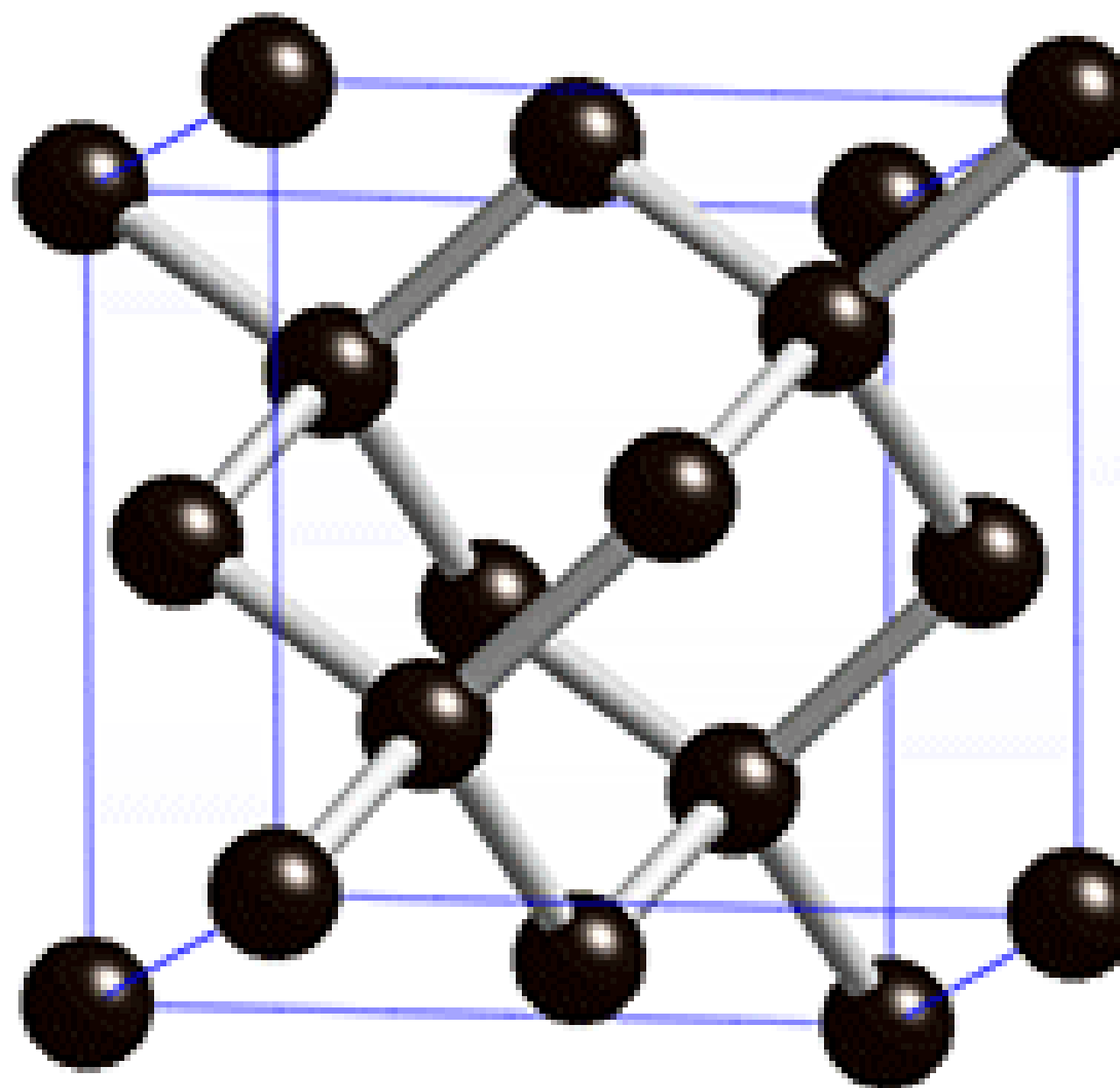


สมบัติของแข็ง

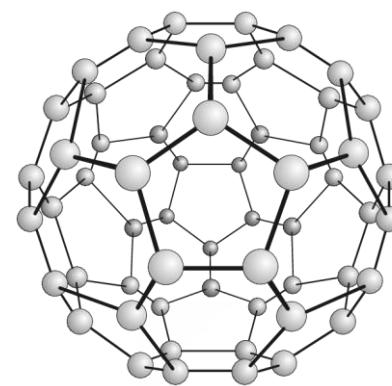
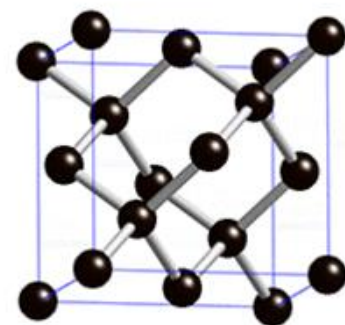
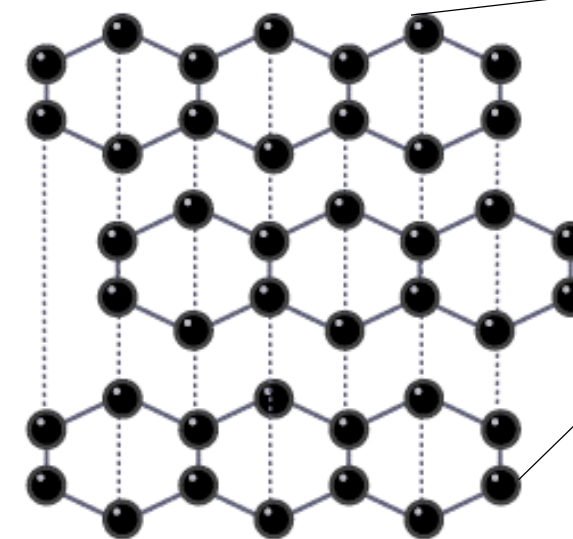
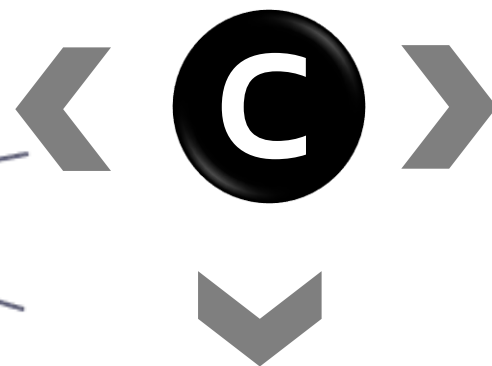
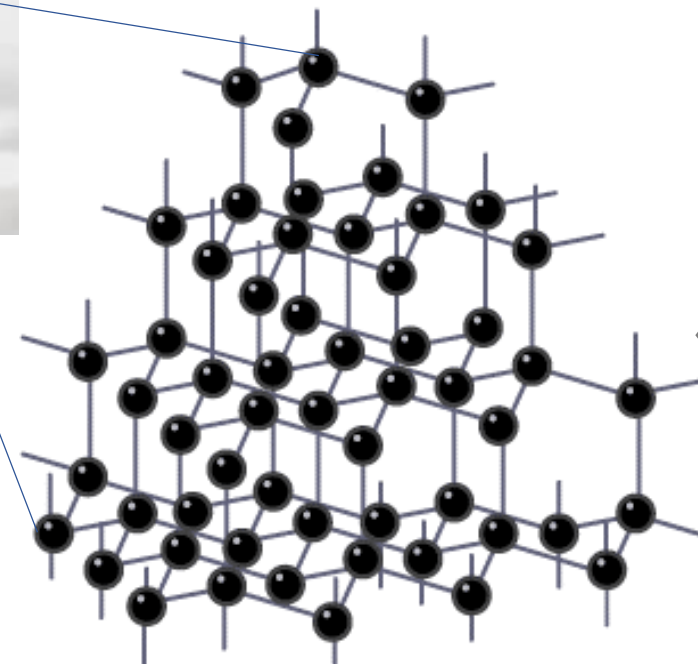
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

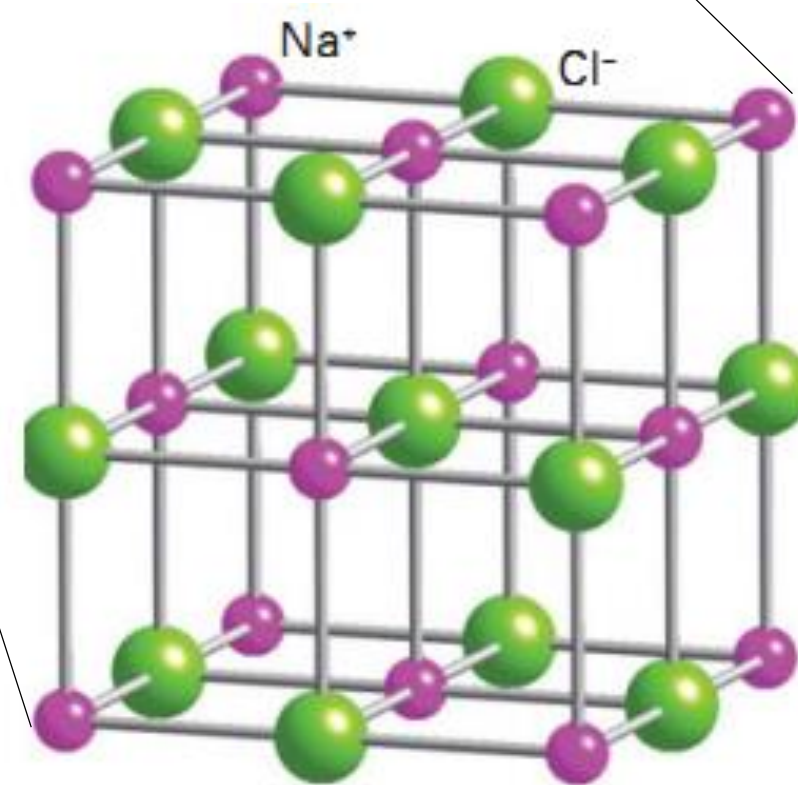
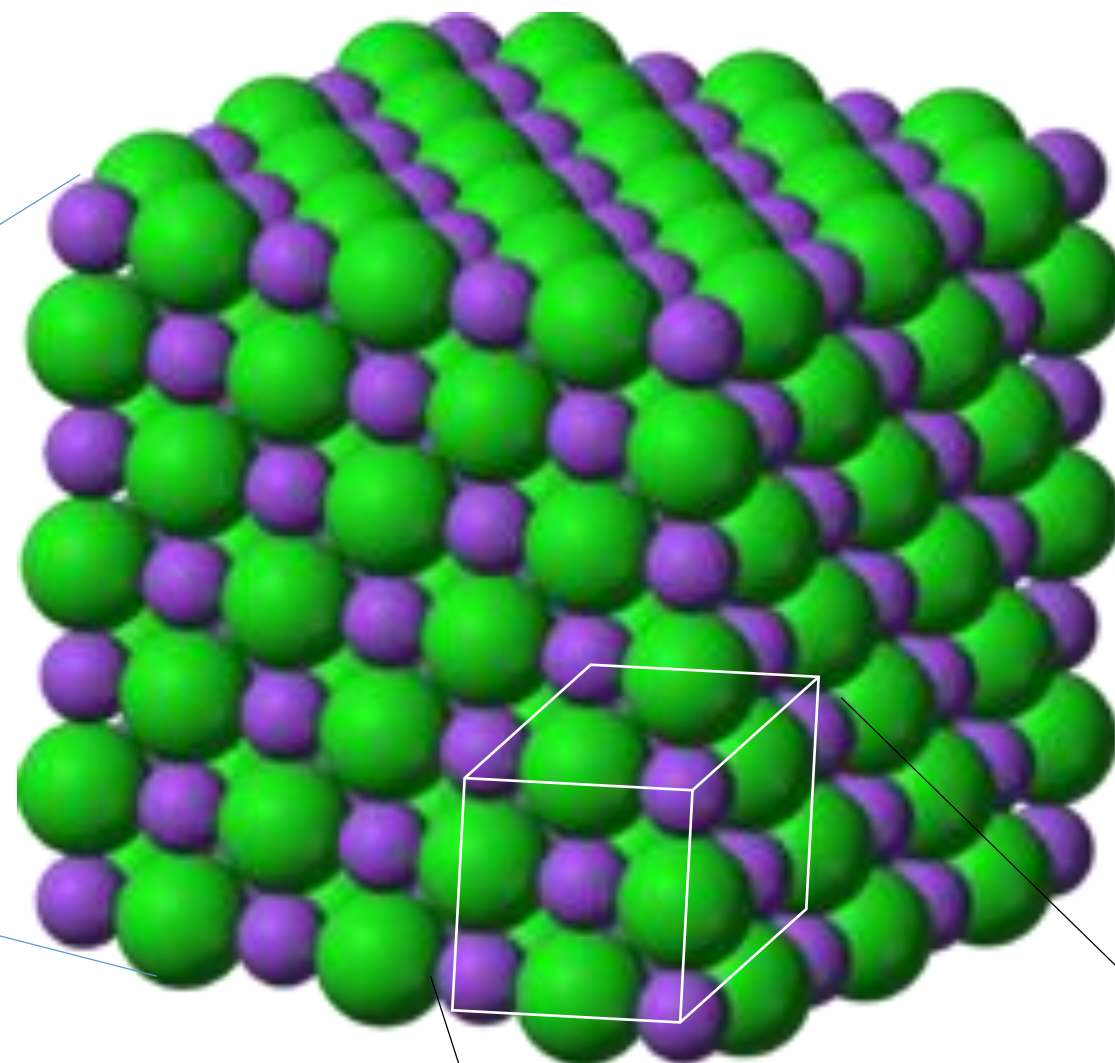


Download เอกสารอ่านเพิ่มเติม
เอกสารเผยแพร่เพื่อประโยชน์แก่การศึกษา
woravith.c@rmutp.ac.th

ของแข็ง (solid)

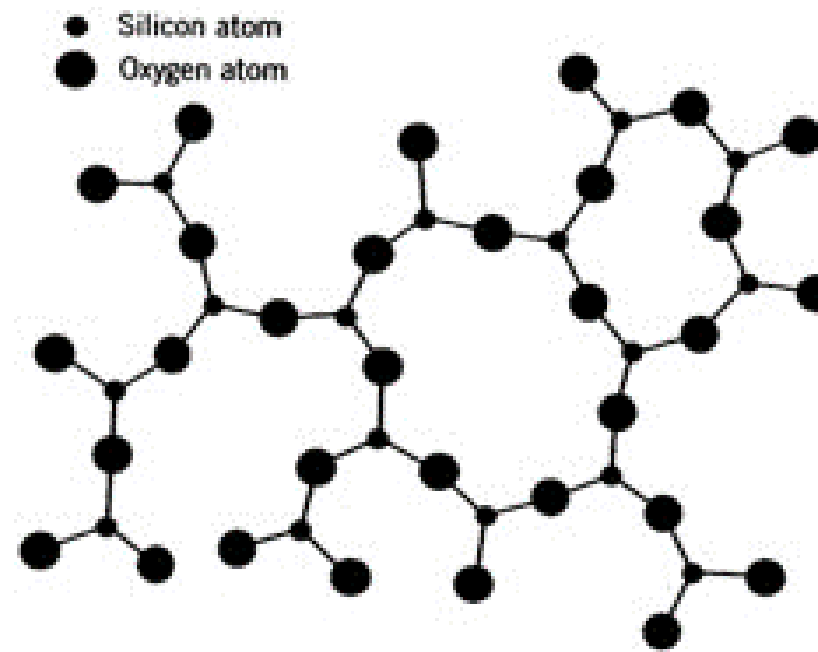
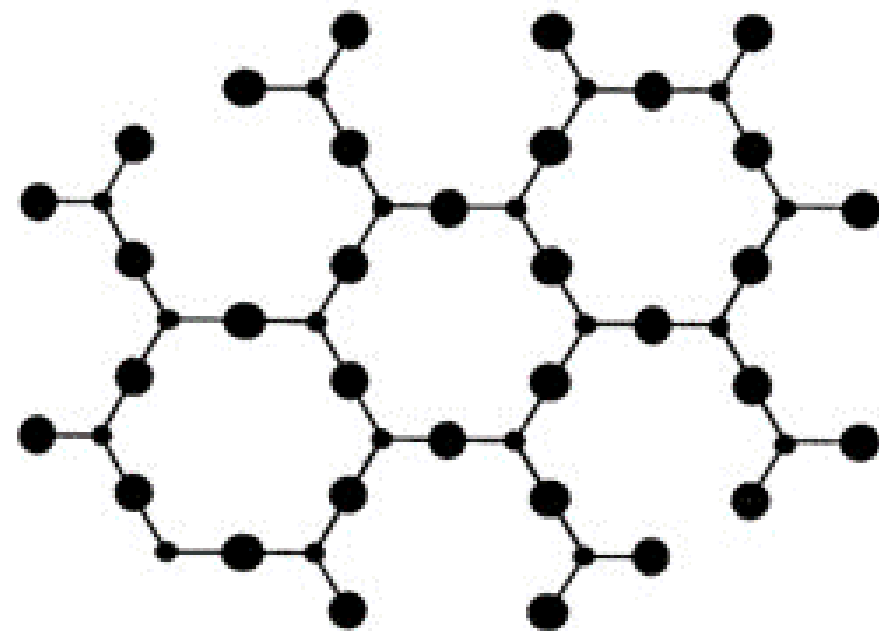
สสารที่อนุภาคเรียงตัวขึ้นเป็นผลึกของแข็ง
ที่อยู่ในตำแหน่งที่แน่นอนและใกล้เคียงกันมาก
จึงทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคสูง





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)

