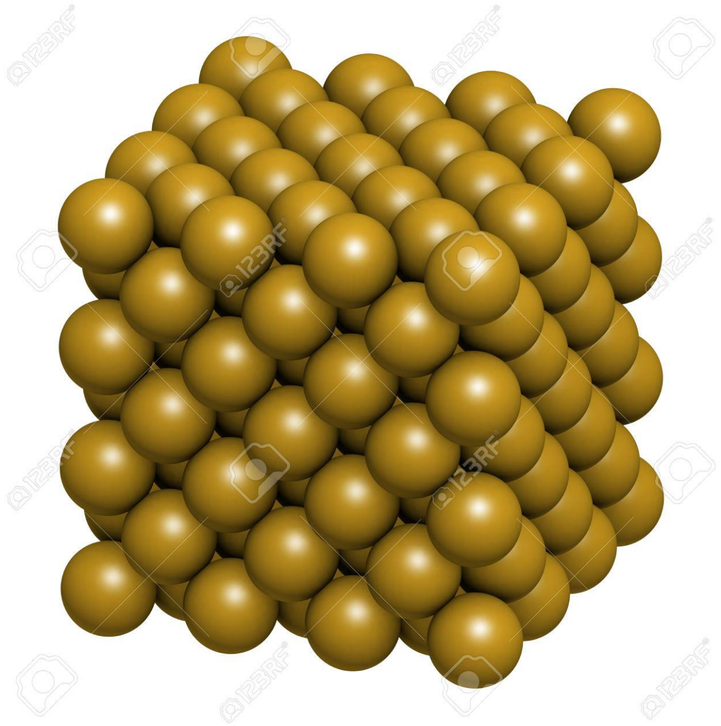
$a = 407 \times 10^{-10}\ cm = 4.07 \times 10^{-8}\ cm$

$a^3 = (4.07 \times 10^{-8}\ cm)^3 = 6.74 \times 10^{-23}\ cm^3$

$$\rho = \frac{ZM}{NV}$$

$$\rho = \frac{(4\ atoms)(196.97\ g/mol)}{(6.02 \times 10^{23}\ atom/mol)(6.74 \times 10^{-23}\ cm^3)}$$