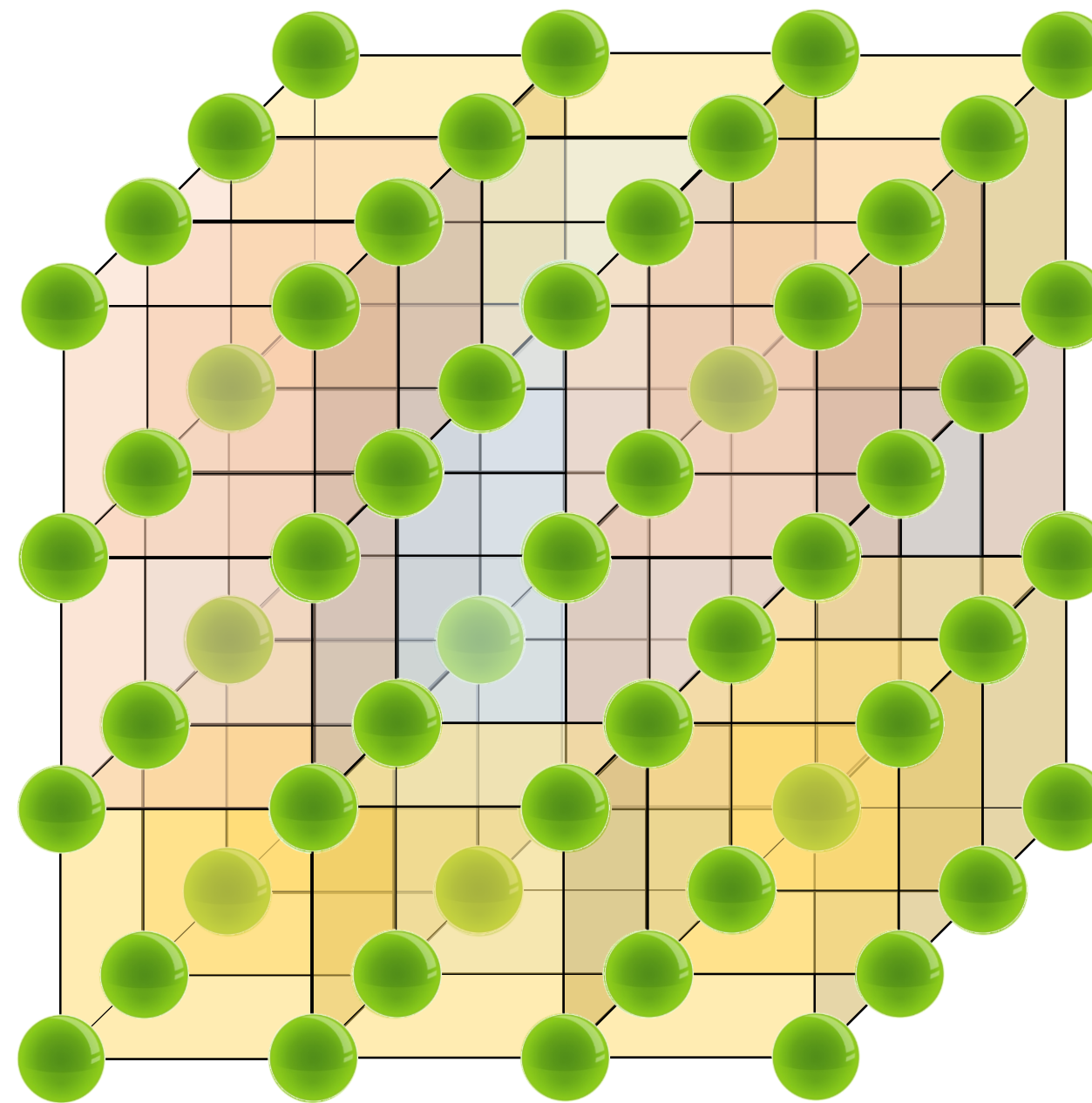
แลตทิซผลึก

(Crystal lattice หรือ Space lattice)

“

การจัดเรียงตัวของวัตถุ
อย่างเป็นระเบียบ
โดยมีสิ่งแวดล้อม
รวมถึงที่ว่างรอบๆ วัตถุ
ที่เหมือนกันทุกประการ

”



จุดแลตทิซ (lattice point)

จุดที่เป็นตัวแทนของโครงสร้าง
ผลึก โดยอาจเป็นอะตอม โมเลกุล
ไอออน หรือกลุ่มของโมเลกุล

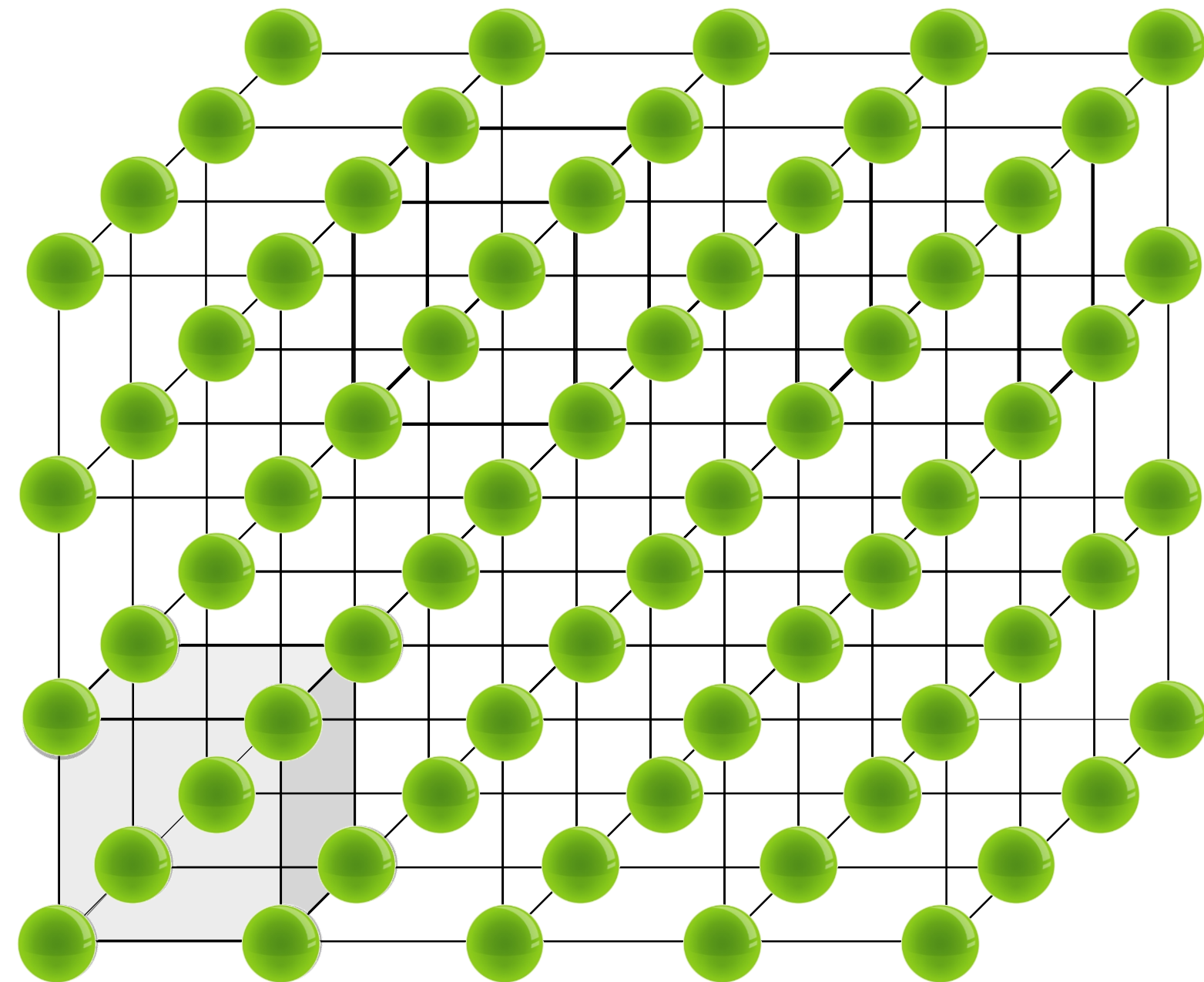
U

เซลล์หน่วย

เซลล์หน่วย (unit cell) คือ
หน่วยโครงสร้างพื้นฐานที่เล็กที่สุด
ของแลตทิซผลึกที่แสดงให้เห็น
ลักษณะการจัดเรียงอนุภาคภายใน
ผลึกอย่างสมบูรณ์ที่มีการจัดเรียง
ตัวซ้ำๆ กันทุกทิศทุกทาง

เซลล์หน่วย

โครงสร้างผลึก



จุดแลตทิซ

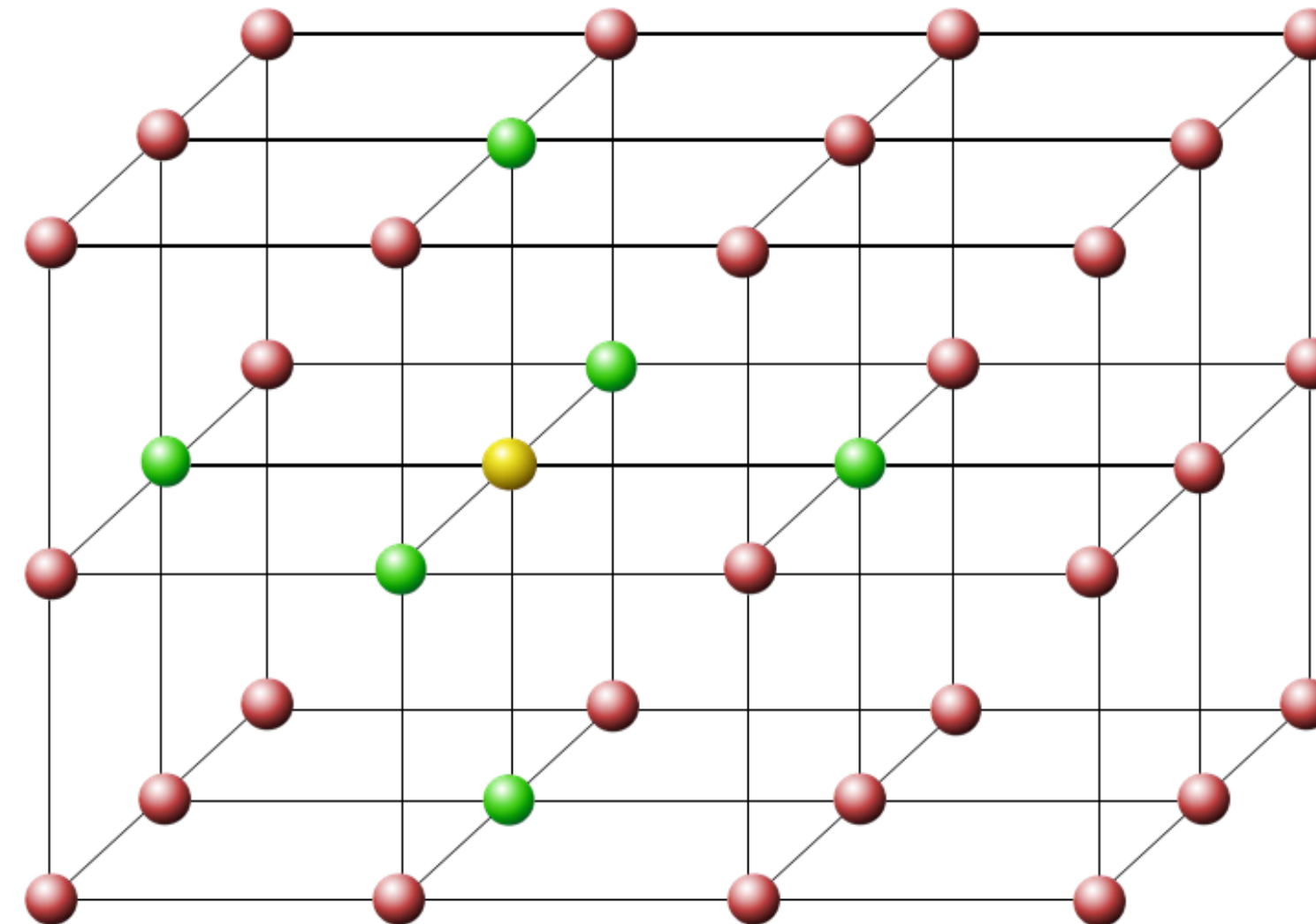
C

เลขโคออร์ดิเนชัน

เลขโคออร์ดิเนชัน
(coordination number, CN)

คือ

จำนวนอะตอมที่ล้อมรอบอะตอม
ใดอะตอมหนึ่งที่ใกล้ชิดที่สุดด้วย
ระยะทางที่เท่ากัน



CN = 6

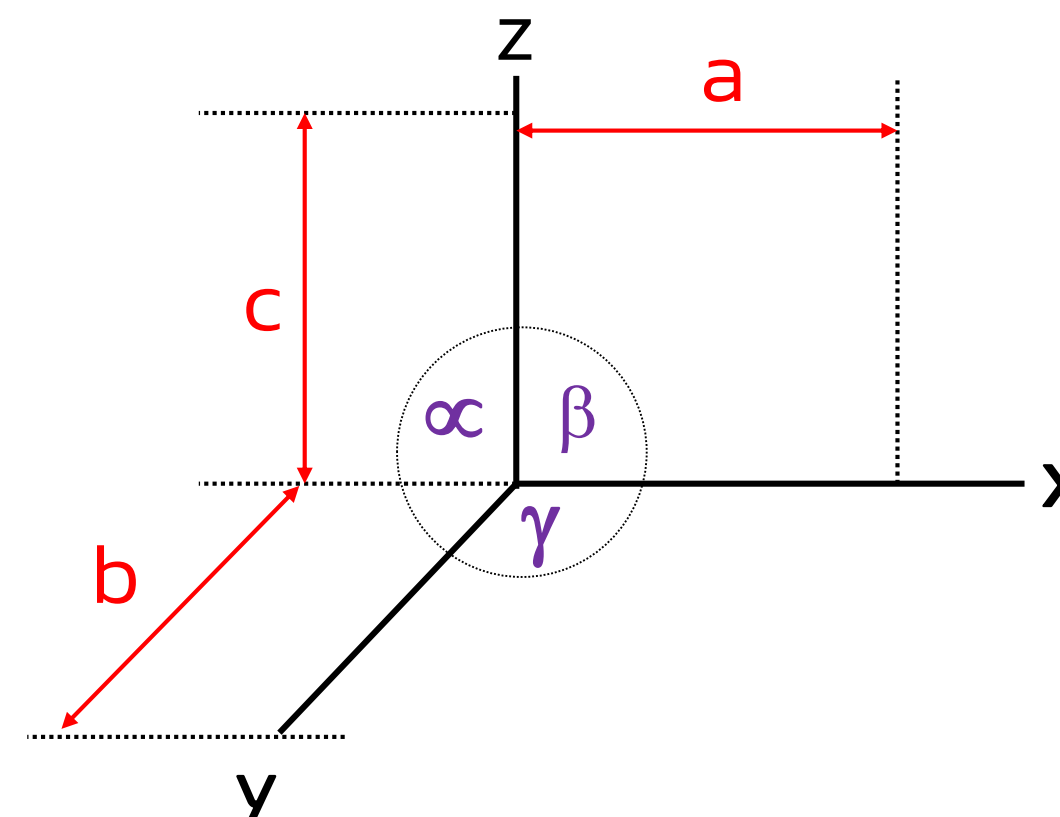
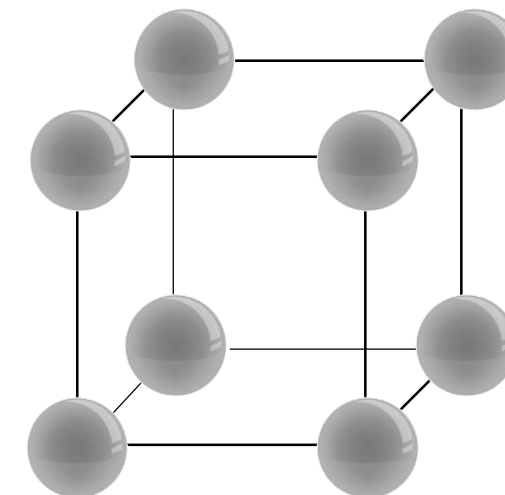
ผลึกของแข็งที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง จะมีความหนาแน่นมาก

L

แลตทิซพารามิเตอร์

ตัวแปรที่ใช้กำหนด
ขนาดและรูปร่าง
ของเซลล์หน่วย

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



B

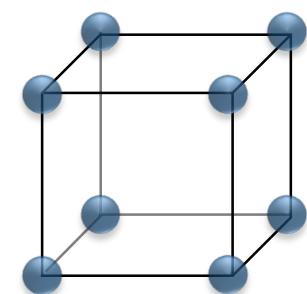
แลตทิซบราว



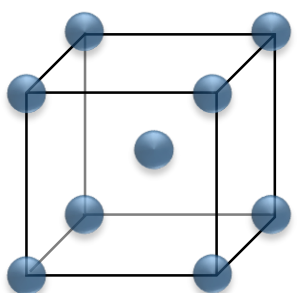
Auguste Bravais
(French Physicist, 1848)

บราว (ค.ศ.1848) จัด
กลุ่มของระบบผลึก
ออกเป็น 7 ระบบ และ
สามารถแบ่งแยกเป็น
โครงร่างสามมิติ (space
lattice) มาตรฐานได้
เป็นจำนวน 14 ชนิด

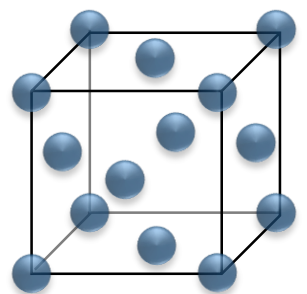
ระบบเซลล์ หน่วย	Lattice parameter	แลตทิซบราว			
		simple (P)	body-centered	base-centered	face-centered
1 ลูกบาศก์ (cubic)	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			—	
2 เทตระโกนัล (tetragonal)	$a=b\neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			—	—
3 ออโธรอมบิก (orthorhombic)	$a\neq b\neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
4 รอมโบฮีดรัล (rhombohedral)	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$		—	—	—
5 เฮกซะโกนัล (hexagonal)	$a=b\neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$		—	—	—
6 โมโนคลินิก (monoclinic)	$a\neq b\neq c,$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$			—	—
7 ไตรคลินิก (triclinic)	$a\neq b\neq c,$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$		—	—	—



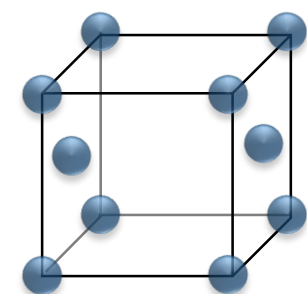
Primitive (P) / Simple (S)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 1