$$\rho = 19.4\ g/cm^3$$

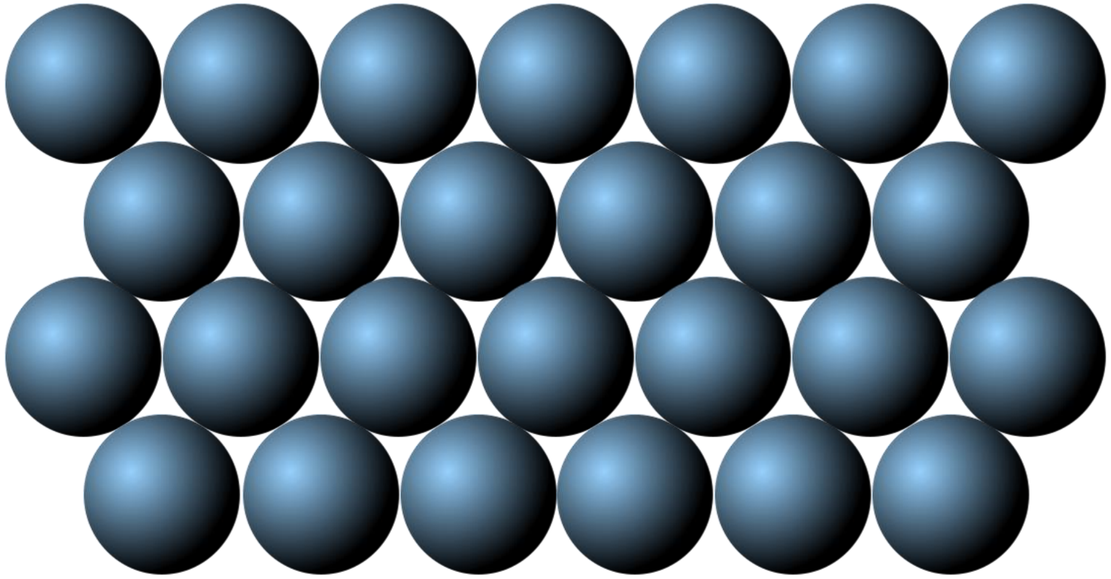


C การจัดเรียงอนุภาคในผลึก

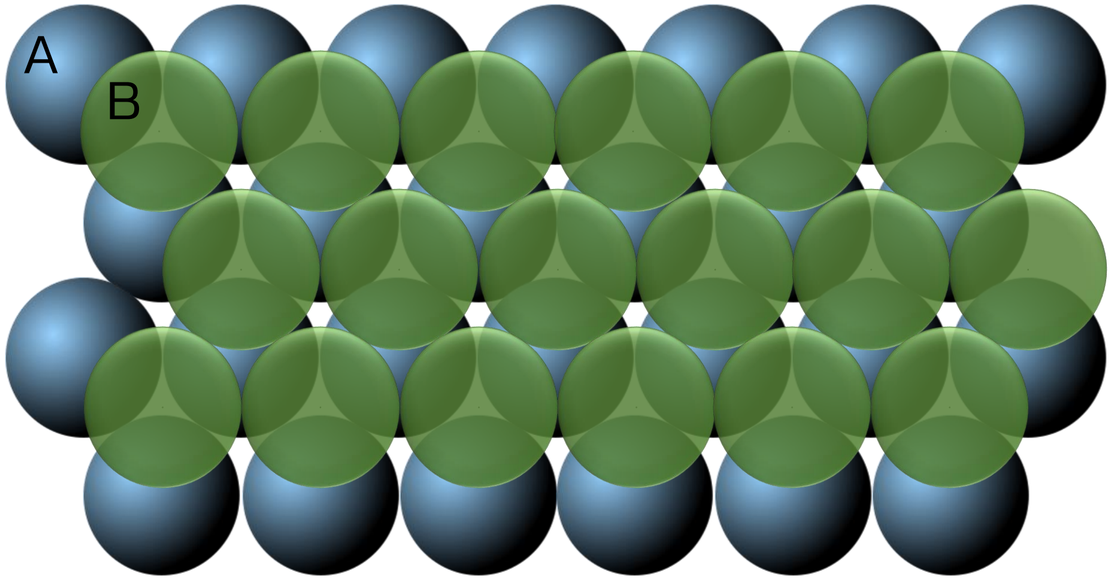
“

การจัดเรียงตัวของทรงกลมที่มีขนาดเท่ากันจะมีประสิทธิภาพมากที่สุด เมื่อมีการจัดเรียงตัวกันอย่างชิดที่สุดเท่าที่จะทำได้ เรียกว่า **การบรรจุชิดที่สุด (closest packing)** ซึ่งจะมีช่องว่างเหลือน้อยที่สุด

การบรรจุแบบชิดที่สุดเป็นการบรรจุทรงกลมในโครงสร้างผลึกที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยการเริ่มจากทรงกลมแต่ละลูกจะสัมผัสกับทรงกลมในชั้นเดียวกันตามแนวราบ



ชั้นที่ 1 (A) ทรงกลมแต่ละลูกจะสัมผัสกับทรงกลมในชั้นเดียวกันตามแนวราบ

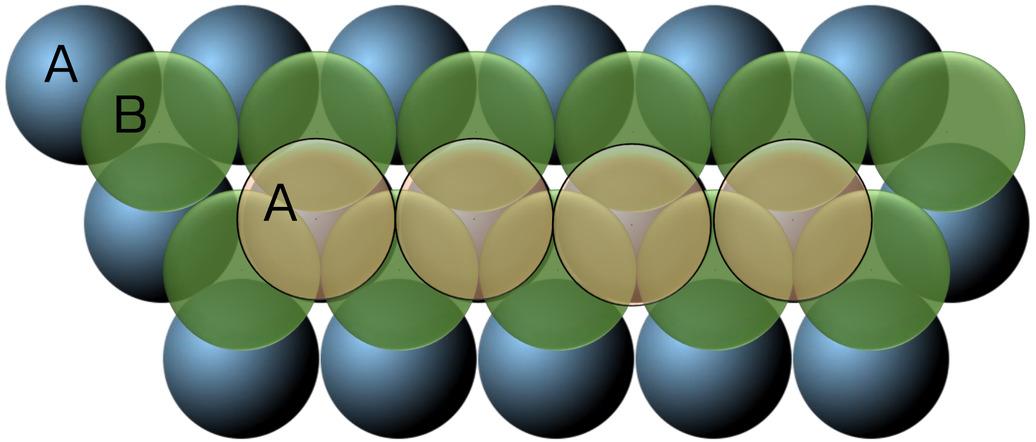


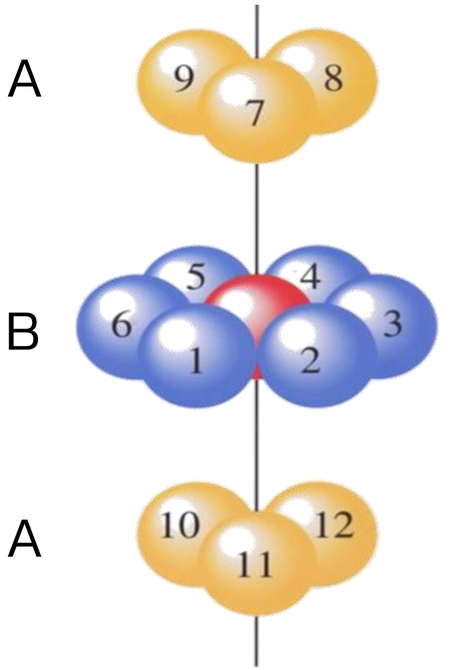
ชั้นที่ 2 (B) ทรงกลมซ้อนทับช่องว่างของทรงกลมในชั้น A เพื่อให้ทรงกลมทั้งหมดอยู่ใกล้กันมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้

ชั้นที่ 3 (C)

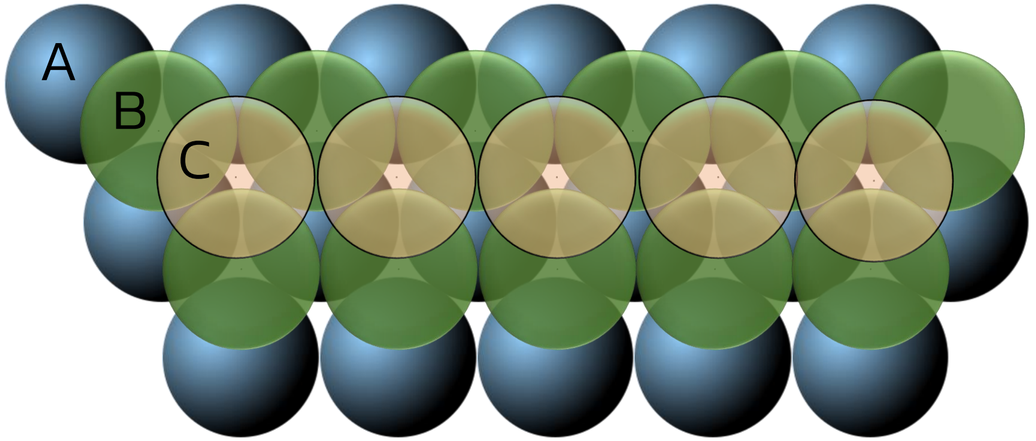
- การบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal closest-packed: hcp)
- โครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (cubic closest-packed: ccp)

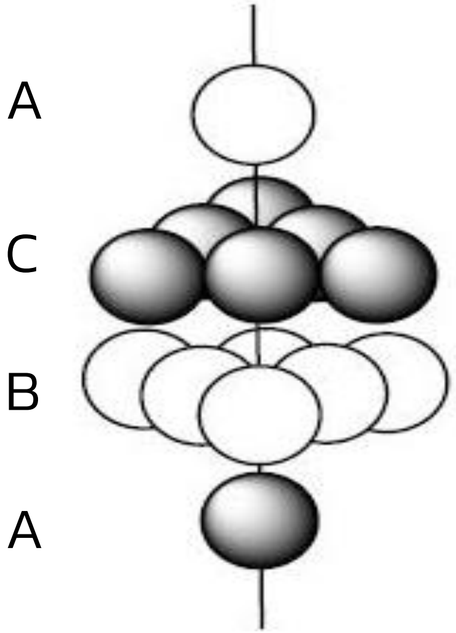
การบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal closest-packed: hcp)

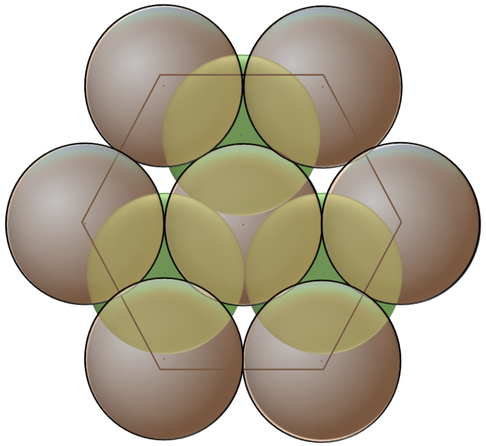


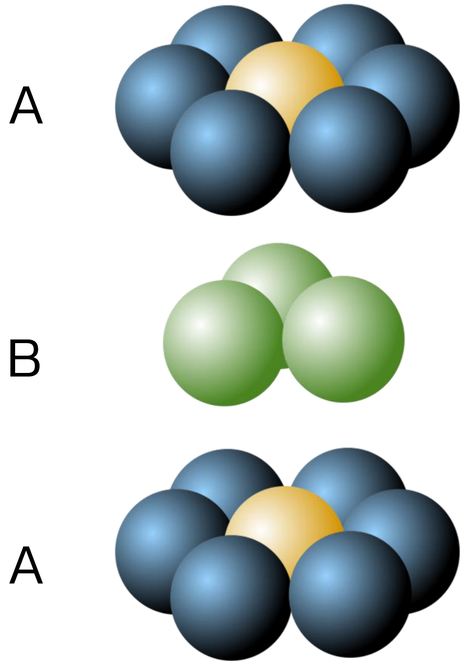


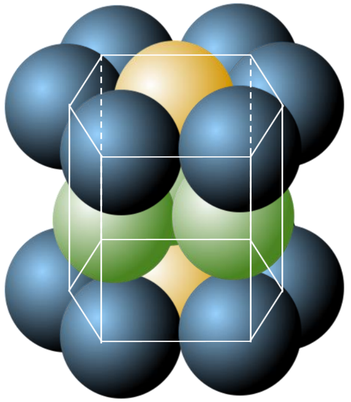
การบรรจุชิดที่สุดแบบลูกบาศก์ (cubic closest-packed: ccp)