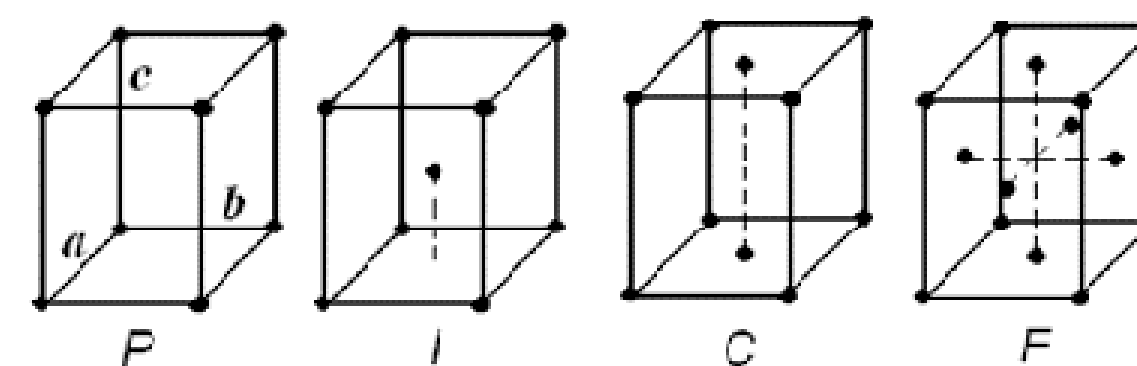
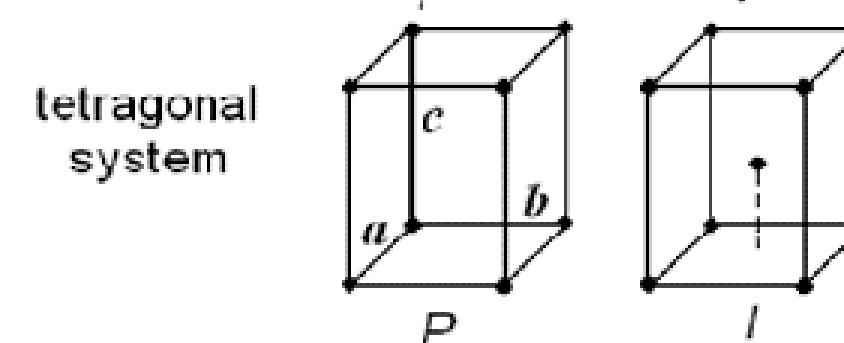
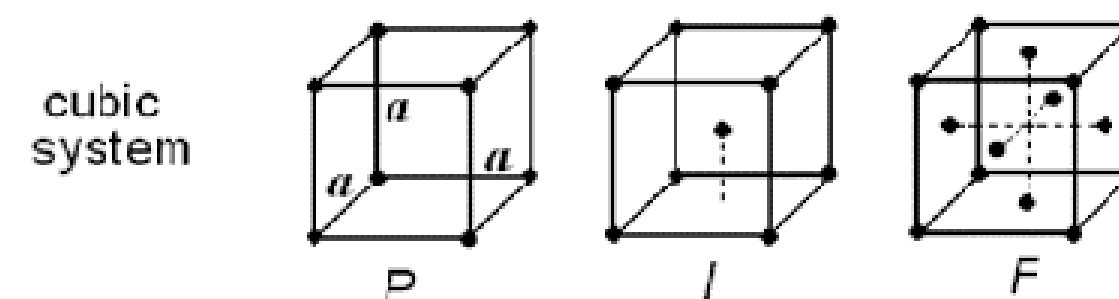
Body-centered (I)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2



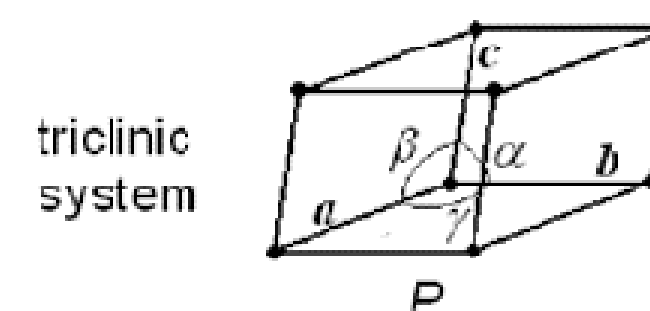
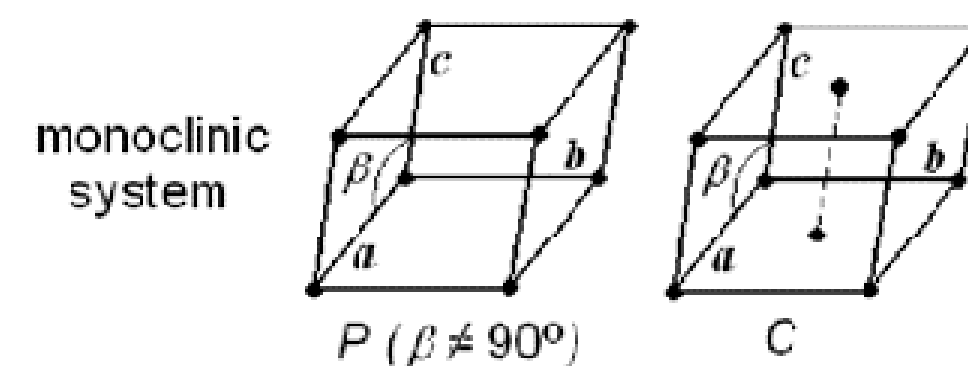
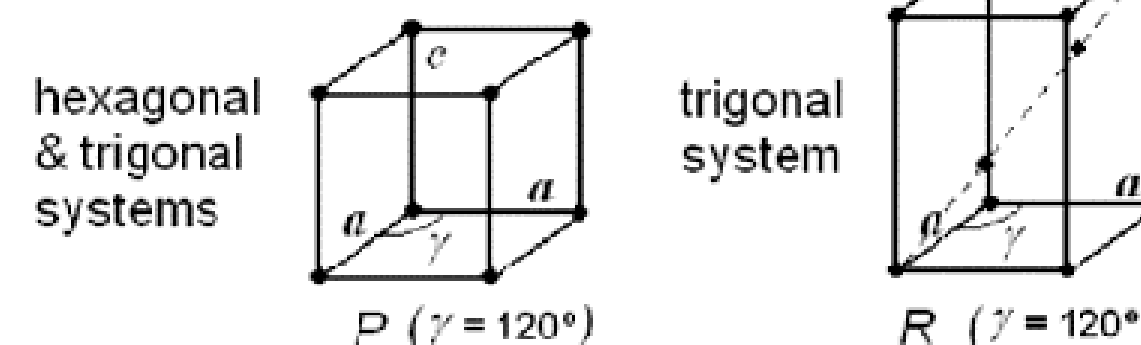
Face-centered (F)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 4



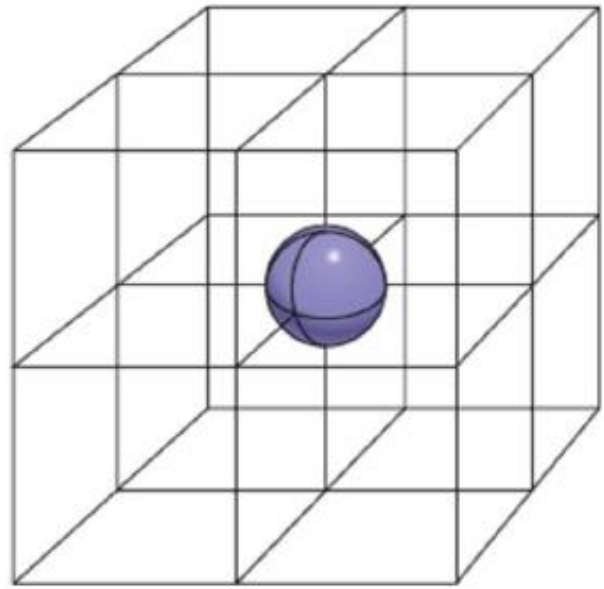
End-centered (C)
จำนวนจุดแลตทิซรวมทั้งหมด = 2



orthorhombic system

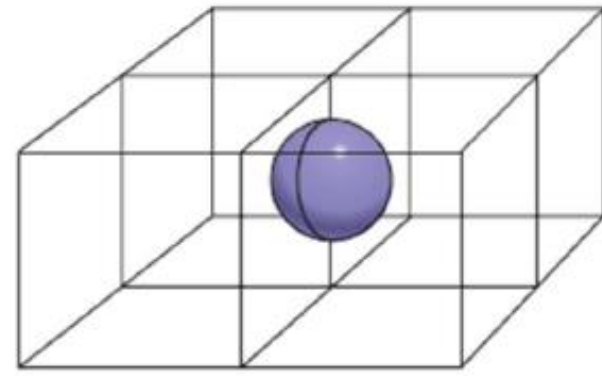


จำนวนจุดแลตทิซในเซลล์หน่วย



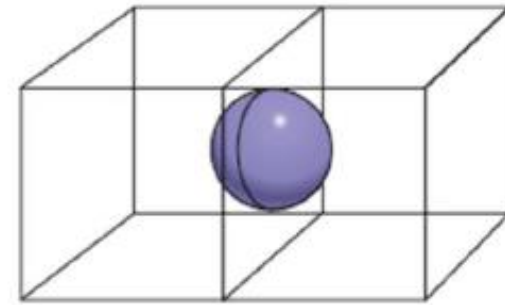
จุดแลตทิซที่มุม
(corner) ในเซลล์หน่วย

ใช้ร่วมกัน 8 เซลล์หน่วย



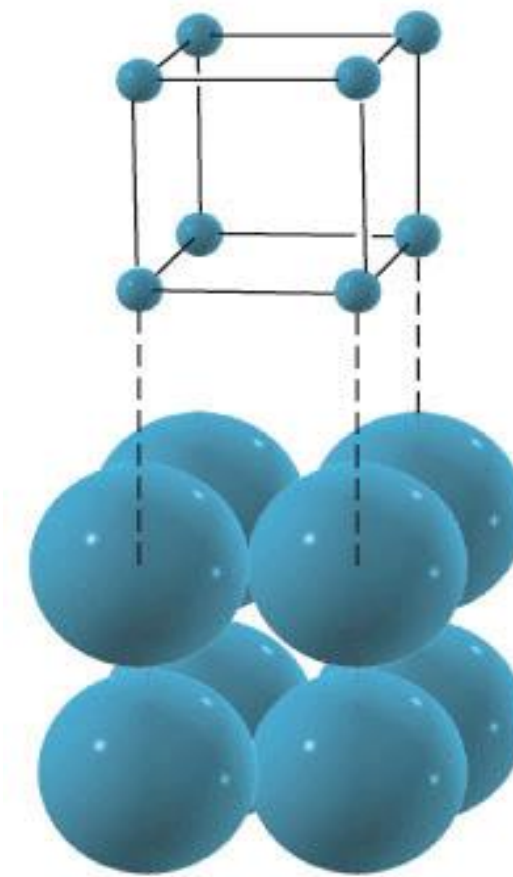
จุดแลตทิซที่ขอบ
(edge) ในเซลล์หน่วย

ใช้ร่วมกัน 4 เซลล์หน่วย

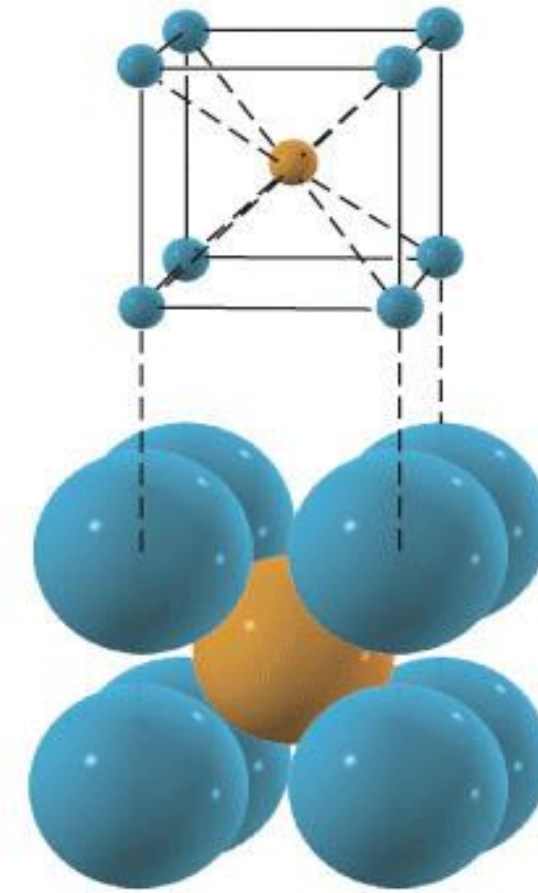


จุดแลตทิซที่ด้าน (side)
ในเซลล์หน่วย

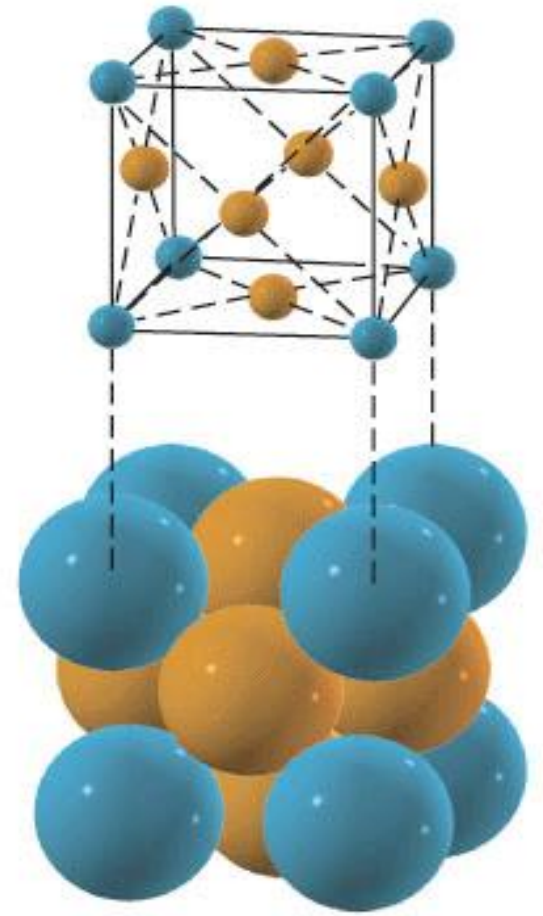
ใช้ร่วมกัน 2 เซลล์หน่วย



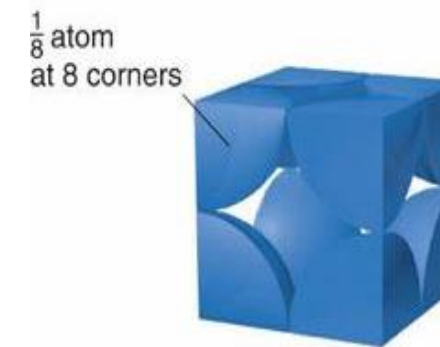
Simple



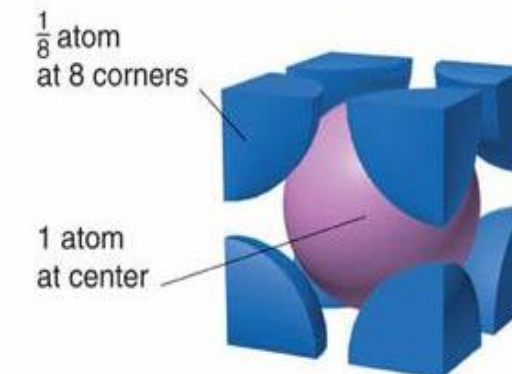
Body-centered



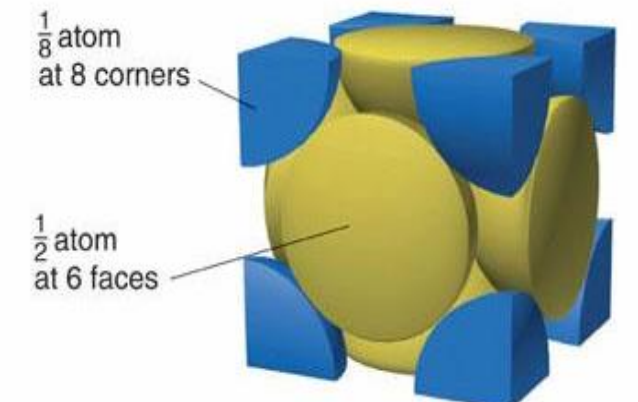
Face-centered



$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) = 1$$



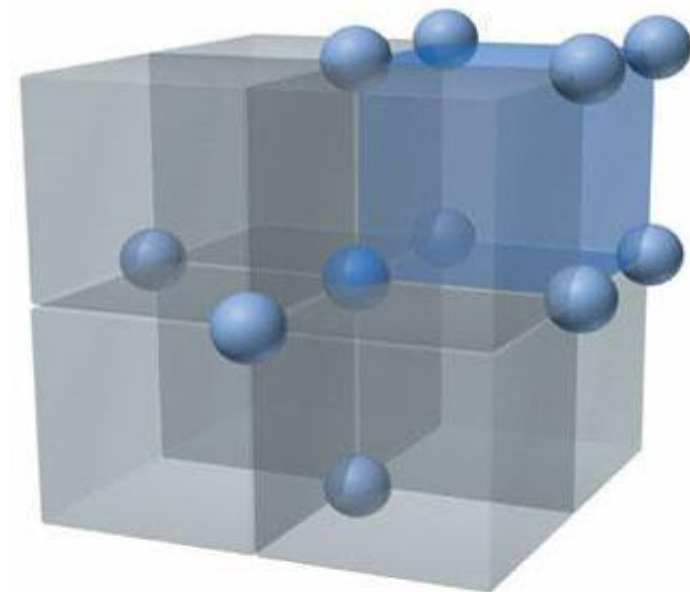
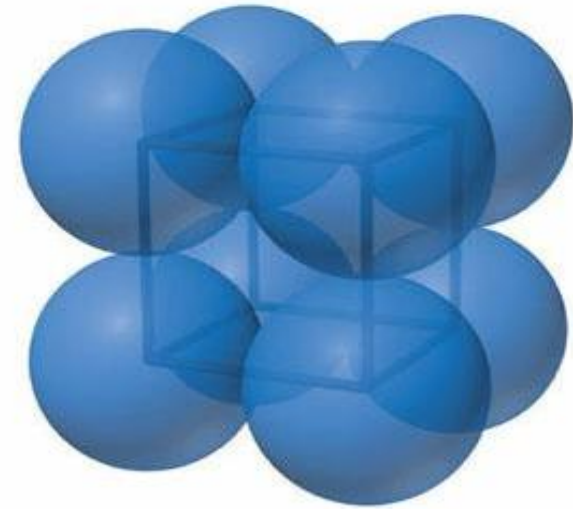
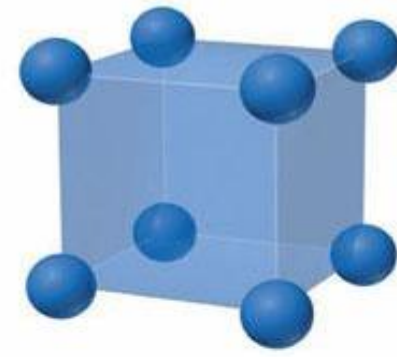
$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$