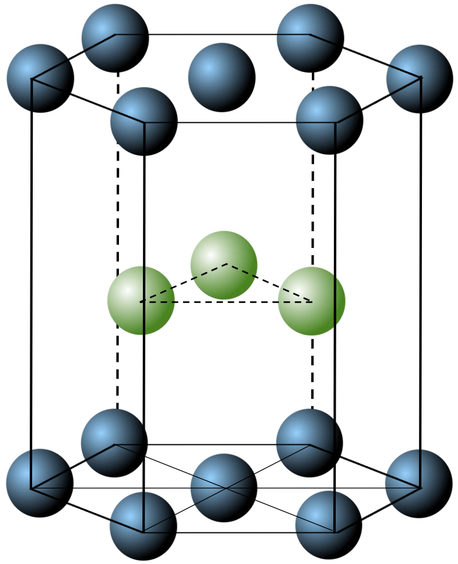




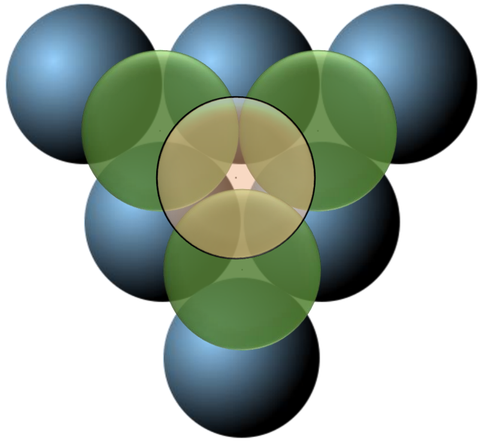


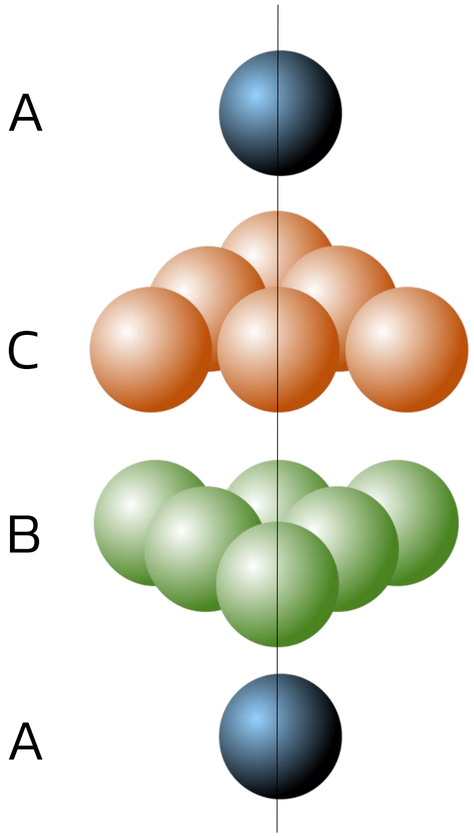


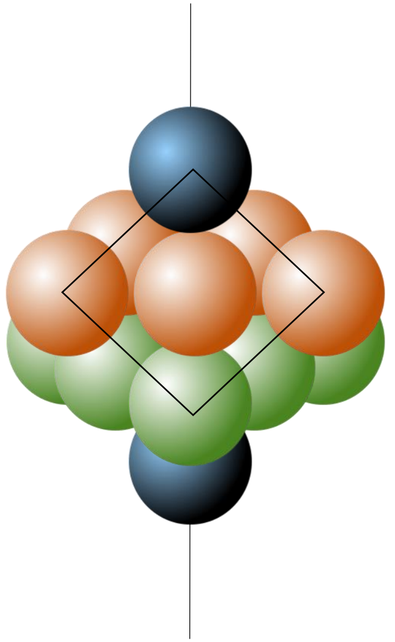


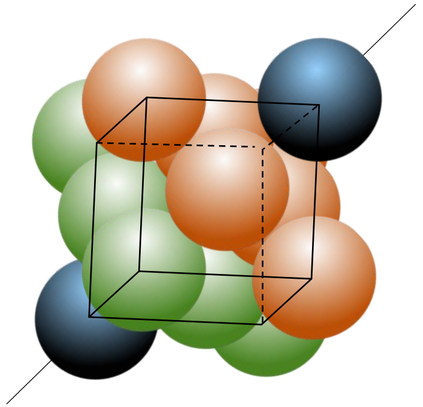


ทำให้เกิดหน่วยเซลล์ แบบเฮกซะโกนัล (hcp) มี CN. = 12
ทำให้เกิดโครงสร้างอีกแบบคือ bcc มี CN. = 8

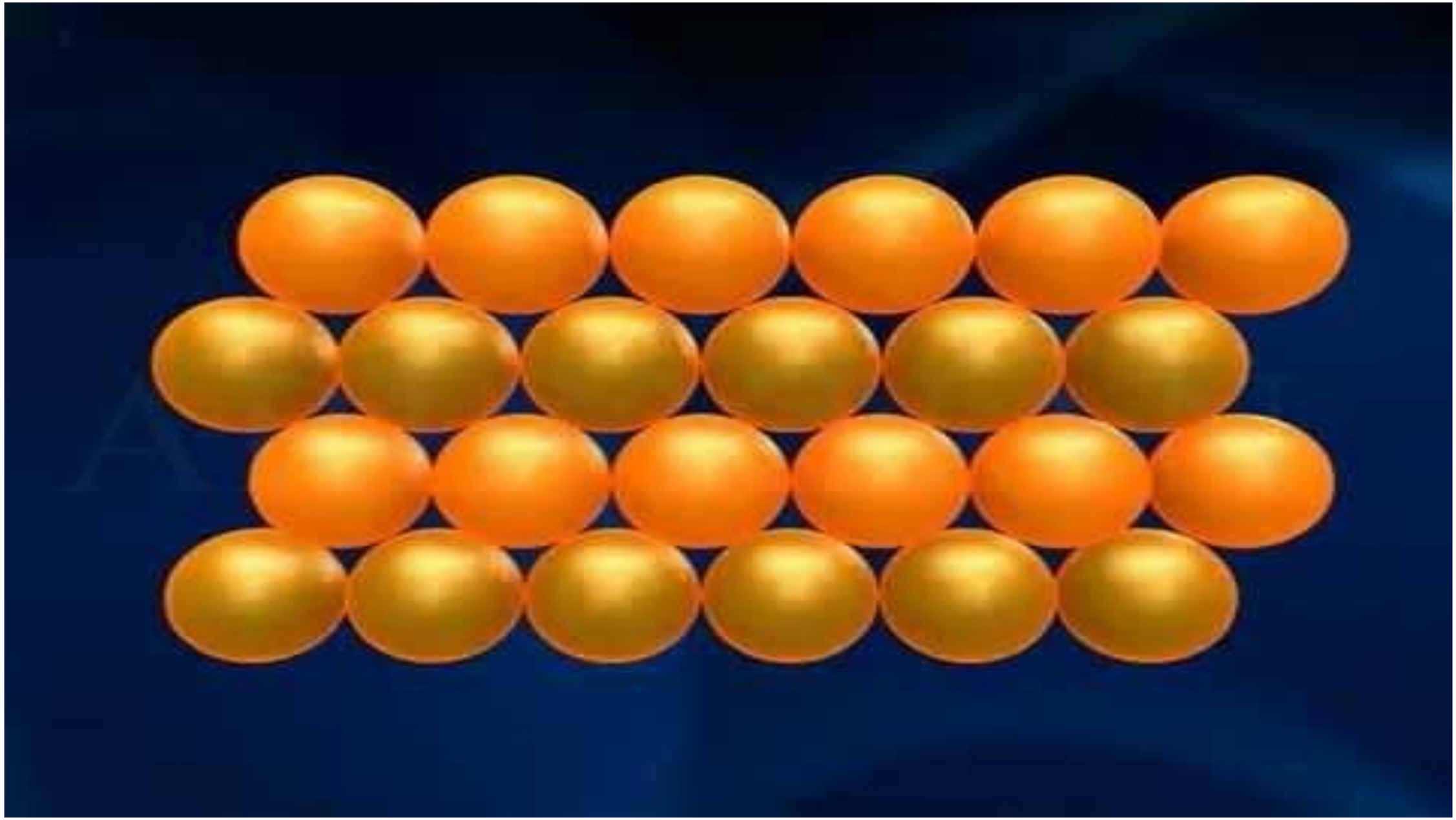








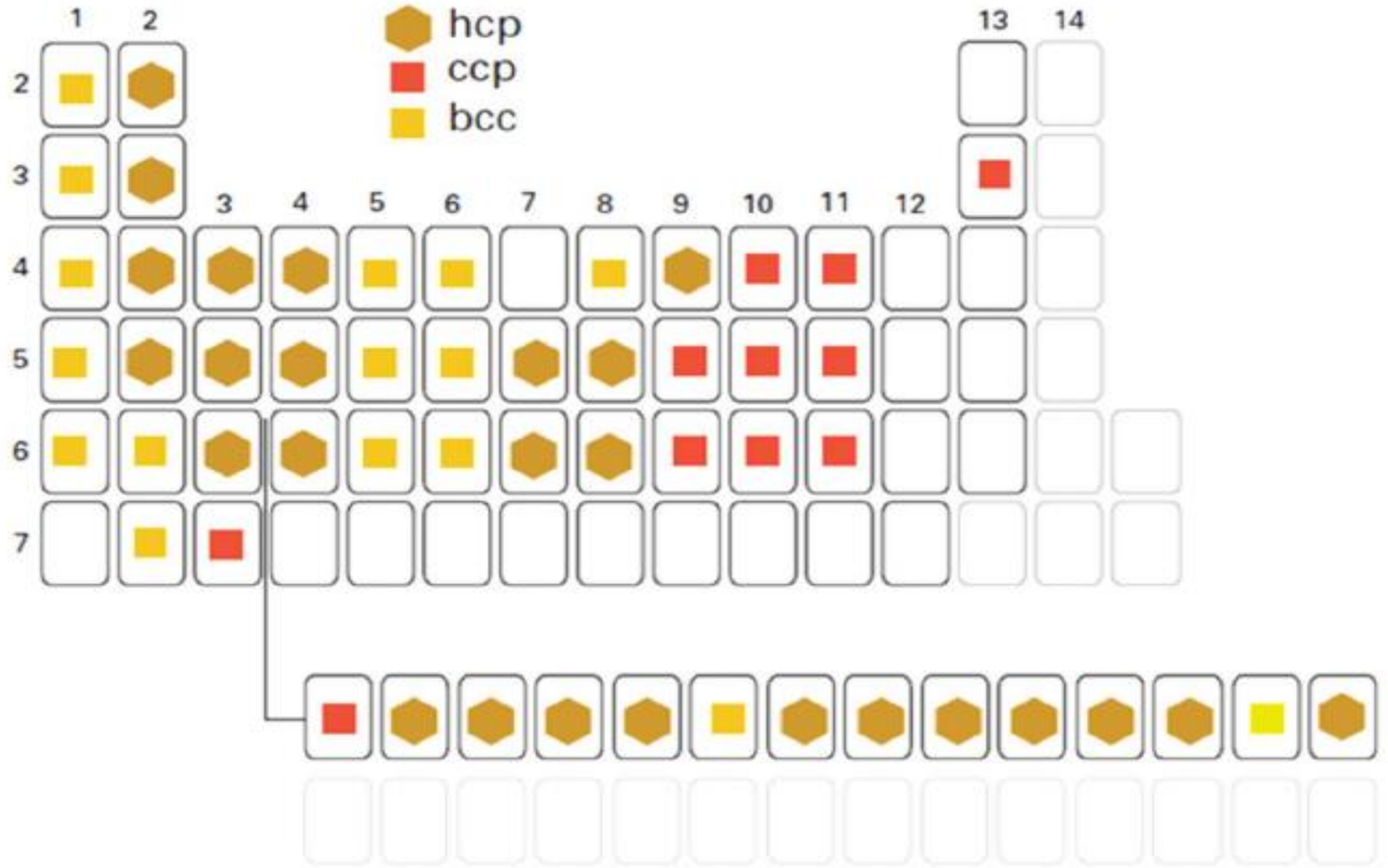
ทำให้อนุภาคมี CN สูงสุด = 12
เซลล์หน่วยจะเป็นแบบ fcc



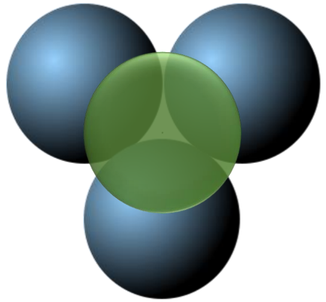
https://www.youtube.com/watch?v=uKpr-9vmgsc

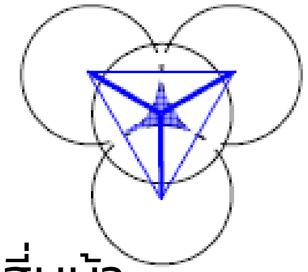
การจัดเรียงอนุภาคในโครงผลึกโลหะ

Crystal structure	Element
hcp	Be, Ca, Co, Mg, Ti, Zn
ccp (fcc)	Ag, Al, Au, Cd, Cu, Ni, Pb, Pt
bcc	Ba, Cr, Fe, W, alkaline
scc	Po



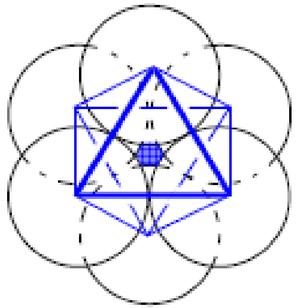
ช่องว่างภายในโครงสร้างผลึก

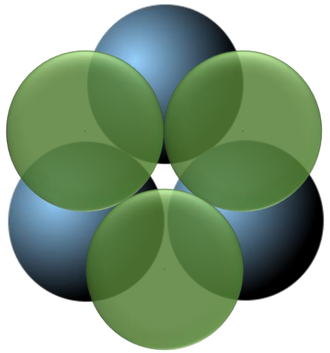




ช่องว่างทรงเหลี่ยมสี่หน้า
(tetrahedral hole)