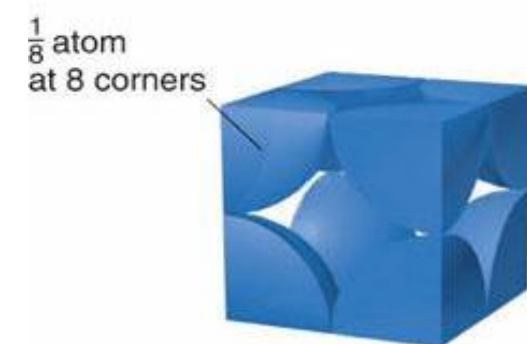
$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$

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

simple cubic

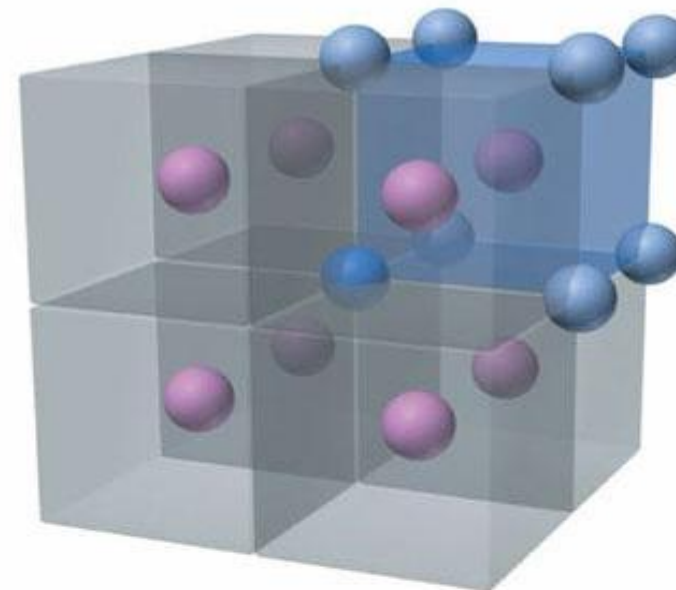
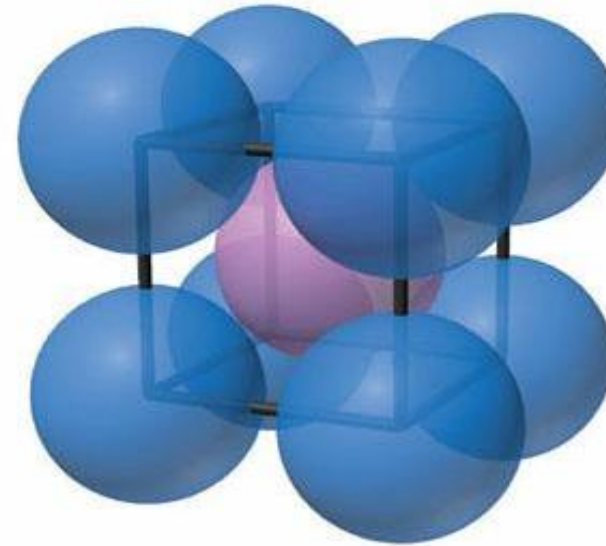
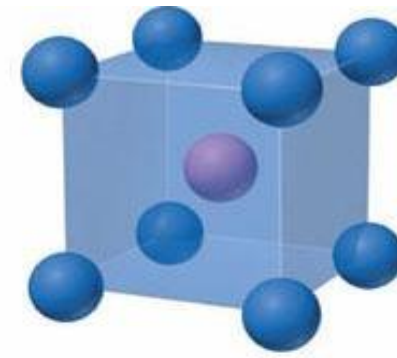


Coordination number = 6

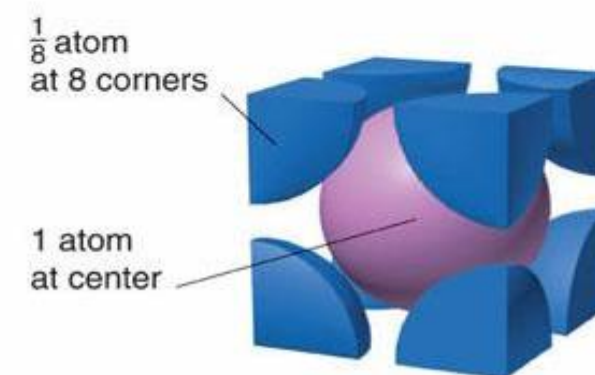


$$\text{Atoms/unit cell} = \frac{1}{8} \times 8 = 1$$

body-centered cubic

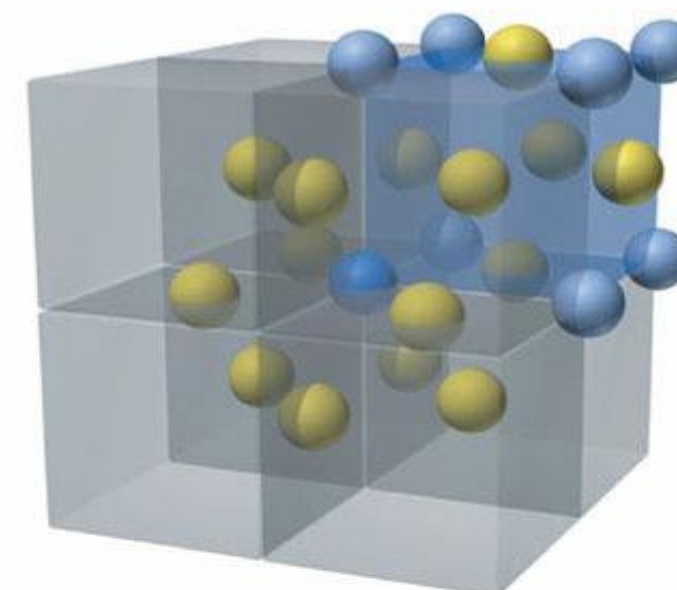
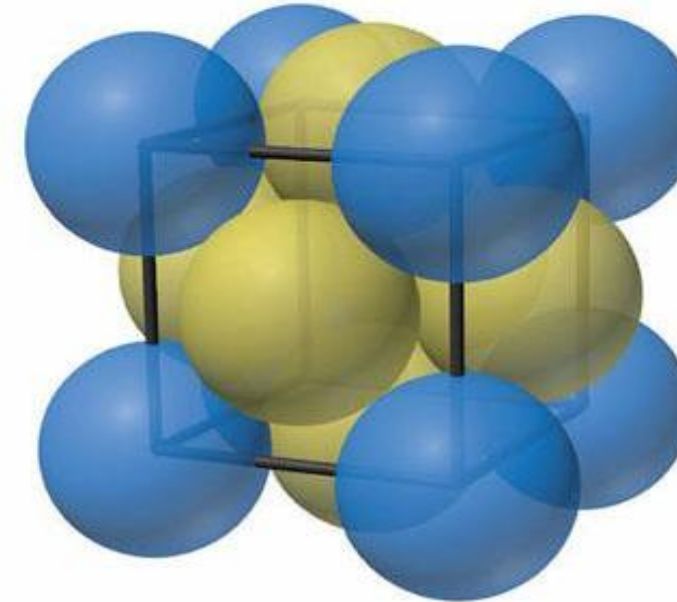
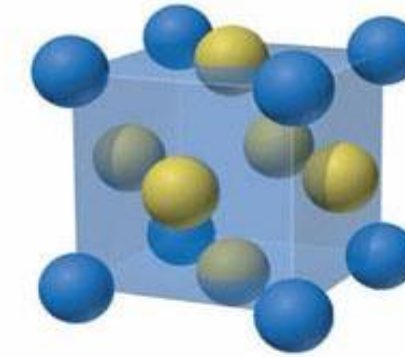


Coordination number = 8

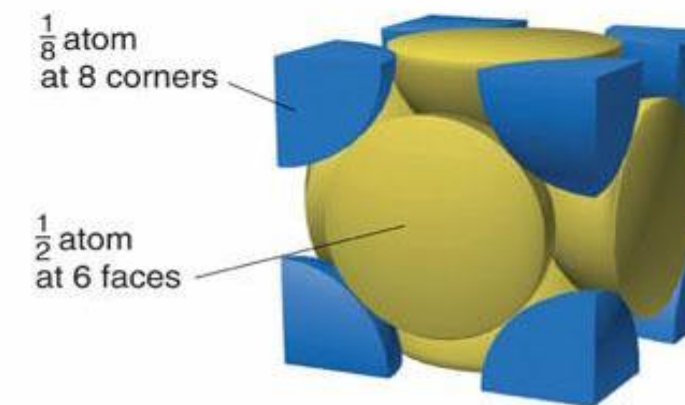


$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 = 2$$

face-centered cubic



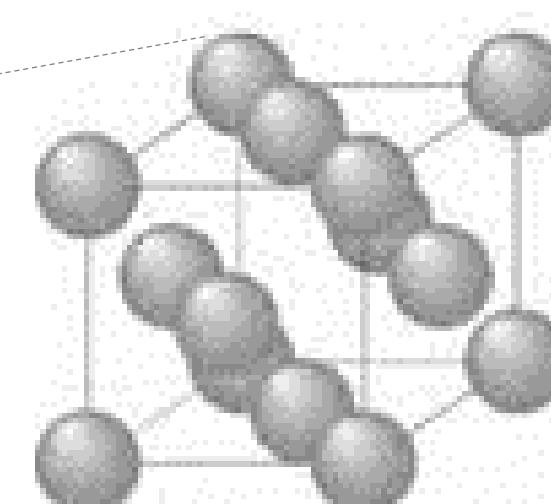
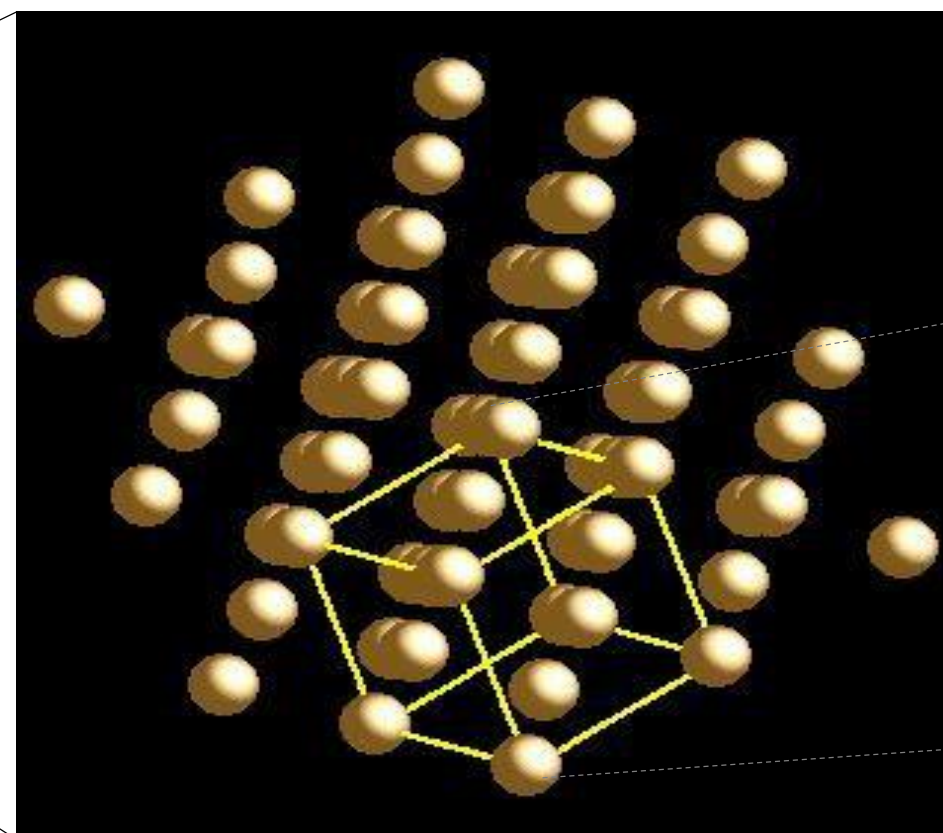
Coordination number = 12



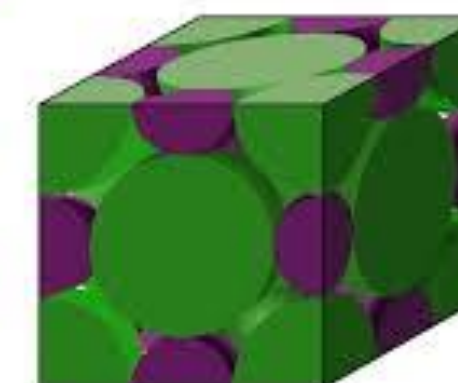
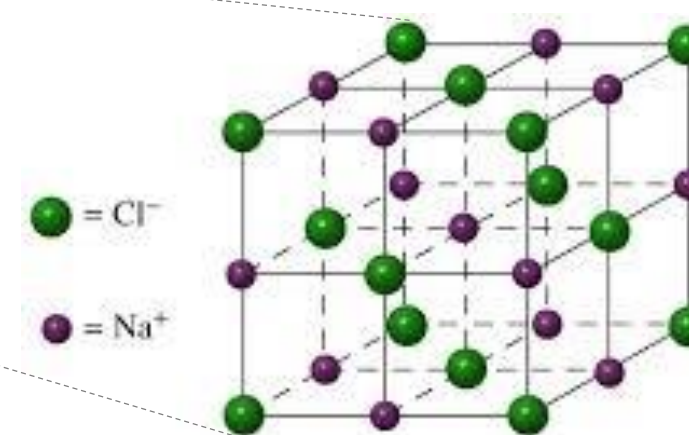
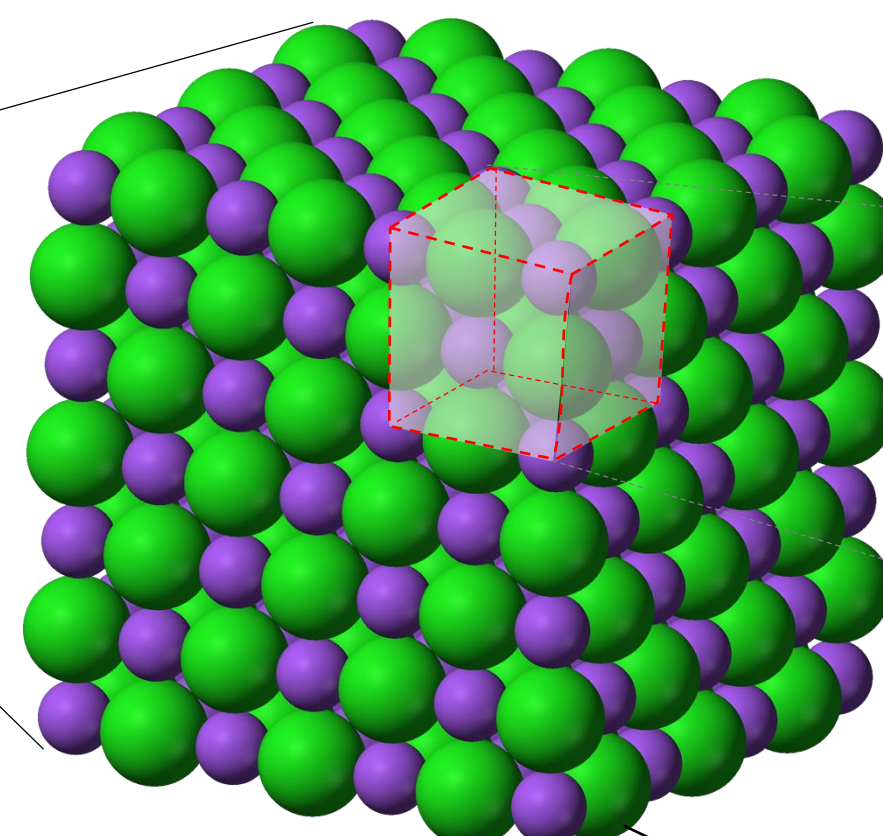
$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$



Au



NaCl



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

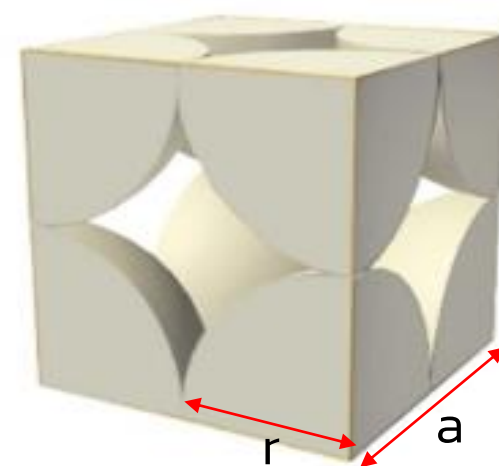
$$\%APF = \frac{\text{ปริมาตรอะตอมทั้งหมด}}{\text{ปริมาตรเซลล์หน่วย}} \times 100$$

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

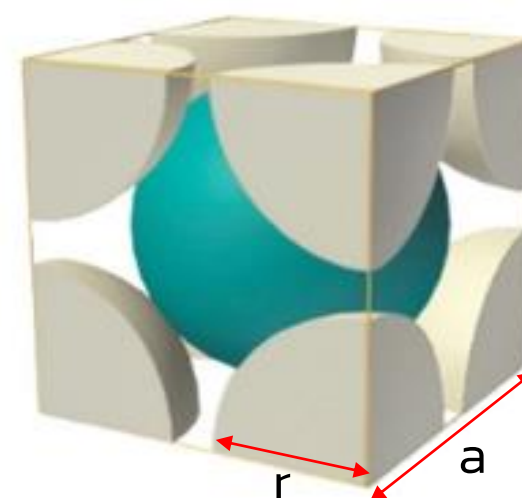
$$\text{ปริมาตรเซลล์หน่วย} = a \times a \times a = a^3$$