เป็นช่องว่างระหว่างทรงกลม 4 ลูก





ช่องว่างทรงเหลี่ยมแปดหน้า
(octahedral hole)

เป็นช่องว่างระหว่างทรงกลม 6 ลูก

ขนาดช่องว่างทรงเหลี่ยมแปดหน้าใหญ่กว่าช่องว่างทรงเหลี่ยมสี่หน้า

ขนาดช่องว่างทรงเหลี่ยมสี่หน้า = 0.225r

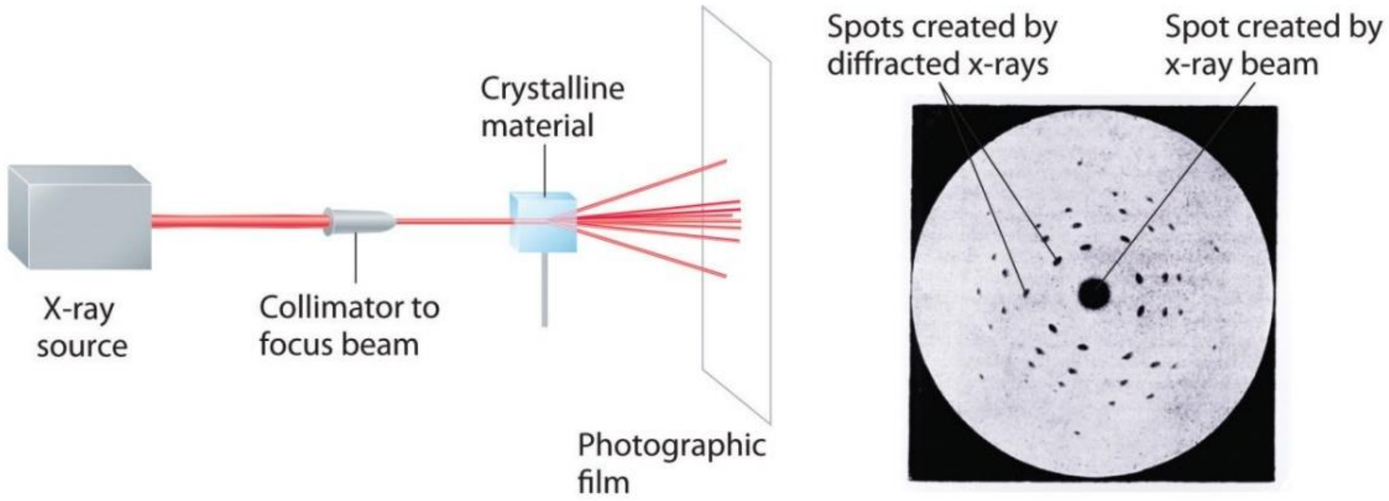
ขนาดช่องว่างทรงเหลี่ยมแปดหน้า = 0.414r

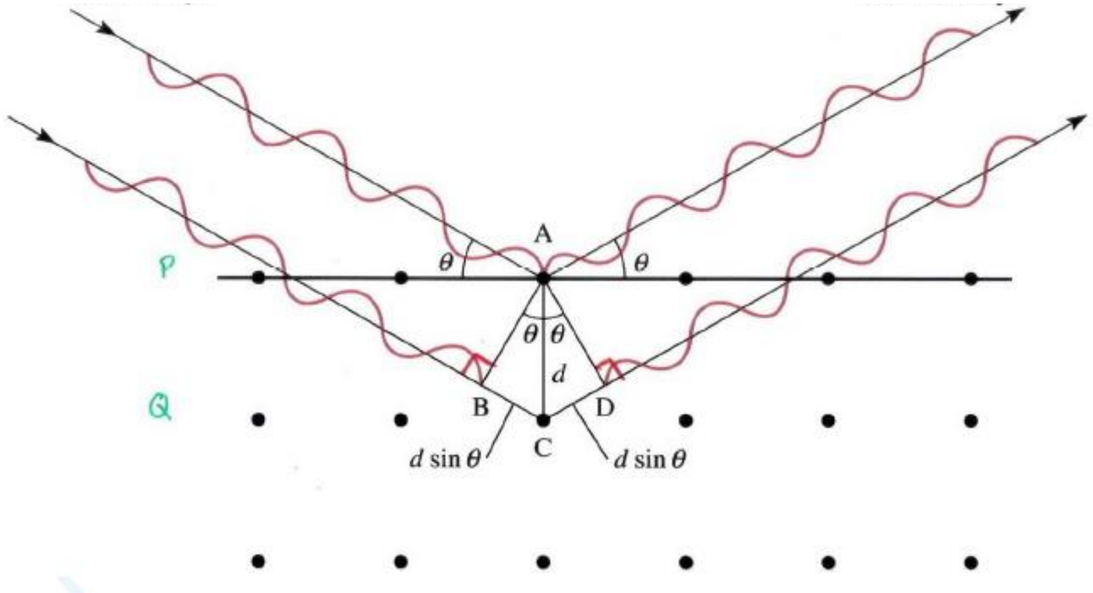
เมื่อ r คือ รัศมีอะตอม (ทรงกลม) ที่ทำให้เกิดช่องว่าง

โครงสร้างผลึกของธาตุบางชนิดที่ 25°C

Element	Atomic weight (amu)	Atomic radius (nm)	Density (g/cm^3)	Crystal structure
Al	26.98	0.143	2.71	fcc
Ba	137.33	0.217	3.5	bcc
Be	9.012	0.114	1.85	hcp
B	10.81	–	2.34	Rhomb
Cd	112.41	0.149	8.65	hcp
Ca	40.08	0.197	1.55	fcc
C	12.01	0.071	2.25	Hex
Cr	52.00	0.125	7.19	bcc
Cs	132.91	0.265	1.87	bcc
Co	58.93	0.125	8.9	hcp
Cu	64.54	0.128	8.94	fcc
F	19.00	–	–	–
Ga	69.72	0.122	5.90	Ortho
Ge	72.59	0.122	5.32	fcc
Au	196.97	0.144	19.32	fcc
Zn	65.39	0.142	7.13	hex
Ag	107.87	0.165	10.5	fcc

การศึกษาโครงสร้างผลึกของแข็งอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction) เมื่อรังสีเอ็กซ์ (x-ray) ตกกระทบพื้นผิวผลึกของแข็ง แล้วจึงนำแบบอย่างการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ที่ได้ไปวิเคราะห์หาตำแหน่งของอนุภาคในผลึก





ความสัมพันธ์ระหว่างมุมตกกระทบและมุมสะท้อน

$BC = CD = d \sin\theta$

$BC + CD = n\lambda$ โดยที่ n = 1, 2, 3

$BC + CD = 2d \sin\theta$

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

เรียกว่าสมการของแบร็กก์ (Bragg's equation)

เมื่อ n = อันดับของการเลี้ยวเบน เป็นเลขจำนวนเต็ม (โดยทั่วไปมักใช้ค่า n =1)

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (nm)

d = ระยะทางระหว่างระนาบที่อยู่ถัดกันไป

θ = มุมที่รังสีเอ็กซ์ทำกับระนาบของผลึก

โครงสร้างผลึกสามัญ

โครงสร้างผลึกของสารไอออน

โครงสร้างแบบ rock salt หรือ NaCl

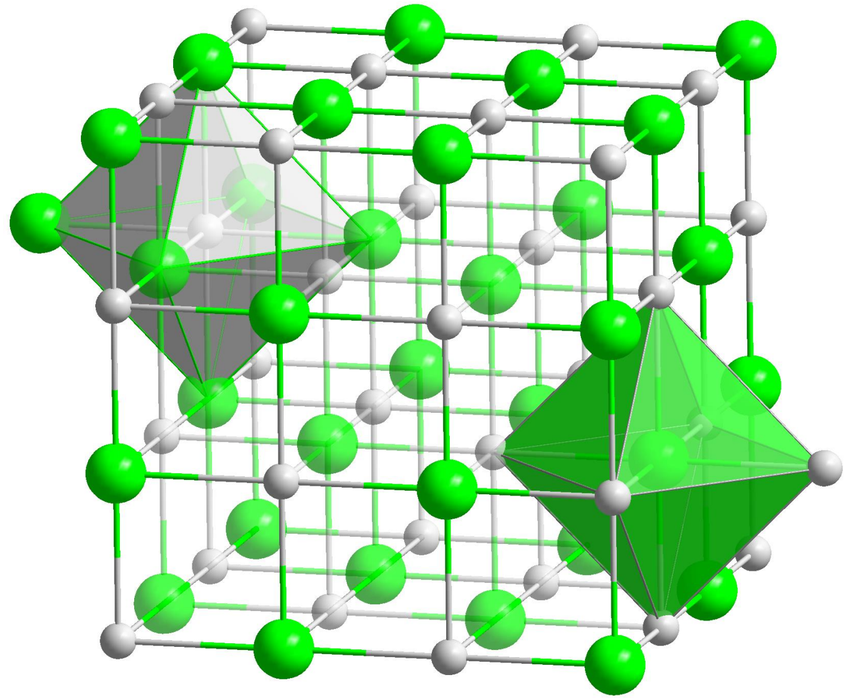
แคตไอออนและแอนไอออน
มีขนาดใกล้เคียงกัน
โครงสร้างแบบชิดกันของ**แอนไอออน**ที่มี
แคตไอออนแทรกในช่องว่าง

สารประกอบของเฮไลด์ของโลหะแอลคาไล ออกไซด์และ
ซัลไฟด์ของแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีสูตรทั่วไป คือ

AB

(เมื่อ A คือแคตไอออน และ B คือแอนไอออน)

เช่น KCl, KBr, KI, LiI, CaO, CaS, AgCl, AgBr, NH_4I,
MnS, MnO และ PbS



r_{Na} = 0.102 nm

r_{Cl} = 0.181 nm

r_{Na}/r_{Cl} = 0.564 nm

โครงสร้างผลึกเซลล์หน่วย เป็น fcc
Na^+ ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า Cl^-
fcc ของ Na^+ มี Cl^- แทรกอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรัล
fcc ของ Cl^- มี Na^+ แทรกอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรัล

Na^+ และ Cl^- ล้อมรอบซึ่งกันและกัน 6 ไอออน จึงมี CN=6

โครงสร้างผลึกสามัญ

โครงสร้างผลึกของสารไอออน

โครงสร้างแบบซีเซียมคลอไรด์ (CsCl)

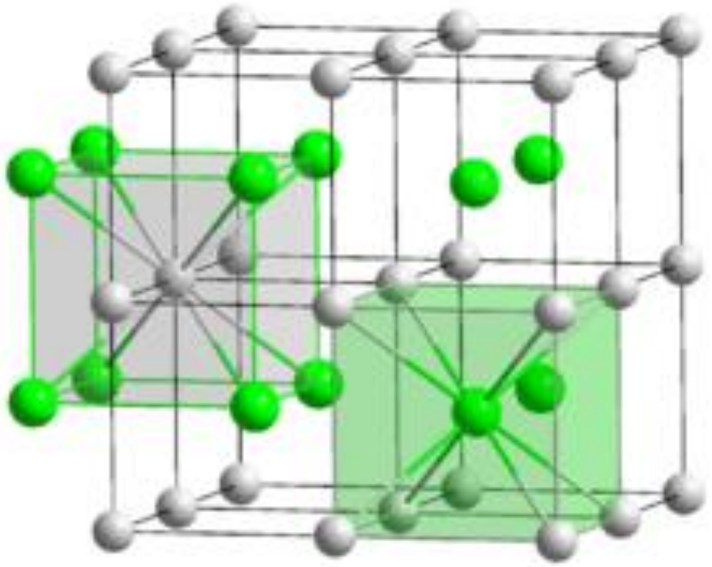
แคตไอออนและแอนไอออน
มีขนาดใกล้เคียงกัน
โครงสร้างแบบที่มี**แอนไอออน**อยู่มุมและมี
แคตไอออนอยู่ตรงกลาง