นิยมบอกเป็นร้อยละที่
ปริมาตรของเซลล์หน่วย
ถูกบรรจุโดยทรงกลม

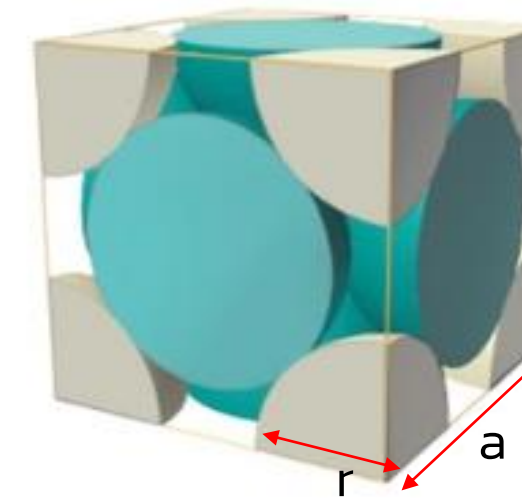
รัศมีอะตอมกับความยาวตามขอบเซลล์หน่วย



$$a=2r$$

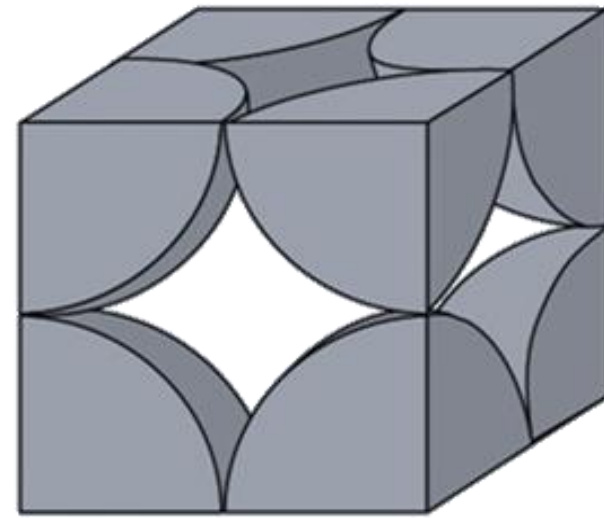


$$a=\frac{4r}{\sqrt{3}}$$



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

Simple Cubic



$$a = 2r$$

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

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

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

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

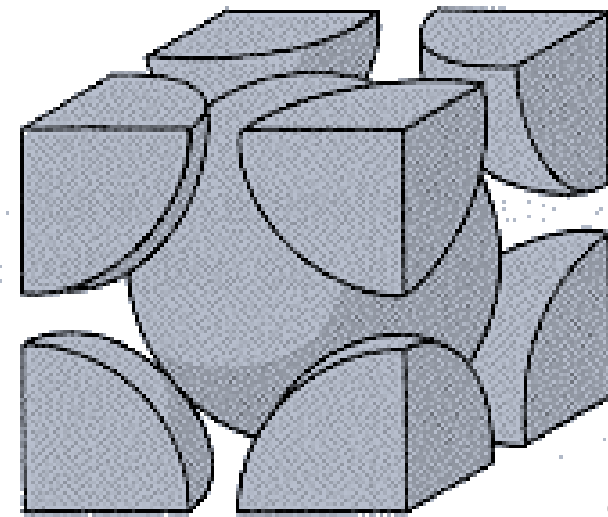
$$\%APF = 52.4\%$$

เซลล์หน่วยแบบ SC จะมี
พื้นที่ของอะตอมอยู่
52.4% ต่อ 1 เซลล์หน่วย

หรือ

เซลล์หน่วยแบบ SC จะมี
พื้นที่ว่างประมาณ 47.6%
ต่อ 1 เซลล์หน่วย

Body Centered Cubic



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

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

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

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

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

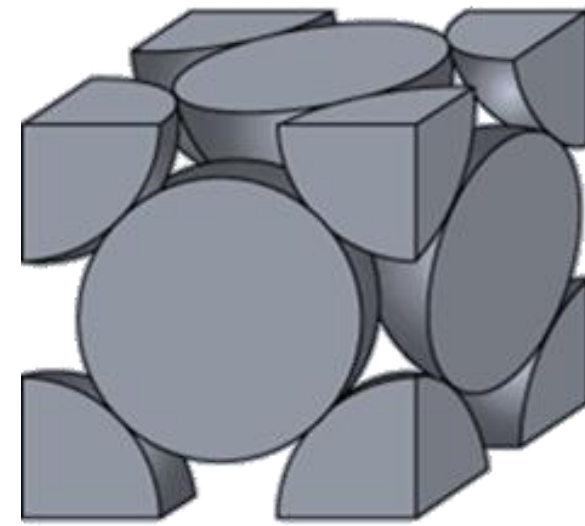
$$\%APF = 68.0\%$$

เซลล์หน่วยแบบ BCC จะมีพื้นที่ของอะตอมอยู่ 68.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย

หรือ

เซลล์หน่วยแบบ BCC จะมีพื้นที่ว่างประมาณ 32.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย

Face Centered Cubic



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

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

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

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

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

$$\%APF = 74.0\%$$

เซลล์หน่วยแบบ FCC จะ
มีพื้นที่ของอะตอมอยู่
74.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย
หรือ
เซลล์หน่วยแบบ FCC จะ
มีพื้นที่ว่างประมาณ
26.0% ต่อ 1 เซลล์หน่วย

D

ความหนาแน่นในเซลล์หน่วย

ค่า APF ของหนึ่งเซลล์หน่วย
หรือ packing efficiency ที่มีค่าสูง
บอกลักษณะประสิทธิภาพในการบรรจุอนุภาคมามาก
โครงสร้างจะมีความหนาแน่นสูง

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

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 (กำหนดรัศมี
อะตอม Au=144 pm)

$$\begin{aligned}Z &= 4 \text{ atom} \\M &= 196.97 \text{ g/mol} \\N &= 6.02 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}\end{aligned}$$

$$r = 144 \text{ pm}$$

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

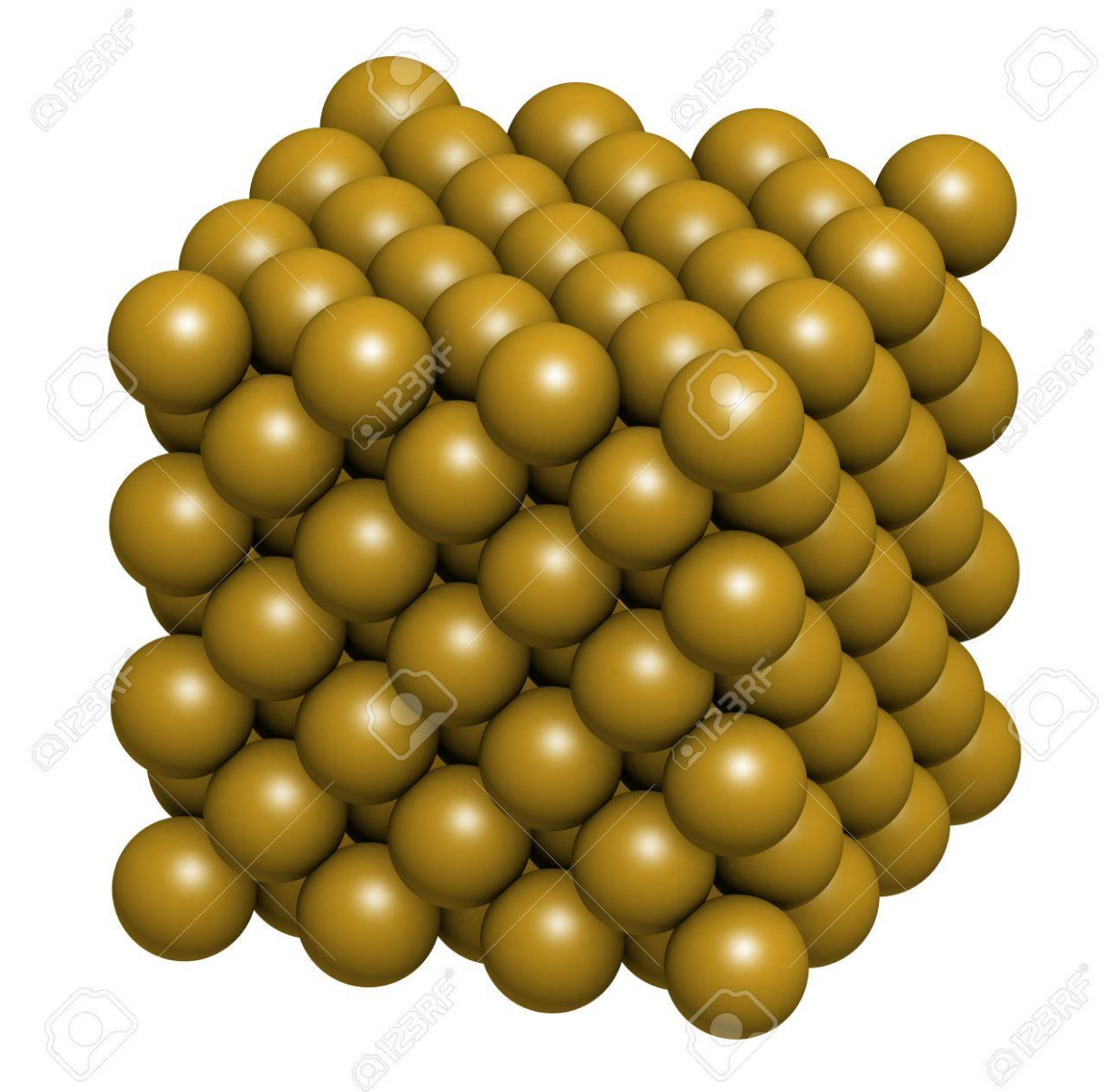
$$a = 407 \times 10^{-10} \text{ cm} = 4.07 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

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

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

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

$$\rho = 19.4 \text{ g/cm}^3$$



C

การจัดเรียงอนุภาคในผลึก

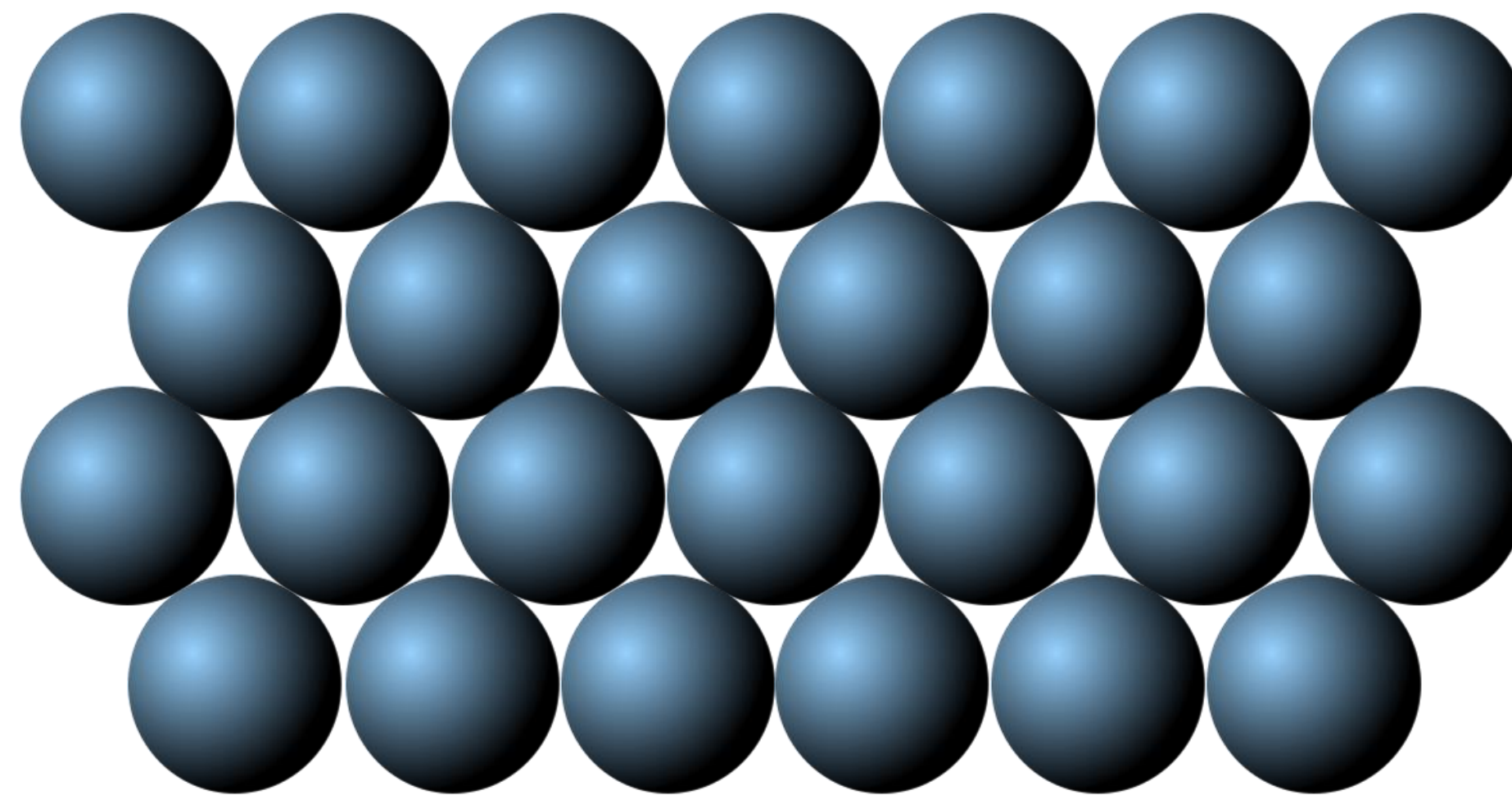
“

การจัดเรียงตัวของทรงกลมที่มีขนาด
เท่ากันจะมีประสิทธิภาพมากที่สุด
เมื่อมีการจัดเรียงตัวกันอย่างชิดที่สุด
เท่าที่จะทำได้

เรียกว่า

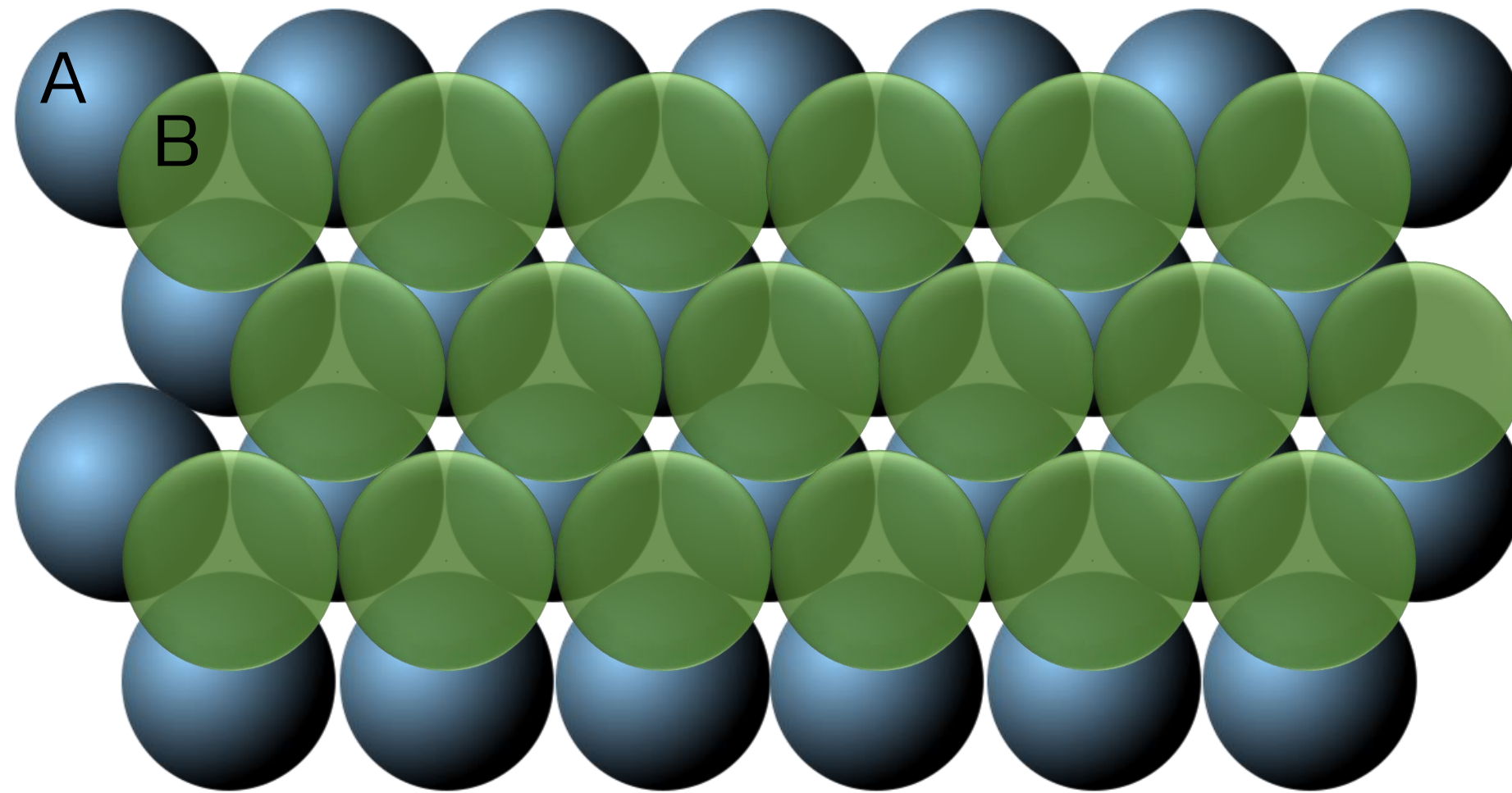
การบรรจุชิดที่สุด
(closest packing)
ซึ่งจะมีช่องว่างเหลือน้อยที่สุด

การบรรจุแบบชิดที่สุดเป็นการบรรจุทรงกลมใน
โครงสร้างผลึกที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยการเริ่มจาก
ทรงกลมแต่ละลูกจะสัมผัสกับทรงกลมในชั้นเดียวกัน
ตามแนวราบ



ชั้นที่ 1 (A) ทรง
กลมแต่ละลูกจะ
สัมผัสกับทรง
กลมในชั้น
เดียวกันตาม
แนวราบ

ชั้นที่ 2 (B) ทรง
กลมซ้อนทับ
ช่องว่างของ
ทรงกลมในชั้น
A เพื่อให้ทรง
กลมทั้งหมดอยู่
ใกล้กันมากที่สุด
เท่าที่จะเป็นไปได้

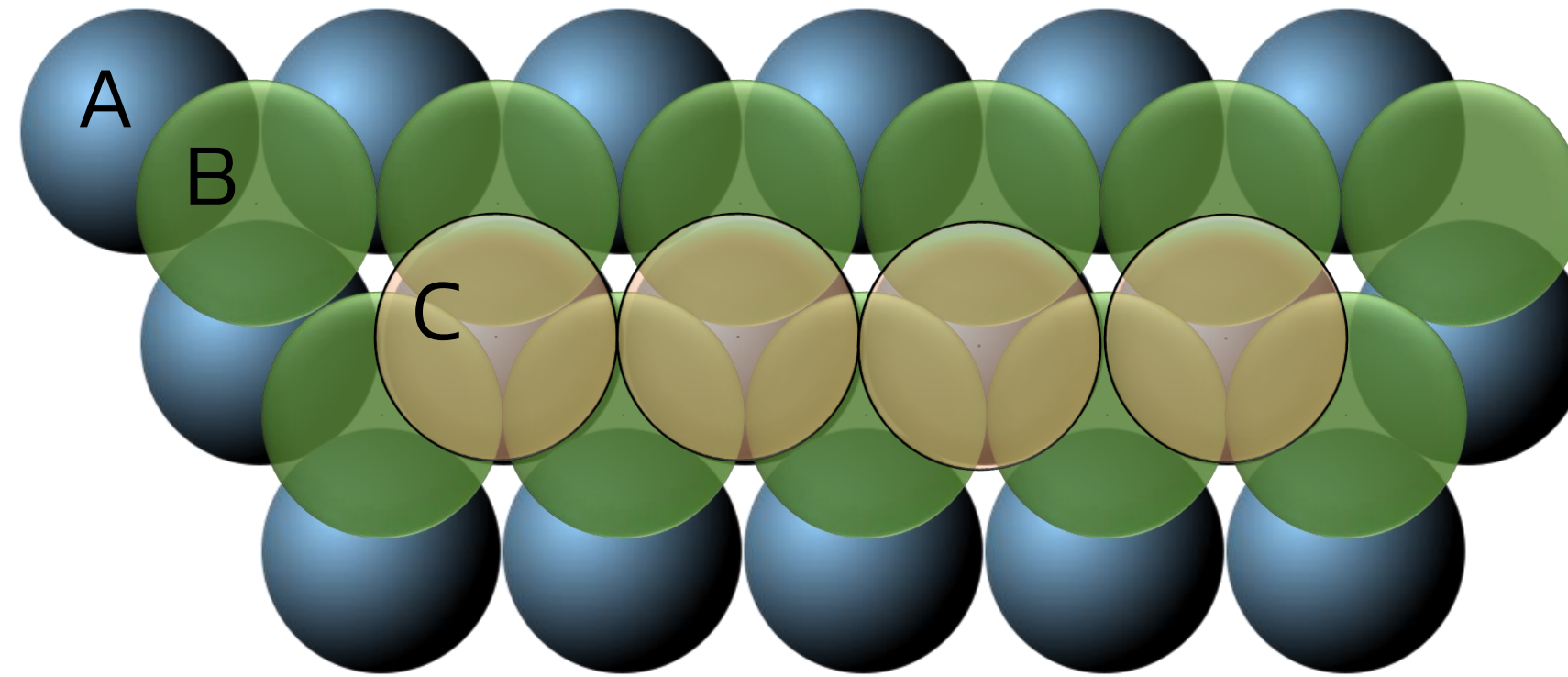


การบรรจุชิดที่สุดแบบ
เฮกซะโกนัล
(hexagonal closest-
packed: hcp)

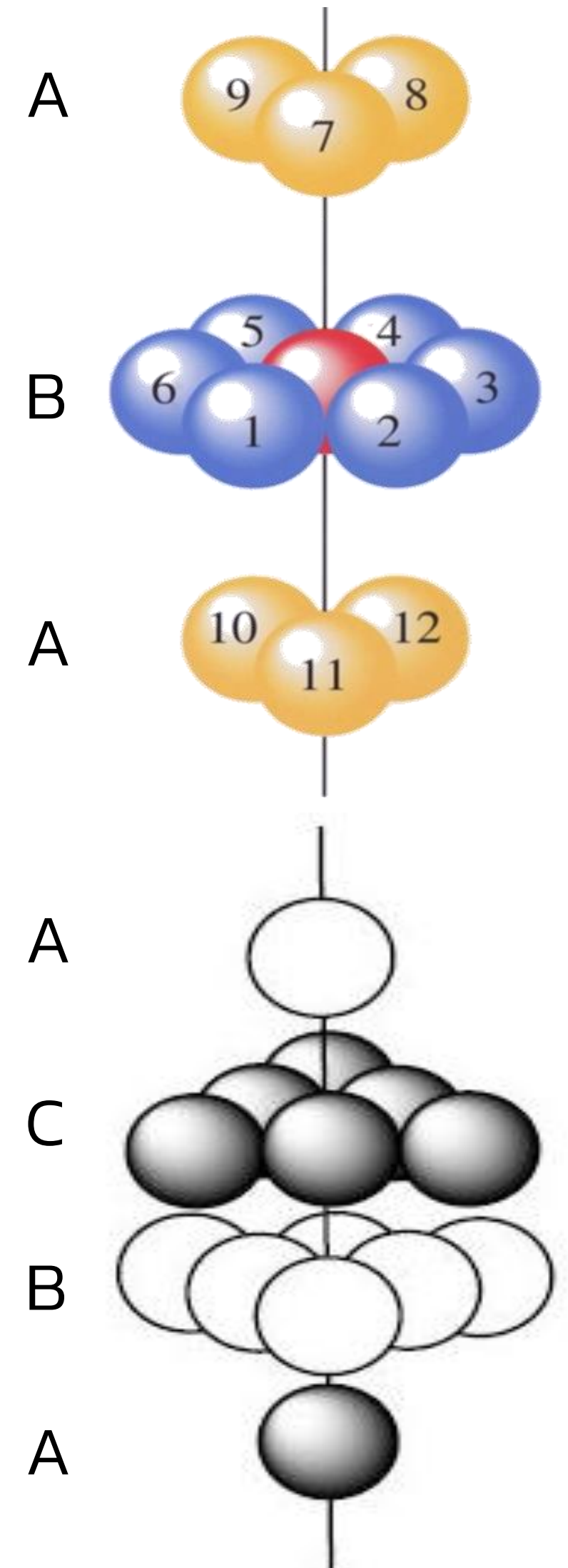
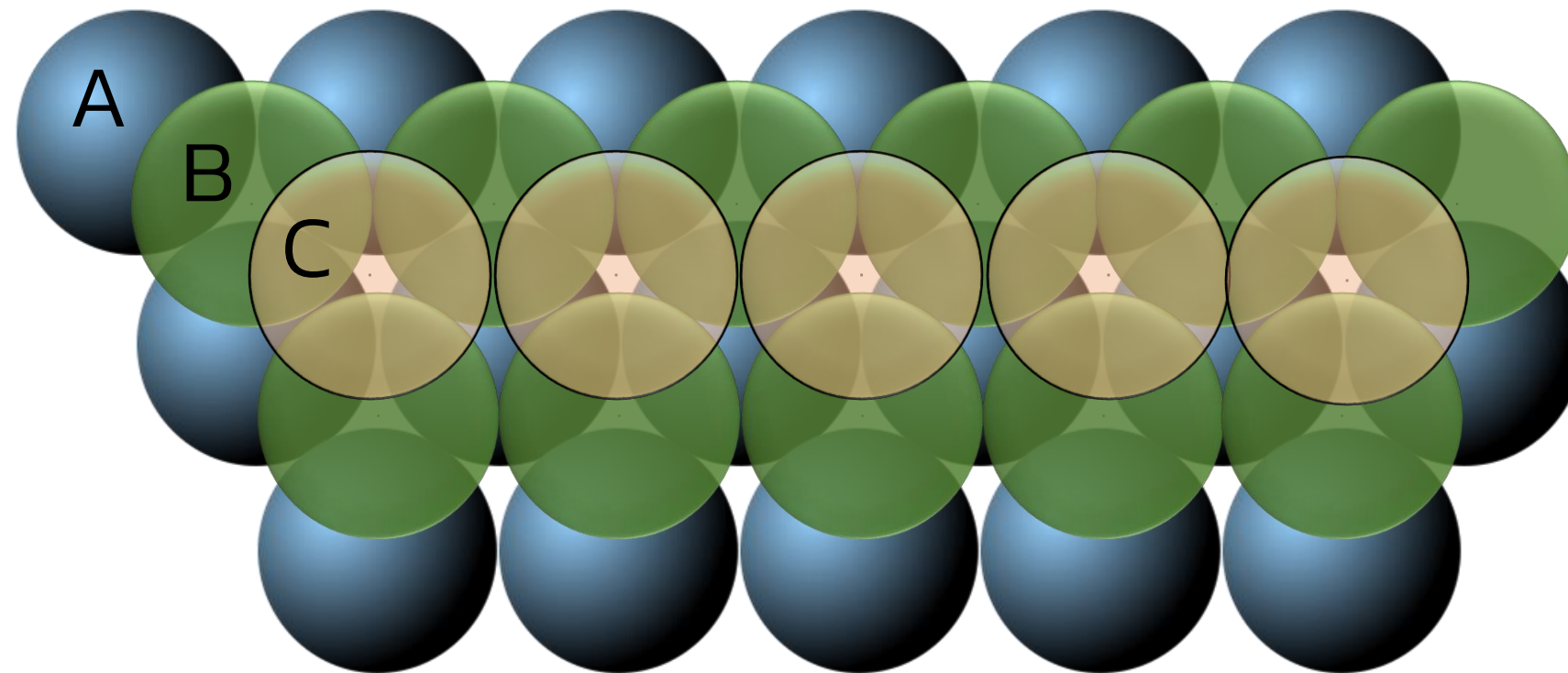
ชั้นที่ 3 (C)

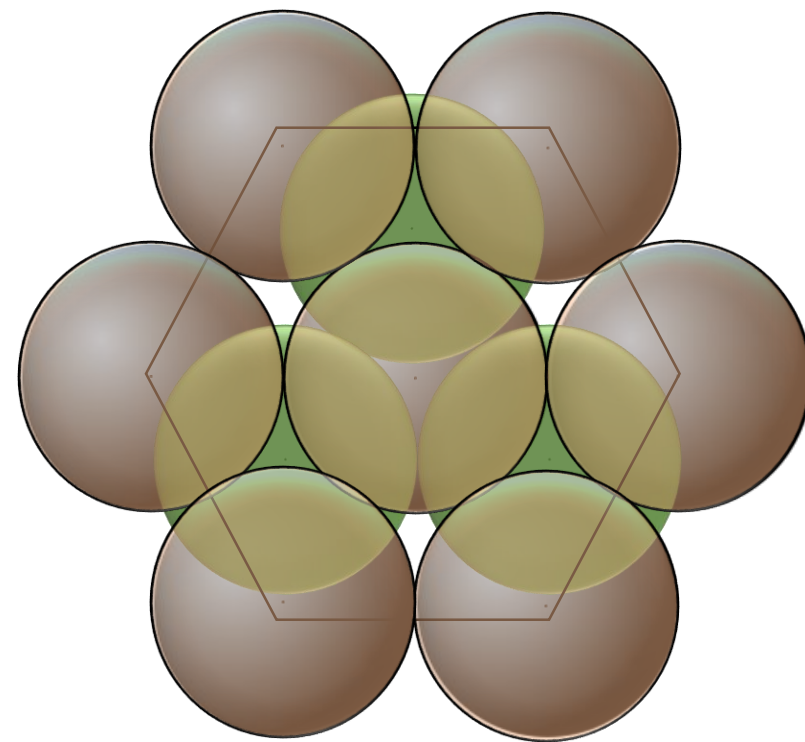
โครงสร้างการบรรจุชิด
ที่สุดแบบลูกบาศก์
(cubic closest-
packed: ccp)

การบรรจุชิดที่สุด
แบบเฮกซะโกนัล
(hexagonal closest-
packed: hcp)

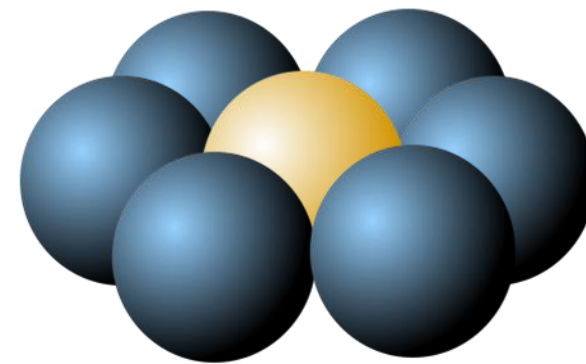


การบรรจุชิดที่สุด
แบบลูกบาศก์
(cubic closest-packed: ccp)

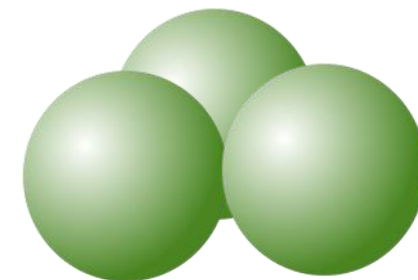




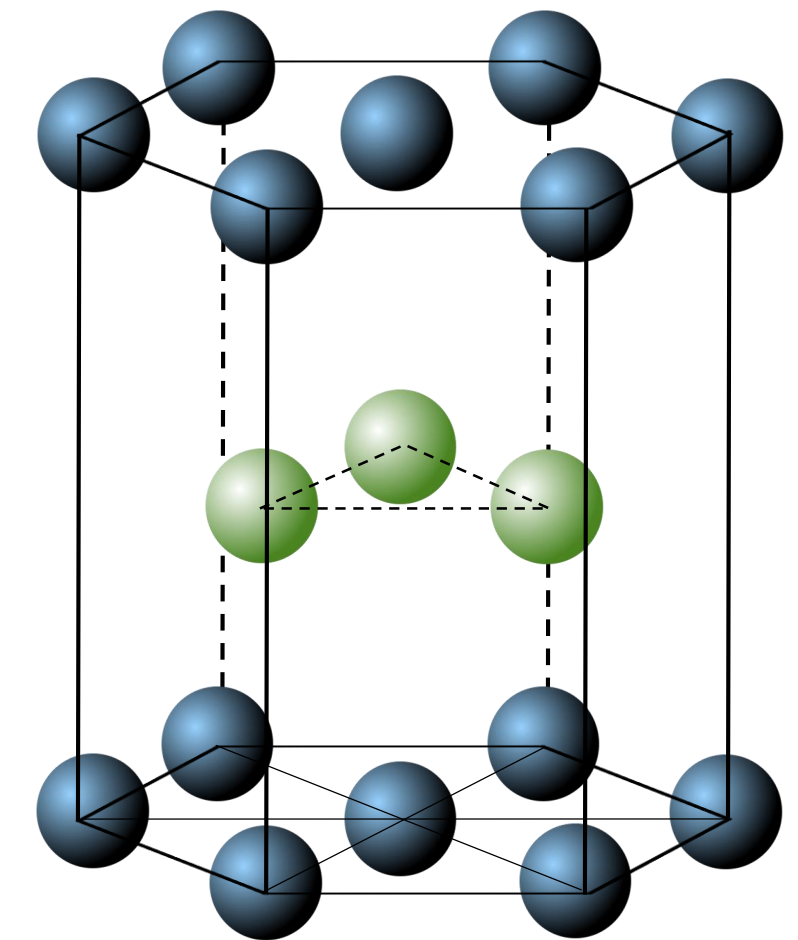
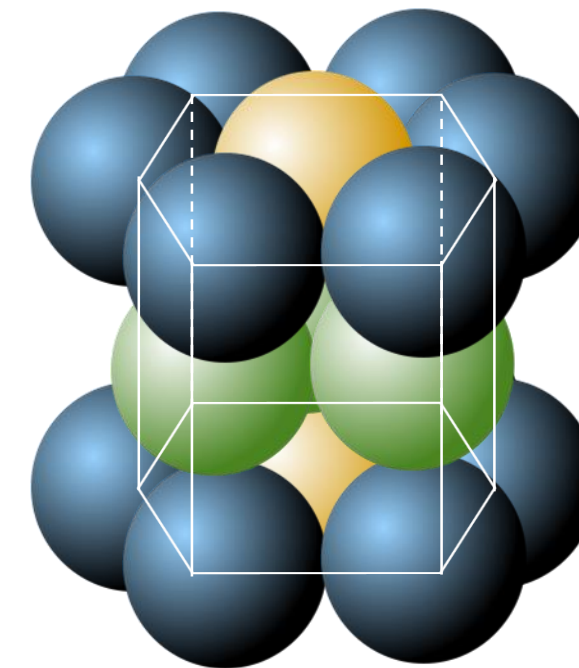
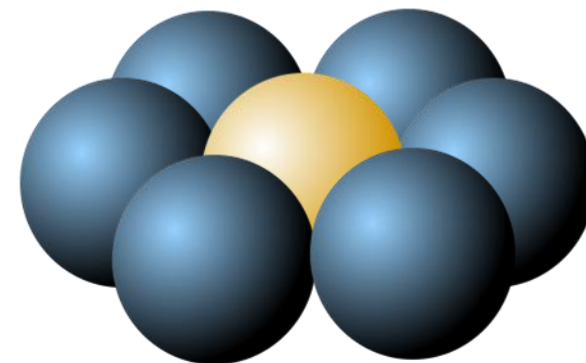
A



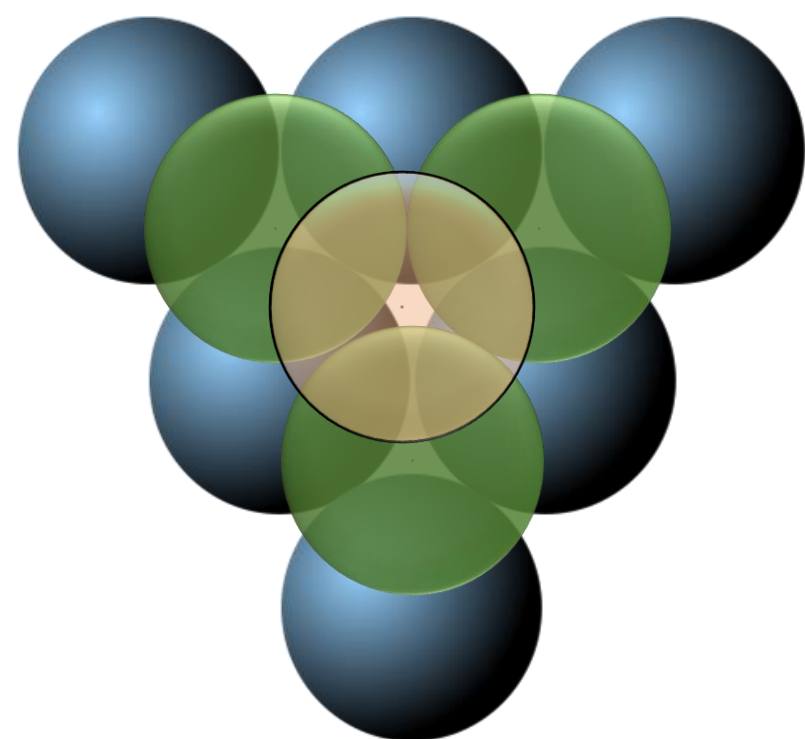
B



A



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

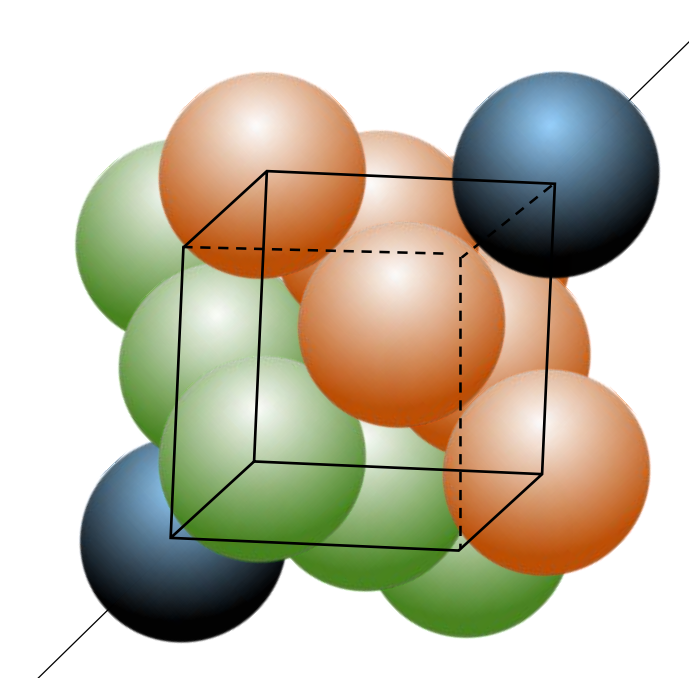
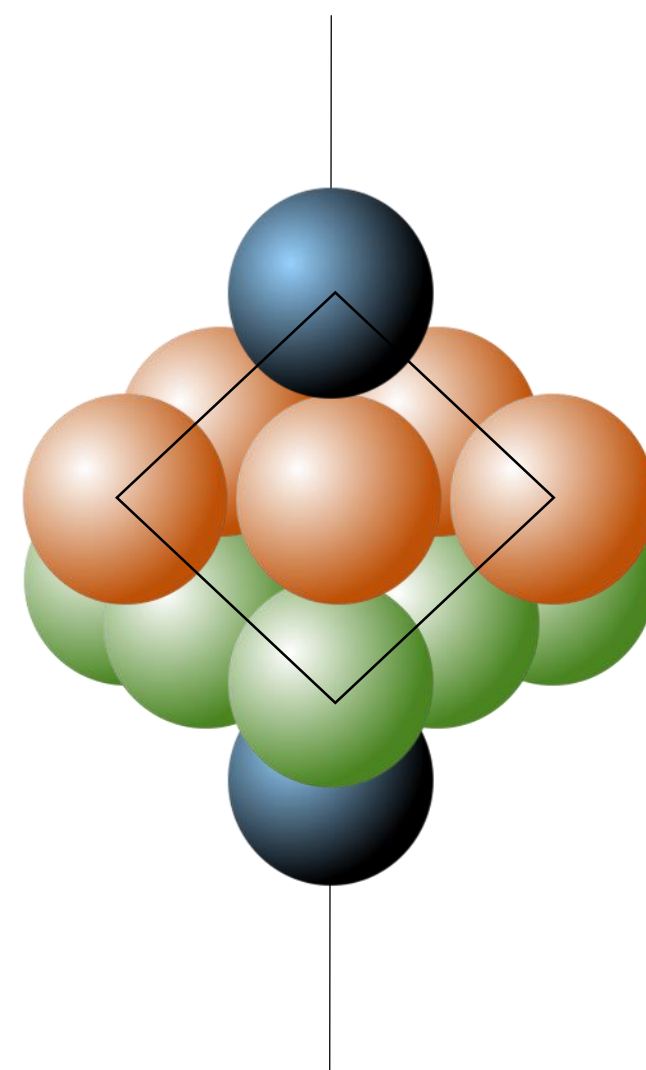
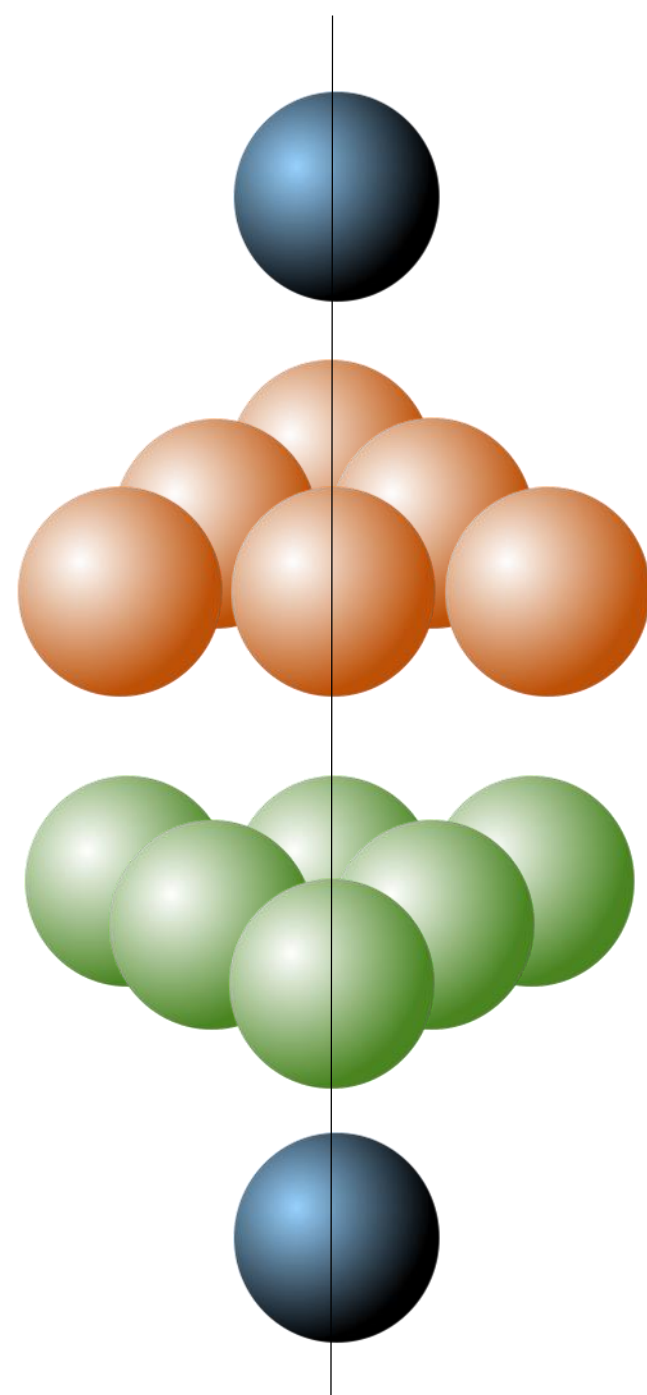


A

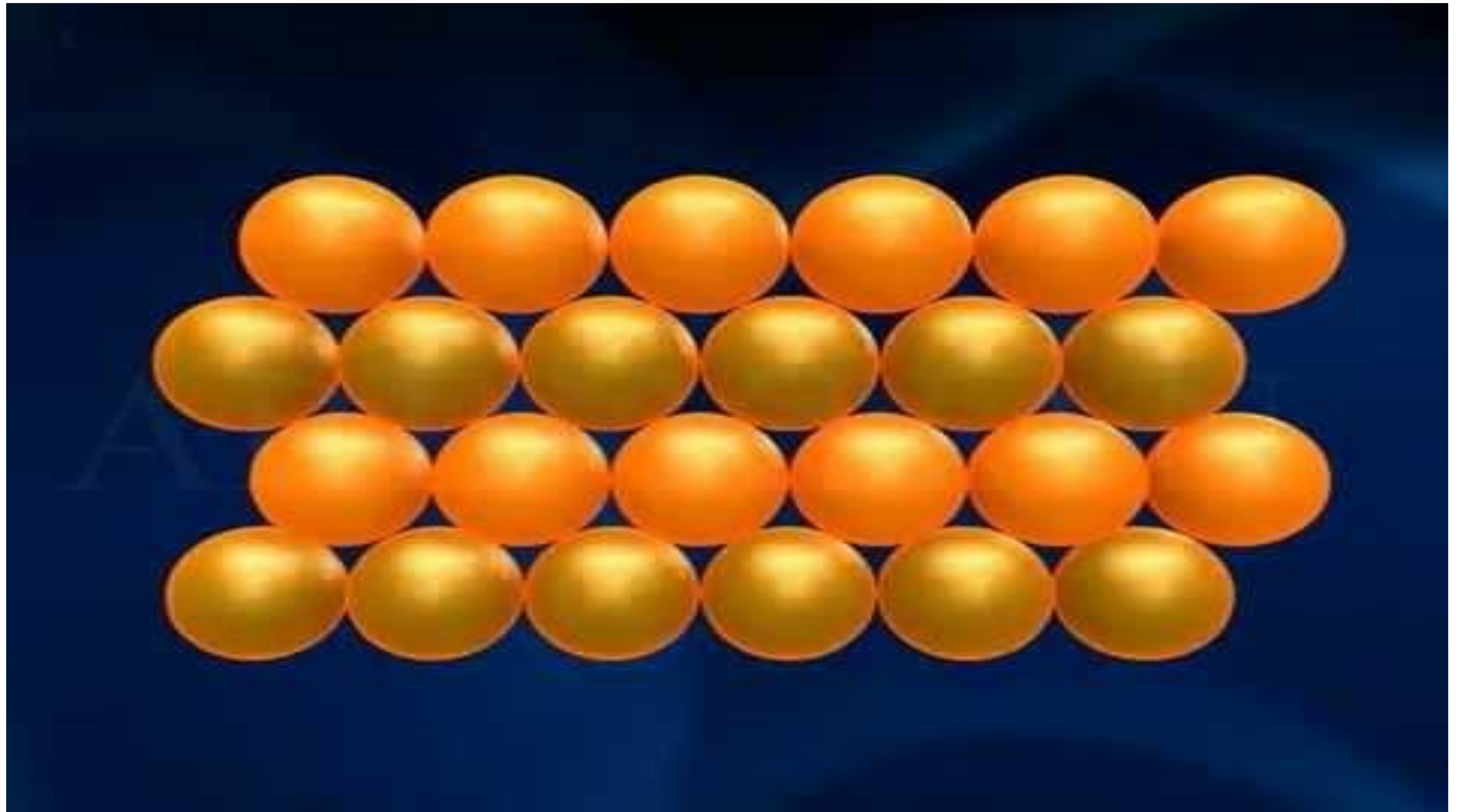
C

B

A



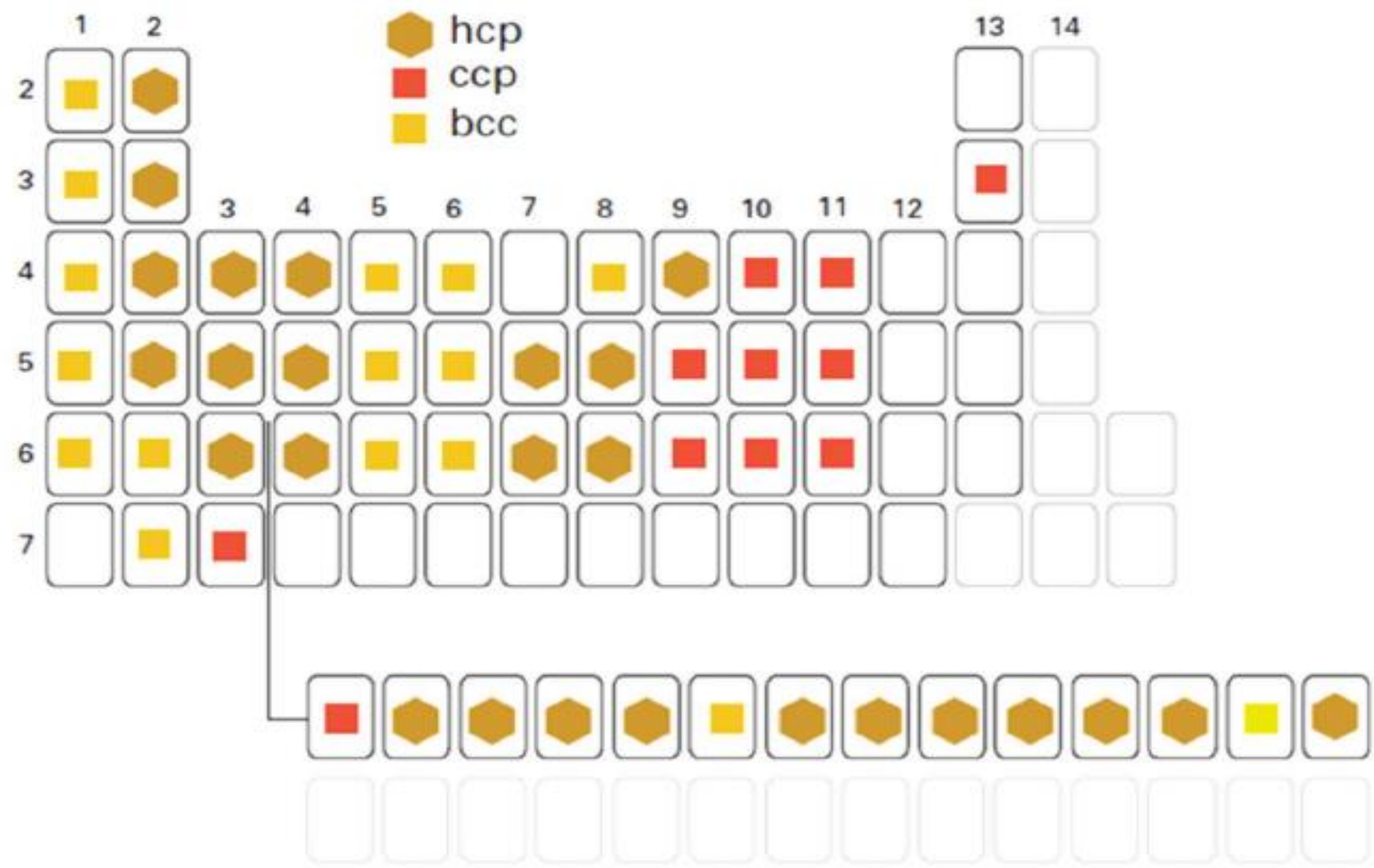
ทำให้อนุภาคมี CN สูงสุด = 12
เซลล์หน่วยจะเป็นแบบ fcc



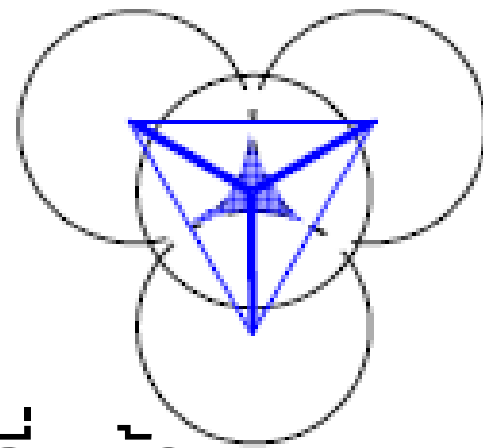
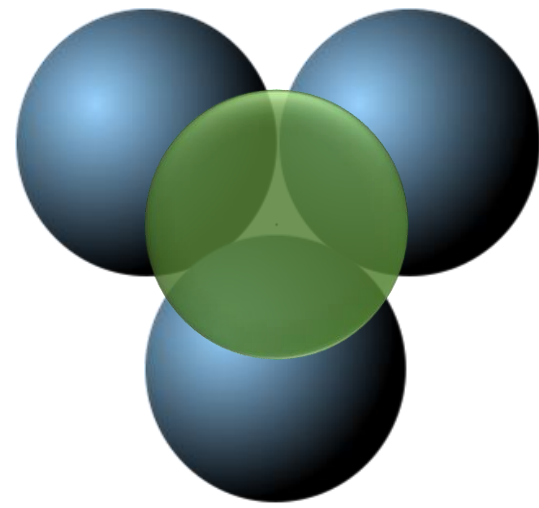
<https://www.youtube.com/watch?v=uKpr-9vmgsc>

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

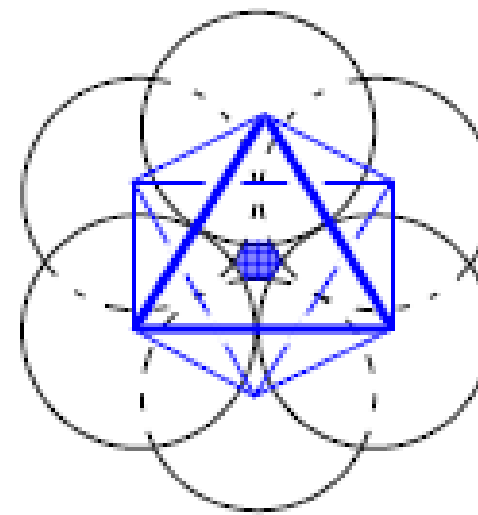
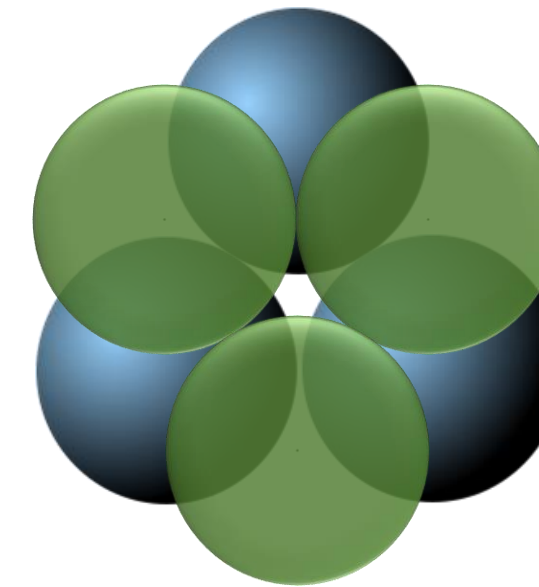


ช่องว่างภายในโครงสร้างผลึก



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

โครงสร้างผลึก
ของธาตุบางชนิด
ที่ 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

โครงสร้างผลึกสามัญ

โครงสร้างผลึกของสารไอออน



โครงสร้างแบบ rock salt หรือ NaCl

แคตไอออนและแอนไอออน

มีขนาดใกล้เคียงกัน

โครงสร้างแบบชิดกันของแอนไอออนที่มี

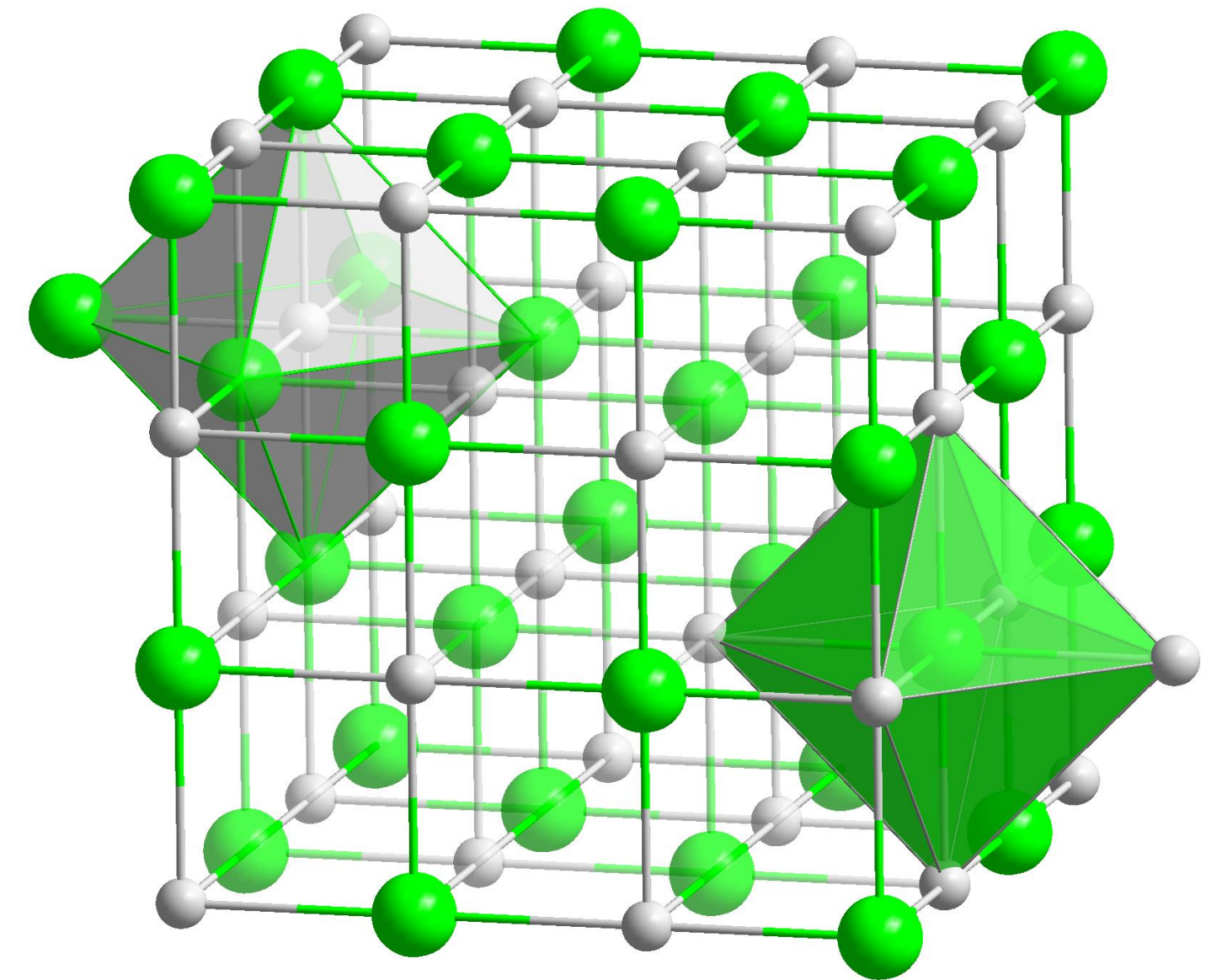
แคตไอออนแทรกในช่องว่าง

สารประกอบของเฮไลด์ของโลหะแอลคาไล ออกไซด์และ
ซัลไฟด์ของแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีสูตรทั่วไป คือ

AB

(เมื่อ A คือแคตไอออน และ B คือแอนไอออน)

เช่น KCl, KBr, KI, LiI, CaO, CaS, AgCl, AgBr, NH₄I,
MnS, MnO และ PbS



● $r_{\text{Na}} = 0.102 \text{ nm}$

● $r_{\text{Cl}} = 0.181 \text{ nm}$

$r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0.564$

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

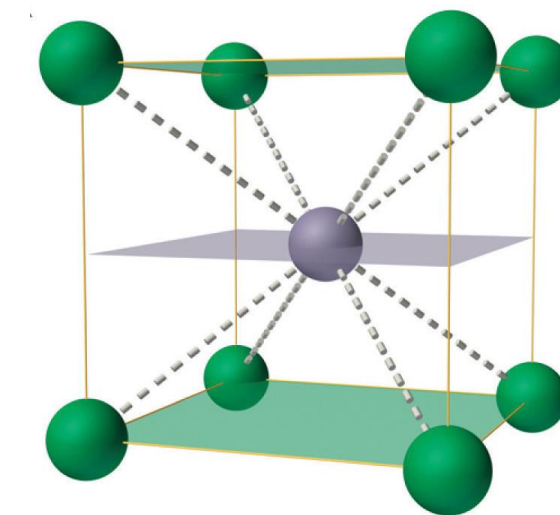
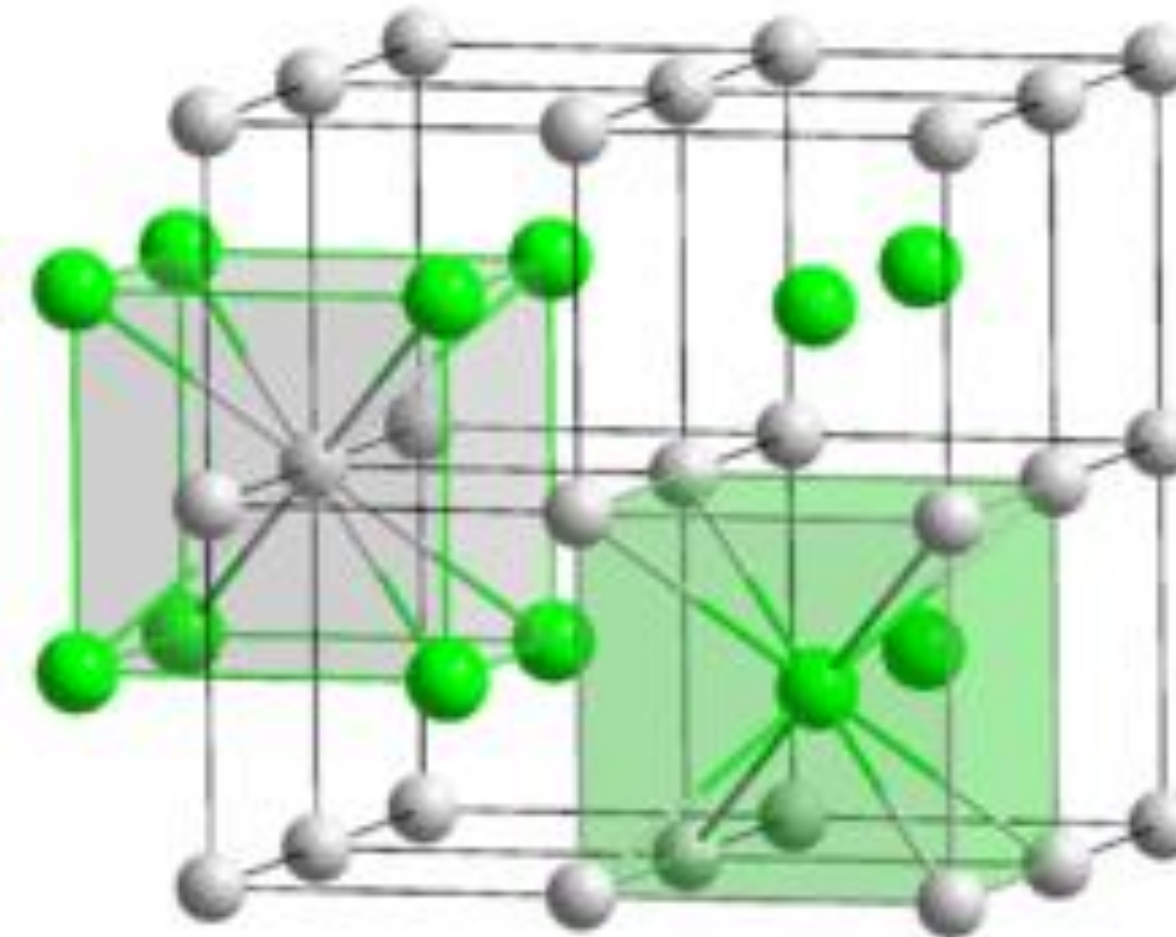
โครงสร้างแบบที่มีแอนไอออนอยู่มุมและมี
แคตไอออนอยู่ตรงกลาง

สารประกอบของเฮไลด์ของโลหะแอลคาไล ออกไซด์และ
ซัลไฟด์ของแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีสูตรทั่วไป คือ

AB

(เมื่อ A คือแคตไอออน และ B คือแอนไอออน)

เช่น CsBr, CsI, RbCl, RbBr, NH₄Cl และ NH₄Br



$r_{\text{Cs}} = 0.170 \text{ nm}$

$r_{\text{Cl}} = 0.181 \text{ nm}$

$r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}} = 0.939 \text{ nm}$

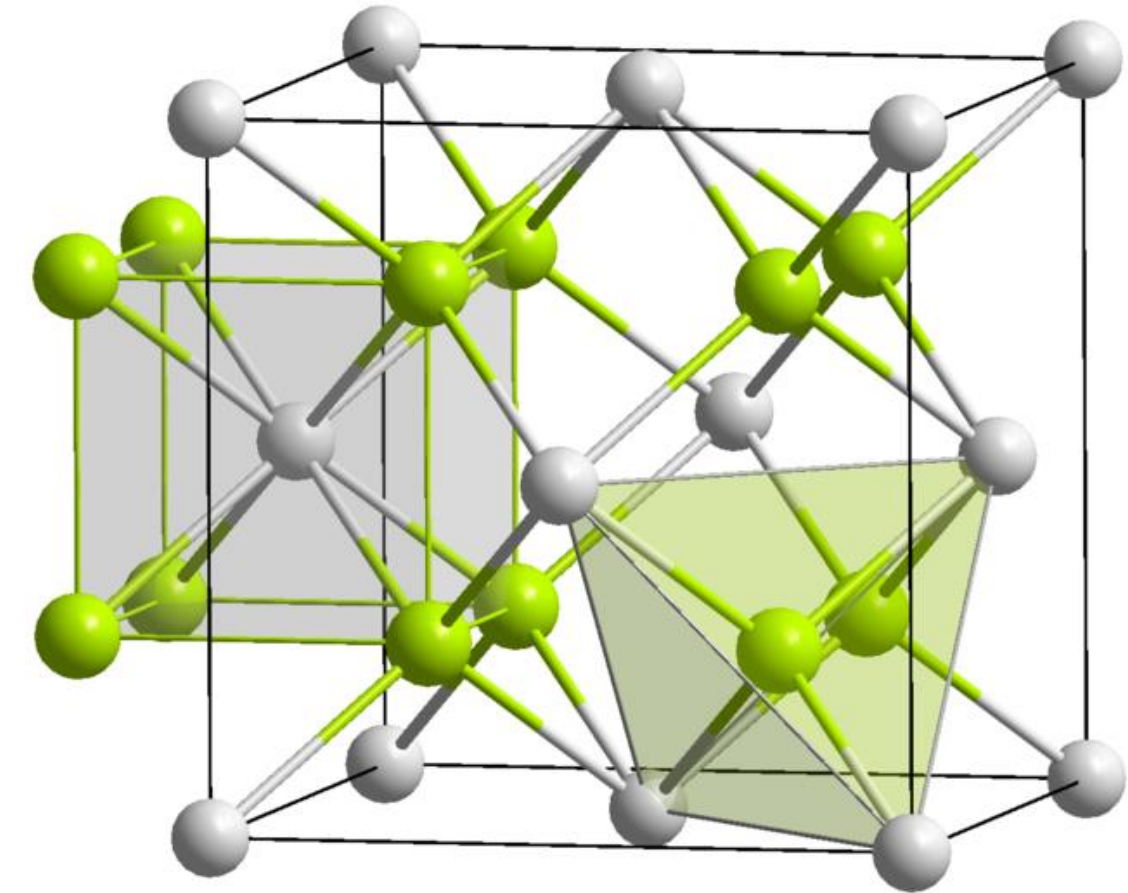
โครงสร้างผลึกเซลล์หน่วย เป็น bcc
มี CN=8

โครงสร้างผลึกสามัญ

โครงสร้างผลึกของสารไอออน



โครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (fluorite structure)



สารประกอบของเฮไลด์ และออกไซด์ซัลไฟด์ของโลหะ
ที่มีสูตรทั่วไป คือ



(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^- เข้าแทรก
ในช่องว่างเตตระฮีดรัลทั้งหมด

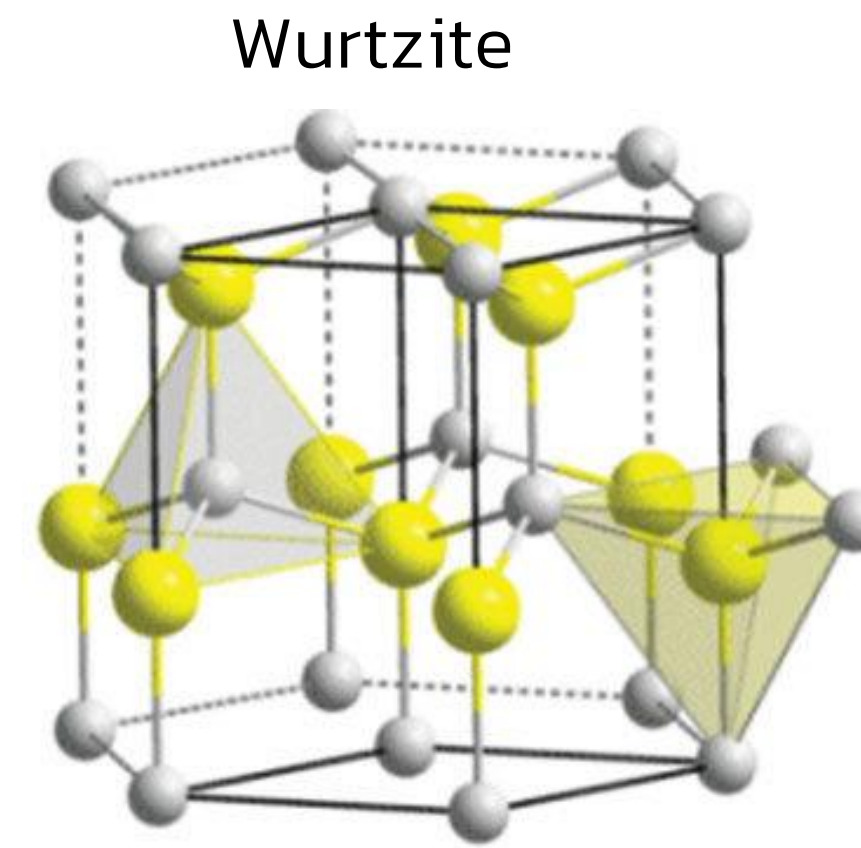
ดังนั้น จึงมี Ca^{2+} อยู่ใกล้ชิด 4 ไอออน และ Ca^{2+} จะมี
 F^- ล้อมอยู่ 8 ไอออน จึงมีเลขโคออร์ดิเนชัน 8:4

โครงสร้างผลึกสามัญ

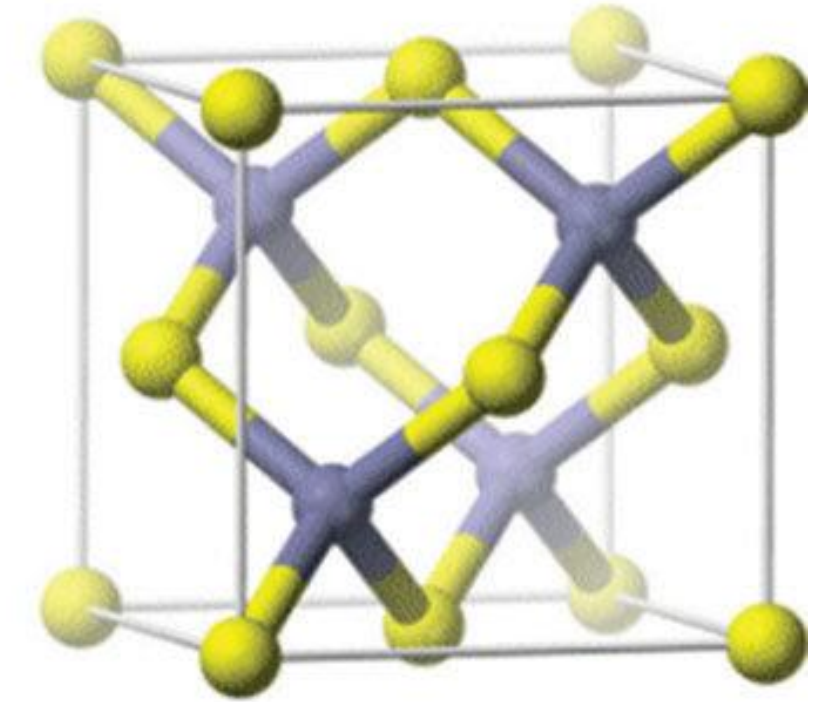
โครงสร้างผลึกของสารไอออน



โครงสร้างแบบซิงค์แบรอนด์และเวอ์ทไซต์
(Zinc blende and Wurtzite structure, ZnS)



hcp



fcc



hcp ของ S^{2-} มี Zn^{2+} แทรก
อยู่ครึ่งหนึ่งของช่องว่าง
เตตระฮีดรัล
มี CN เป็น 4:4

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