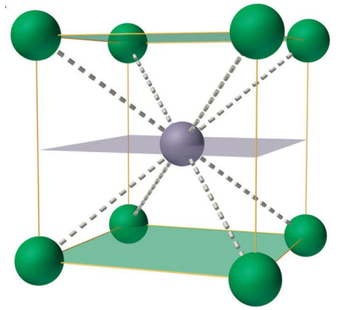
สารประกอบของเฮไลด์ของโลหะแอลคาไล ออกไซด์และ
ซัลไฟด์ของแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีสูตรทั่วไป คือ

AB

(เมื่อ A คือแคตไอออน และ B คือแอนไอออน)

เช่น CsBr, CsI, RbCl, RbBr, NH_4Cl และ NH_4Br





r_{Cs} = 0.170 nm

r_{Cl} = 0.181 nm

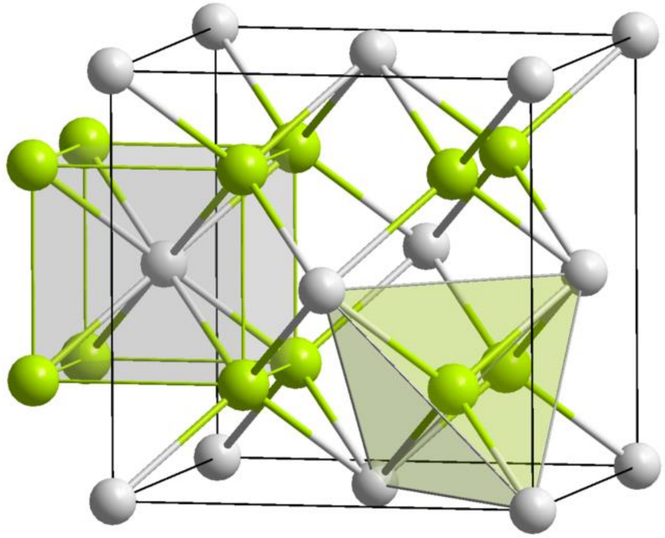
r_{Na}/r_{Cl} = 0.939 nm

โครงสร้างผลึกเซลล์หน่วย เป็น bcc
มี CN=8

โครงสร้างผลึกสามัญ

โครงสร้างผลึกของสารไอออน

โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (fluorite structure)



สารประกอบของเฮไลด์ และออกไซด์ซัลไฟด์ของโลหะที่มีสูตรทั่วไป คือ

AB_2

(เมื่อ A คือแคตไอออน และ B คือแอนไอออน)

เช่น

SrF_2, $SrCl_2$, BaF_2, CdF_2, PbF_2, ZrO_2, HfO_2, NpO_2, ThO_2, PuO_2 และ AmO_2

โครงสร้างผลึกเซลล์หน่วย CaF_2 เป็น fcc

Ca^{2+} เรียงแบบลูกบาศก์กลางหน้า โดย F^- เข้าแทรกในช่องว่างเททระฮีดรัลทั้งหมด

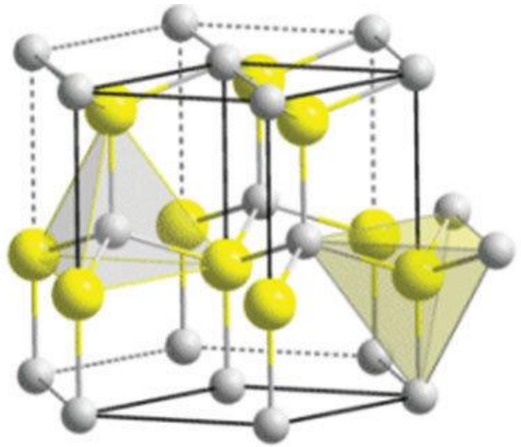
ดังนั้น จึงมี Ca^{2+} อยู่ใกล้ชิด 4 ไอออน และ Ca^{2+} จะมี F^- ล้อมอยู่ 8 ไอออน จึงมีเลขโคออร์ดิเนชัน 8:4

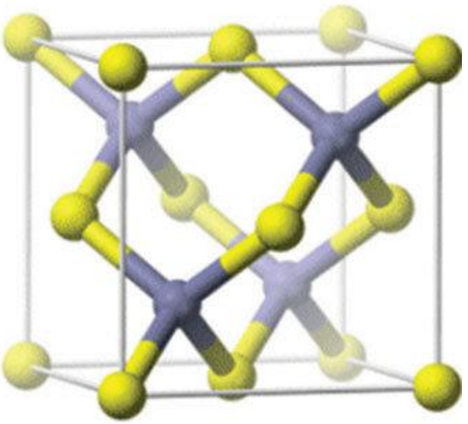
โครงสร้างผลึกสามัญ

โครงสร้างผลึกของสารไอออน

โครงสร้างแบบซิงค์เบรนด์และเวอร์ทไซต์ (Zinc blende and Wurtzite structure, ZnS)

Wurtzite





hcp

fcc

Zn^{2+}

S^{2-}

hcp ของ S^{2-} มี Zn^{2+} แทรกอยู่ครึ่งหนึ่งของช่องว่างเททระฮีดรัล
มี CN เป็น 4:4

fcc ของ S^{2-} มี Zn^{2+} แทรกอยู่ในช่องว่างเททระฮีดรัล
มี CN เป็น 4:4

#กิจกรรม work@class

แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 1.2

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา

1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง

2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง

3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง

โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย