ของแข็ง (Solid)

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

1

หัวข้อการบรรยาย

1. ลักษณะทั่วไป
2. ชนิดของของแข็ง
3. ระบบผลึกและแลตทิซบราแวส์ เลขอะโวกาโดรและเซลล์หน่วยของผลึก
4. การจัดเรียงอะตอมแบบชิดที่สุด
5. ช่องว่างในโครงสร้างบรรจุชิดที่สุด
6. โครงสร้างผลึกสามัญ
7. ตำหนิของผลึก
8. แผนผังวัฏภาค

2

ลักษณะทั่วไป

- รูปร่างแน่นอน ไม่ขึ้นกับภาชนะที่บรรจุ
- เมื่อถูกกดอัด ปริมาตรเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย
- การแพร่ช้ามากเมื่อเทียบกับของเหลวและแก๊ส
- ประกอบด้วยอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งที่แน่นอนและชิดกันมาก
- ขยายตัวเมื่ออุณหภูมิเพิ่มและหดตัวเมื่ออุณหภูมิลด (เล็กน้อย)
- มีทั้งชนิดที่นำไฟฟ้าได้และไม่นำไฟฟ้า

3

ชนิดของของแข็ง

แบ่งตามการจัดเรียงตัวของโมเลกุล อะตอม หรือไอออน เป็น 2 ประเภท

1. **ของแข็งผลึก** (Crystalline solid)
2. **ของแข็งอสัณฐาน** (Amorphous solid)

4

ของแข็งผลึก (Crystalline Solid)

- มีอนุภาคที่จัดตัวอย่างเป็นระเบียบ เรียกว่า ผลึก (crystalline)

ลักษณะของผลึก :

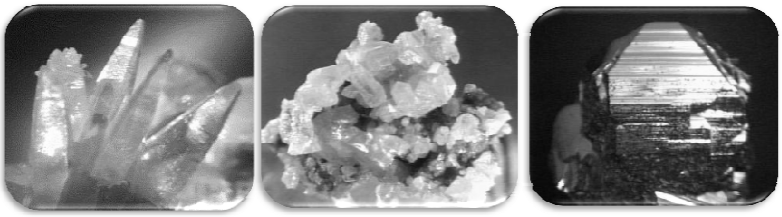
- มีรูปทรงเรขาคณิต
- ผิวหน้าเรียบ
- มุมระหว่างผิวแน่นอน
- มีจุดหลอมเหลวที่เด่นชัด
- มีการนำไฟฟ้าและดัชนีการหักเหแสงแตกต่างกันในทิศทางที่ต่างกัน เรียกว่ามี *สมบัติ anisotropy*

ตัวอย่าง NaCl $C_{12}H_{22}O_{11}$ S_8

5

ตัวอย่างลักษณะของผลึกต่าง ๆ

Celestite Sulfur Pyrite

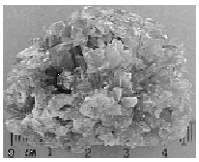


6

ของแข็งผลึก (Crystalline Solid)

- Polymorphism (allotropy) : สารชนิดเดียวกันที่มีรูปร่างผลึกได้หลายแบบ

  - $CaCO_3$ (ที่อุณหภูมิต่ำ) ⇨ Rhombohedral
  - $CaCO_3$ (ที่อุณหภูมิสูง) ⇨ Orthorhombic



Orthorhombic crystals

www.western.cc.ok.us/

Rhombohedral crystals

www.tmm.utexas.edu/

7

ของแข็งผลึก (Crystalline Solid)

- Isomorphism : สารต่างชนิดกันที่มีรูปร่างหรือผลึกรูปแบบเดียวกัน

  - ผลึก NaF, KCl, RbBr, MgO มีรูปร่างคล้ายกับ NaCl
  - ผลึก $SrCl_2$, CdF_2, PbF_2, ZrO_2มีรูปร่างคล้ายกับ CaF_2

8

ของแข็งผลึก (Crystalline Solid)

- Ionic Crystals (ผลึกไอออนิก)
- Covalent Crystals (ผลึกโควาเลนต์)
- Molecular Crystals (ผลึกโมเลกุล)
- Metallic Crystals (ผลึกโลหะ)

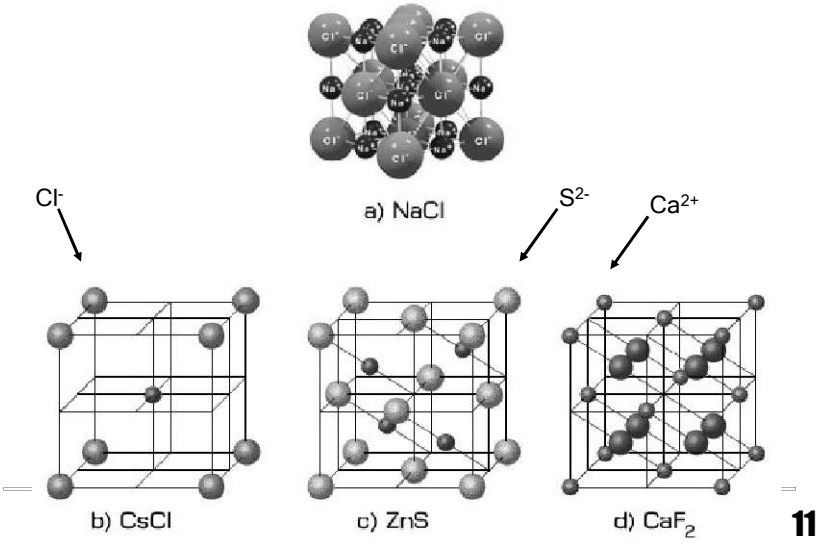
9

ชนิดของของแข็งผลึก

ชนิด	แรงดึงดูด	สมบัติ	ตัวอย่าง
ผลึกไอออนิก	แรงดึงดูดทางไฟฟ้า	แข็ง เปราะ จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและความร้อนไม่ดี	NaCl LiF MgO $CaCO_3$
ผลึกโควาเลนต์	พันธะโควาเลนต์	แข็ง จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและความร้อนไม่ดี	C(เพชร) SiO_2
ผลึกโมเลกุล	ระหว่างขั้วพันธะไฮโดรเจน	นิ่ม จุดหลอมเหลวต่ำ นำไฟฟ้าและความร้อนไม่ดี	Ar CO_2 I_2 S_8 H_2O $C_{11}H_{22}O_{11}$
ผลึกโลหะ	พันธะโลหะ	นิ่ม-แข็ง จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี	Na Mg Fe Cu

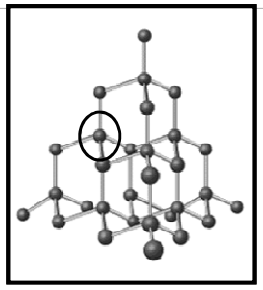
10

ผลึกไอออนิก



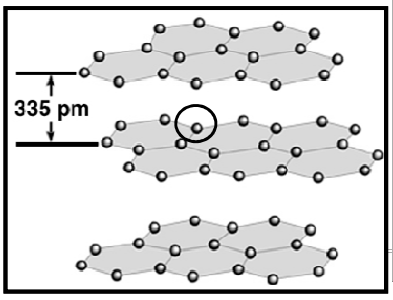
11

ผลึกโควาเลนต์



1. Diamond (**เพชร**)

C สร้างพันธะกับ C อื่นอีก 4 อะตอมในโครงข่าย 3 มิติ (covalent bond) เพชรจึง ความแข็งเป็นพิเศษ มีรูปร่าง แบบ tetrahedral

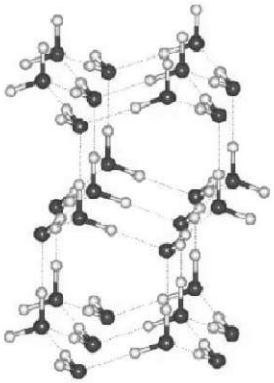


2. Graphite (**แกรไฟต์**)

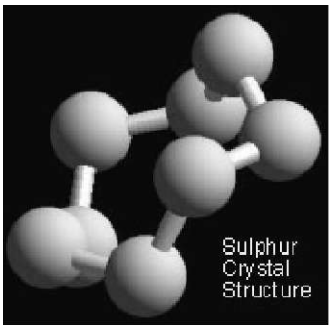
- C สร้างพันธะกับ C อื่นอีก 3 อะตอม ระนาบของอะตอมยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ทำให้ระนาบสไลด์ผ่านกันได้
- มีอิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ จึงนำไฟฟ้าได้
- ใช้ทำผ้าหมึก และใส้ดินสอ

12

ผลึกโมเลกุล



น้ำแข็ง (ice)

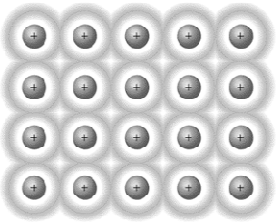


ซัลเฟอร์ (S_8)

13

ผลึกโลหะ

ภาคตัดขวางของ
โครงสร้างผลึกโลหะ



- อาจถือว่าผลึกโลหะประกอบด้วยเอออนบวกของเลหะเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบอยู่ในทะเลเวเลนซ์อิเล็กตรอนซึ่งอยู่ไม่ประจำที่
- **ลักษณะเด่นของผลึกโลหะ**
  - มีอิเล็กตรอนที่อยู่ไม่ประจำที่ (delocalized electrons) ทำให้นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี
  - อิเล็กตรอนเหล่านี้ดึงดูดไอออนบวกแข็งแรงมาก ทำให้โลหะมีความแข็งแรงมาก

14

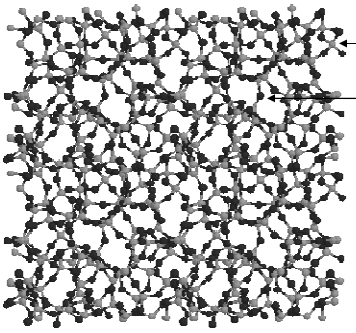
ของแข็งอสัณฐาน (Amorphous solid)

- อนุภาคเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ
- ไม่มีรูปทรงเรขาคณิต
- จุดหลอมเหลวไม่เด่นชัด
- ของแข็งอสัณฐาน มีการนำไฟฟ้าและดัชนีการหักเหแสงเหมือนกันทุกทิศทาง เรียกว่ามี *สมบัติ isotropy*

ตัวอย่าง แก้ว พลาสติก ขี้ผึ้ง

15

ของแข็งอสัณฐาน (Amorphous solid)



โครงสร้างอสัณฐานของ SiO_2

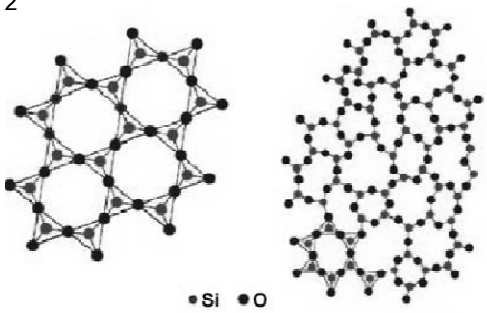
- Si (gold shpere) 4 bonds
- O (red sphere) 2 bonds

www.research.ibm.com/ amorphous/

16

SiO_2

SiO_2 สามารถเป็นได้ทั้งผลึกและแก้ว



1) **ผลึกควอตซ์** (crystalline quartz)	2) **แก้วควอตซ์** (glass quartz)
• **อนุภาคเรียงตัวเป็นระเบียบ**	• **อนุภาคเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ**
• **มีหน่วยเซลล์**	• **ไม่มีหน่วยเซลล์**
• **เป็นผลึก**	• **ไม่เป็นผลึก**

17

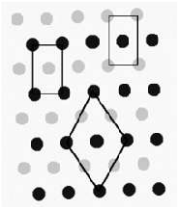
ระบบผลึกและแลตทิซบราแวส์

- หน่วยที่เล็กที่สุดที่ใช้บอกรูปร่างของผลึกและเกิดซ้ำๆ กัน

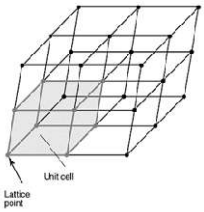
  ⇨ เรียกว่า**หน่วยเซลล์** (Unit cell)

- หน่วยเซลล์หลายๆ หน่วยมาเรียงต่อกันซ้ำๆ ในระบบ 3 มิติ

  ⇨ เรียกว่า **แลตทิซหรือโครงผลึก** (lattice) หรือ**แลตทิซ**คืออนุภาคในผลึกมีการเรียงตัวแบบซ้ำกัน ซึ่งแต่ละจุดแลตติซ จะมีสิ่งแวดล้อมเหมือนกับจุดอื่นๆในทุกทิศทาง นำไปสู่การอธิบายโครงสร้างผลึกได้



หน่วยเซลล์ (Unit cell)



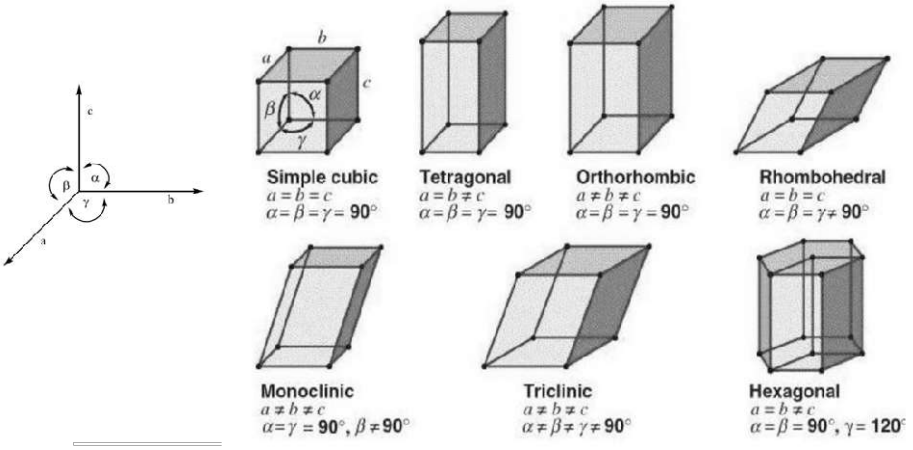
จุด lattice **และ เซลล์หน่วย**

18

การเลือกเซลล์หน่วย ควรเลือกให้มีสมมาตรสูงสุด

ระบบโครงผลึก (Bravais Lattices)

- พิจารณาหน่วยเซลล์ โดยเปรียบเทียบ ความยาวด้าน และ มุมกับแกนคริสตัลโลกราฟิก ระบบโครงผลึกแลตทิซจะถูกแบ่งเป็น 7 ระบบ

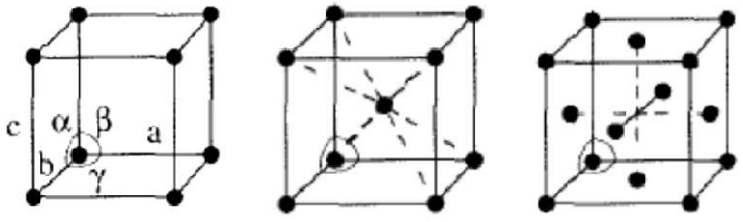


19

การเรียงตัวของอะตอมในผลึก (packing in crystals)

พิจารณาระบบผลึกลูกบาศก์ (cubic) สามารถมีผลึกได้ 3 แบบ

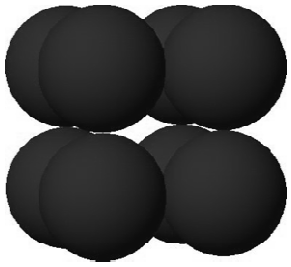
- Simple Cubic (sc)
- Body-centered Cubic (bcc)
- Face-centered Cubic (fcc)

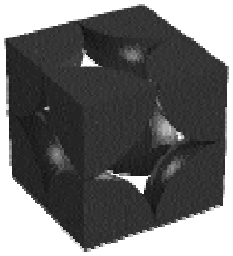


sc bcc fcc

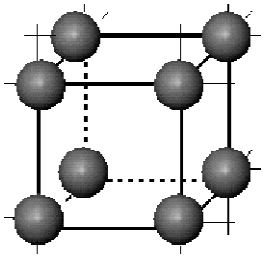
20

Simple cubic (sc)





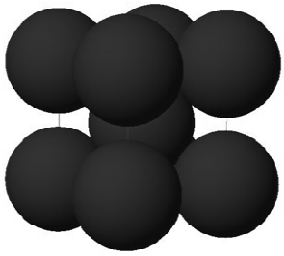
www.kings.edu/~chemlab/ vrml/scubic.html



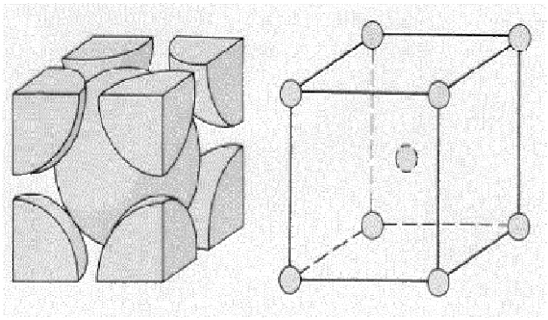
www.seas.upenn.edu/.../ metallicsolids.html

21

Body-centered cubic (bcc)



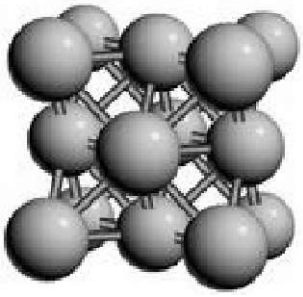
•www.seas.upenn.edu/.../ metallicsolids.html



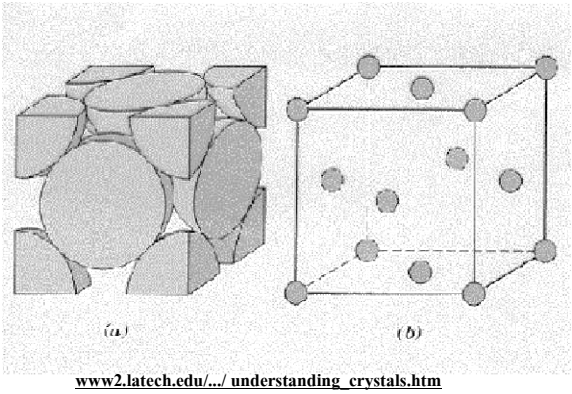
www2.latech.edu/.../ understanding_crystals.htm

22

Face-centered cubic (fcc)



cst-www.nrl.navy.mil/ lattice/

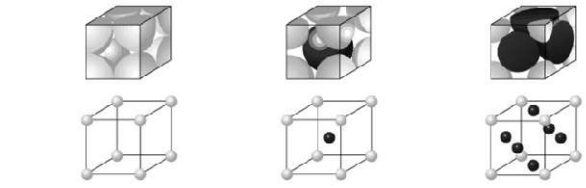


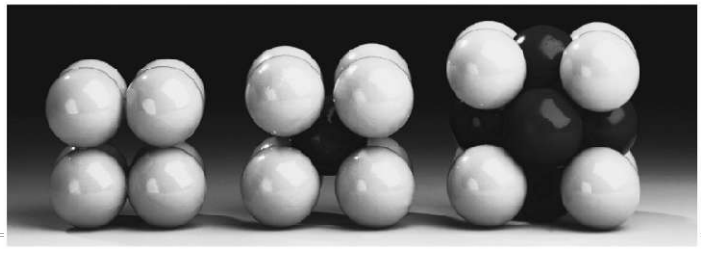
www2.latech.edu/.../ understanding_crystals.htm

23

ระบบผลึกทั้ง 3 ชนิด

Simple cubic (sc) Body-centered cubic (bcc) Face-centered cubic (fcc)

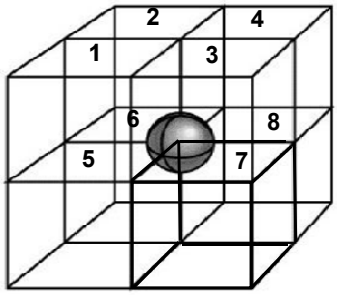




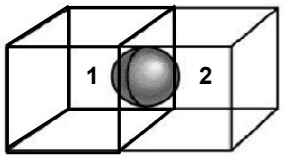
24

การนับจำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์

อนุภาคที่อยู่ตามมุมหรือผิวของหน่วยเซลล์



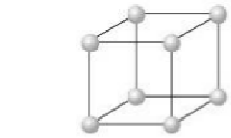
Shared by **8**
unit cells



Shared by **2**
unit cells

25

การนับจำนวนอะตอมหรือไอออนของสารประกอบ

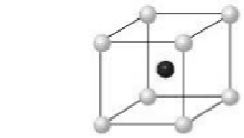


Atoms/unit cell = $\frac{1}{8} \times 8 = 1$

Simple cubic (sc)

1 atom/unit cell

(8 x 1/8 = 1)

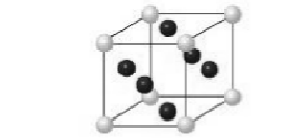


Atoms/unit cell = $(\frac{1}{8} \times 8) + 1 = 2$

Body-centered cubic (bcc)

2 atoms/unit cell

(8 x 1/8 + 1 = 2)



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

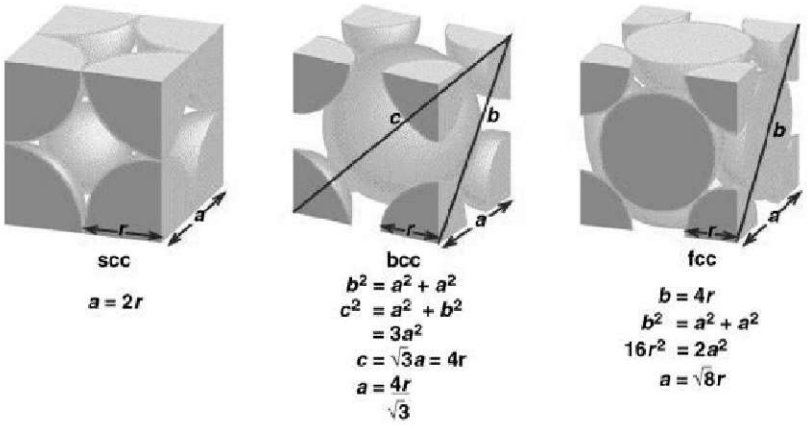
Face-centered cubic (fcc)

4 atoms/unit cell

(8 x 1/8 + 6 x 1/2 = 4)

26

ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอมและความยาวตามขอบของผลึก



scc

$a = 2r$

bcc

$b^2 = a^2 + a^2$

$c^2 = a^2 + b^2$

$= 3a^2$

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

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

fcc

$b = 4r$

$b^2 = a^2 + a^2$

$16r^2 = 2a^2$

$a = \sqrt{8}r$

27

คำถาม

1. ของแข็งมีรูปร่างแน่นอนเพราะอะไร
2. ของแข็งแบ่งเป็นกี่ชนิด อะไรบ้าง
3. Polymorphism และ isomorphism ต่างกันอย่างไร
4. ยกตัวอย่างผลึก และอสัณฐาน ในชีวิตประจำวัน
5. ความแตกต่างของ unit cell ต่างชนิด
6. ผลึก cubic มีลักษณะอย่างไร

28

การคำนวณ

1. อะตอมของอะลูมิเนียมมีรัศมีเท่ากับ 125 pm ถ้าอะลูมิเนียมตกผลึกในรูป fcc จงหาความยาวตามขอบ (a) ของผลึกนี้

<u>วิธีทำ</u> fcc $(4r)^2 = a^2 + a^2$

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

$a = 8^{1/2} r$

$= 8^{1/2} \times 125$ pm

$= 353.6$ pm

29

การคำนวณ

2. โลหะทังสเตนมีความหนาแน่นเท่ากับ 19.35 g/cm^3 และมีน้ำหนักอะตอม 183.85 g/mol ถ้าโลหะนี้มีหน่วยเซลล์แบบ bcc จงหาความยาวขอบเซลล์ของหน่วยเซลล์นี้

<u>วิธีทำ</u> bcc มีจำนวนอะตอมทังสเตน 2 อะตอม

โลหะทังสเตน 6.02×10^{23} อะตอม หนัก = 183.85 g

ถ้า โลหะทังสเตน 2 อะตอม = $\frac{183.85 \text{ g} \times 2 \text{ อะตอม}}{6.02 \times 10^{23} \text{ อะตอม}}$

$= 6.106 \times 10^{-22}$ g

30

การคำนวณ

ความหนาแน่น = มวล/ปริมาตร

ปริมาตร(V) = มวล/ ความหนาแน่น = a^3

$\Rightarrow a = V^{1/3}$

$= (\text{มวล/ ความหนาแน่น})^{1/3}$

แทนค่า $= \left(\frac{6.106 \times 10^{-22}\ g}{19.35\ g/cm^3} \right)^{1/3}$

$a = 0.316\ nm$

31

การคำนวณเลขอาโวกาโดรและเซลล์หน่วยของผลึก

3. แคลเซียมมีหน่วยเซลล์เป็นแบบ fcc และมีความยาวขอบเซลล์ เท่ากับ 0.556 nm มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.54 g/cm^3 น้ำหนักอะตอม 40.08 จงหาเลขอาโวกาโดร

32

การคำนวณเลขอาโวกาโดรและเซลล์หน่วยของผลึก

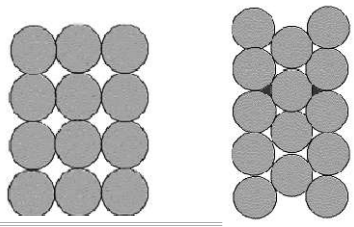
4. โลหะนิเกิลตกผลึกแบบ fcc ถ้ารัศมีของนิเกิลไอออนเท่ากับ 0.124 nm จงคำนวณหาความหนาแน่นของโลหะนิเกิล

33

การจัดเรียงอนุภาคในผลึกแบบชิดที่สุด
(Closest-packed pattern)

- ✧ โลหะบริสุทธิ์ทุกอะตอมมีขนาดเท่ากัน
- ✧ จัดเรียงทรงกลมให้สัมผัสกันมากที่สุด

จงเปรียบเทียบการจัดเรียงอนุภาคของรูปต่อไปนี้
รูปใดจัดเรียงอะตอมแบบชิดที่สุด



34

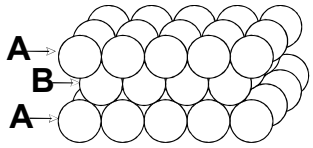
การจัดเรียงอนุภาคในผลึกแบบชิดที่สุด

- อนุภาคที่มีการจัดเรียงตัวในลักษณะนี้จะเรียงสัมผัสกันมากที่สุด มีความหนาแน่นมากที่สุด

1. *โครงสร้างการบรรจุแบบชิดที่สุด*รูปเฮกซะโกนอล

(hexagonal closest-packed structure, hcp)

มีการบรรจุแบบ : ABABABAB…….



35

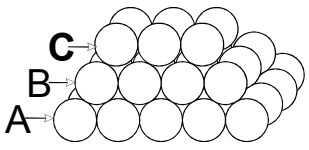
การจัดเรียงอนุภาคในผลึกแบบชิดที่สุด

2. *โครงสร้างการบรรจุแบบชิดที่สุดรูปลูกบาศก์*

(cubic closest-packed structure, ccp หรือ

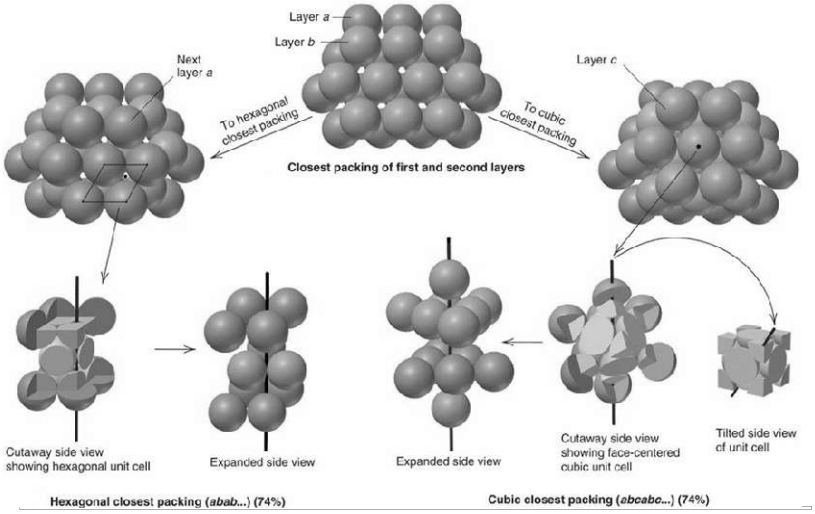
Face-centred cubic, fcc)

การบรรจุแบบ : ABCABCABCABC…….

โครงสร้างแบบ fcc 

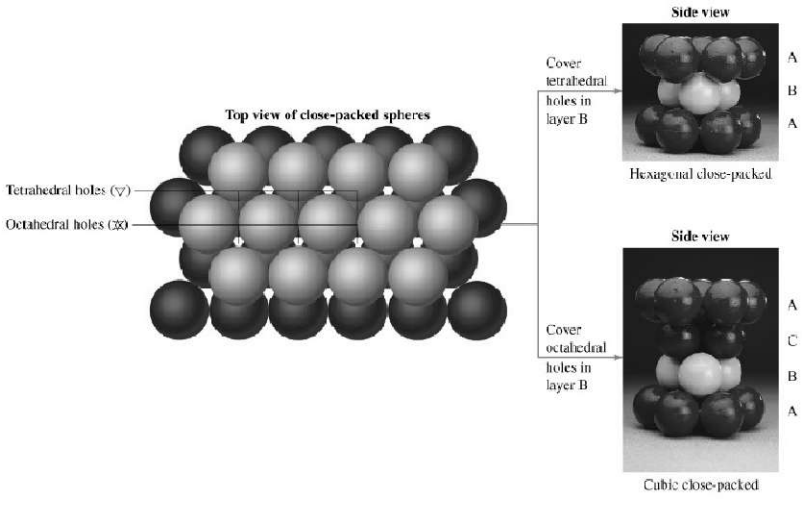
36

การจัดเรียงอนุภาคในผลึกแบบชิดที่สุด



37

การจัดเรียงอนุภาคในผลึกแบบชิดที่สุด

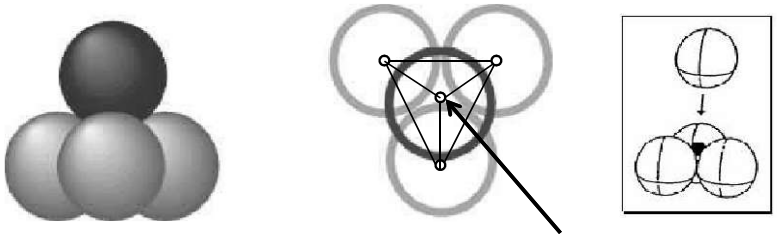


38

ช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด

- การจัดเรียงตัวของอนุภาคชนิดหนึ่งในผลึก ทำให้เกิดช่องว่างขึ้น และช่องว่างนั้น อาจมีอนุภาคอีกชนิด แทรกอยู่ได้
- ในกรณีสารประกอบไอออนิก อาจมองว่า การจัดเรียงตัวของไอออนลบ ทำให้เกิดช่องว่าง และมีไอออนบวกแทรกตามช่องว่างเหล่านั้น

1. **ช่องเตตระฮีดรัล** (Tetrahedral hole)

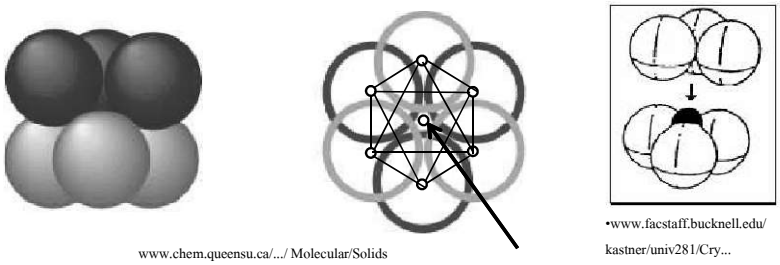


Td hold

39

ช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด

2. **ช่องออกตะฮีดรัล** (Octahedral hole)



www.chem.queensu.ca/.../ Molecular/Solids

•www.facstaff.bucknell.edu/ kastner/univ281/Cry...

Oh hold

40

ช่องว่างในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด

ในโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุด

จำนวนช่องเตตระฮีดรัล = สองเท่าของจำนวนทรงกลม

จำนวนช่องออกตะฮีดรัล = จำนวนทรงกลม

↳A ทำให้เกิดโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดและ

ช่องเตตระฮีดรัลทุกช่องบรรจุด้วย X สูตรโมเลกุลคือ AX_2

↳A ทำให้เกิดโครงสร้างการบรรจุชิดที่สุดและ

ช่องออกตะฮีดรัลทุกช่องบรรจุด้วย X สูตรโมเลกุลคือ AX

41

โครงสร้างผลึกสามัญ

1. **โครงสร้างโซเดียมคลอไรด์** (rock - salt structure)

- **โครงสร้างผลึกสามัญ** NaCl **มีแลตทิซแบบ** fcc

⇨ **มีแอนไอออน** (Cl^-) **เป็นโครง แคตไอออน** (Na^+) **อยู่ตามช่อง** octahedral **เต็ม**

- **มีสูตรเป็น** AX (NaCl)

- coordination number = 6 : 6 (จำนวนไอออนที่มีประจุตรงข้ามซึ่งล้อมรอบไอออนที่พิจารณาอยู่)

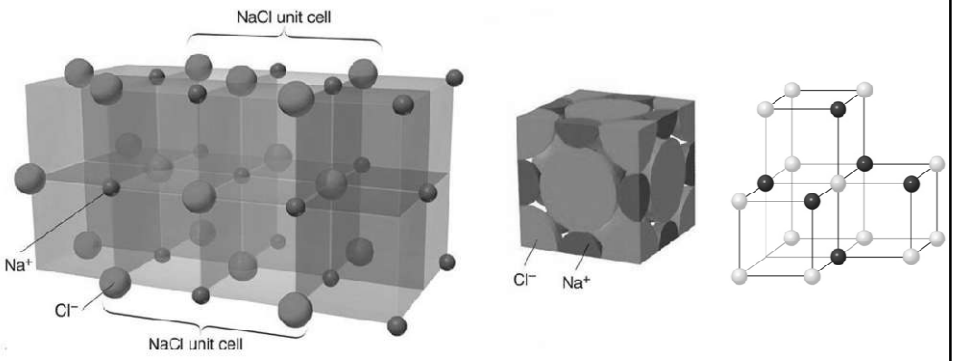
- **ตัวอย่างสารประกอบอัลคาไลเฮไลด์ เช่น** KCl , KBr, LiI

- **สารประกอบออกไซด์ และซัลไฟด์ของ** MgO, CaO, CaS

- **สารประกอบอื่น ๆ เช่น** AgCl, NH_4I, MnS, NiO, PbS

42

โครงสร้าง NaCl (rocksalt structure)



43

การคำนวณ จำนวนอะตอม NaCl

คำนวณ Na^+ และ Cl^- ในโครงสร้างของ NaCl 1 หน่วยเซลล์

- Na^+ = 1+(12*1/4) = 4 อะตอม
- Cl^- = (6*1/2)+(8*1/8) = 4 อะตอม

⇨จะมี 4 อะตอม NaCl ใน 1 หน่วยเซลล์

44

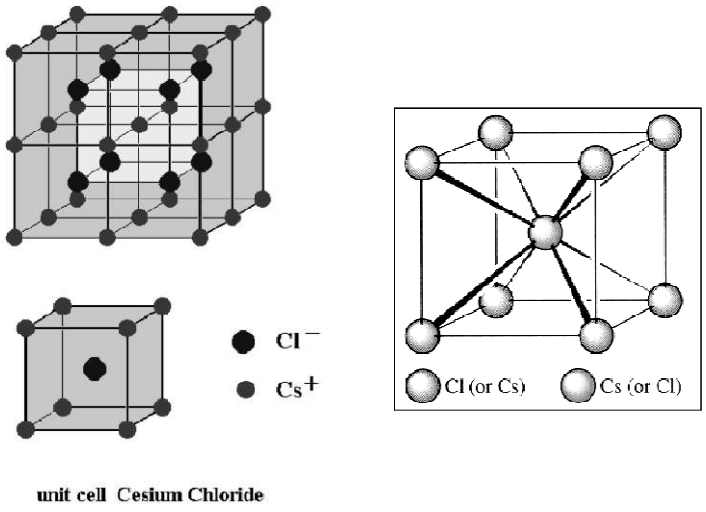
โครงสร้างผลึกสามัญ

2. โครงสร้าง Cesium chloride structure (CsCl)

- CsCl มีขนาดของ Cs^+ และ Cl^- ไม่แตกต่างกันมาก หน่วยเซลล์เป็นแบบ bcc
- มีสูตรเป็น AX (CsCl)
- Coordination Number = 8 : 8
- สารประกอบ เช่น CsBr, RbCl, RbBr, NH_4Cl, NH_4Br

45

โครงสร้าง CsCl



unit cell Cesium Chloride

46

การคำนวณ จำนวนอะตอม CsCl

คำนวณ Cs^+ และ Cl^- ในโครงสร้างของ CsCl

1 หน่วยเซลล์

- Cs^+ = 1 อะตอม
- Cl^- = (8*1/8) = 1 อะตอม

⇨จะมี 1 อะตอม CsCl ใน 1 หน่วยเซลล์

47

โครงสร้างผลึกสามัญ

3. โครงสร้าง Fluorite structure

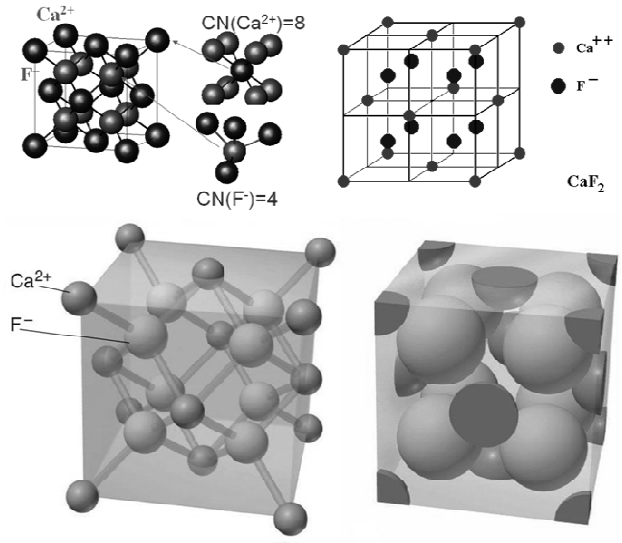
- โครงสร้างผลึกสามัญ: fluorite มีแลตทิชแบบ fcc (ccp)

⇨มีแคตไอออน (Ca^{2+}) เป็นโครง แอนไอออน (F^-) บรรจุอยู่ในช่อง tetrahedral ทั้ง 8 แห่งรอบ Ca^2

- สูตร AX_2 (CaF_2)
- coordination number = 8 : 4 (Ca^{2+}สัมผัส F^- 8 ไอออน, F^- สัมผัส Ca^{2+} เพียง 4 ไอออน)
- ตัวอย่างสารอื่นๆ เช่น BaF_2 , $BaCl_2$, CdF_2, PbF_2
- โครงสร้างเหมือน ZnS (blended)

48

โครงสร้าง CaF_2



49

- $4CaF_2$/unit cell → Ca^{2+} = (8*1/8)+(6*1/2) = 4 อะตอม, F^- = 8 อะตอม

ขีดจำกัดอัตราส่วนรัศมีของโครงสร้าง

☐ ค่าอัตราส่วนรัศมีของไอออน และเลขโคออร์ดิเนชัน สามารถใช้ทำนายโครงสร้างผลึกได้

เลขโคออร์ดิเนชัน	โครงสร้าง	r^+ / r^-
2	linear	$\leq$ 0.154
3	triangular	0.154 – 0.255
6	NaCl	0.414 – 0.732
8	CsCl	> 0.732

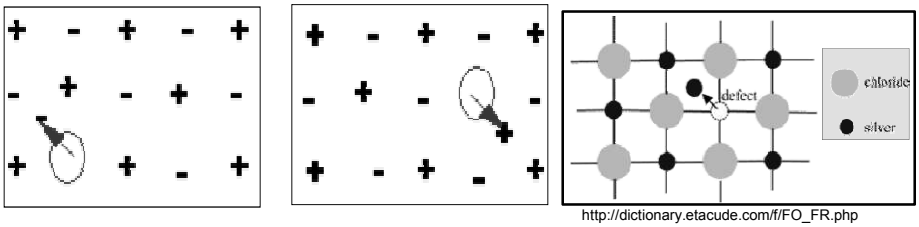
50

ตำหนิของแลตทิซ

Point Defect (แบบจุด)

1. Frenkel defect

ไอออนเลื่อนไปอยู่ในช่องว่าง เกิดกับสารประกอบที่มีไอออนลบขนาดใหญ่ แต่ไอออนบวกขนาดเล็ก เช่น AgCl, AgBr หรือมีโครงสร้างแบบบรรจุไม่ชิด เช่น โครงสร้างฟลูออไรด์



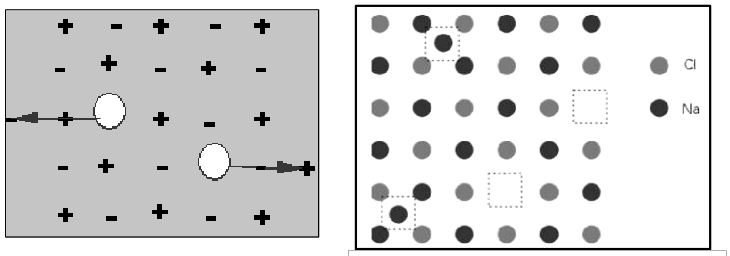
http://dictionary.etacude.com/f/FO_FR.php

51

ตำหนิของแลตทิซ

2. Schottky defect

ไอออนบวกและไอออนลบหายไป เกิดที่ว่างเป็นคู่ เกิดกับโครงผลึกแบบที่ cation อยู่ตามช่องว่างของ anion โดยส่วนใหญ่พบในผลึก alkaline halide เช่น NaCl



https://en.wikipedia.org/wiki/Frenkel_defect

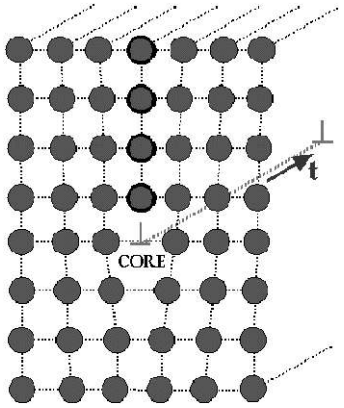
52

ตำหนิของแลตทิซ

Line Defect (แบบเส้นหรือแนวแลตทิซ)

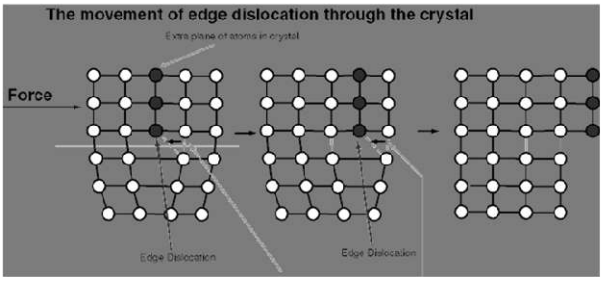
1. Edge dislocation

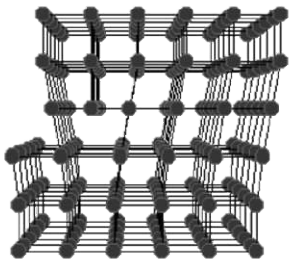
ความยาวของแต่ละชั้นของผลึกไม่เท่ากัน โดยที่ความยาวของชั้นหนึ่งสั้นกว่าอีกชั้นหนึ่ง ทำให้เกิดการผลึกเบี้ยวภายในผลึก



53

Edge dislocation





ความยาวแต่ละชั้นไม่เท่ากันทำให้ผลึกเบี้ยว

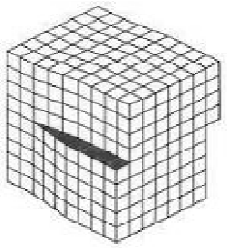
jamaica.u.arizona.edu/.../ disclocation.html

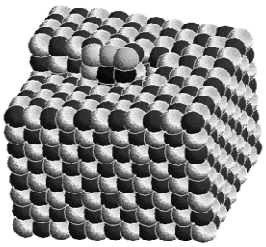
54

ตำหนิของแลตทิซ

2. Screw dislocation

แนวระนาบของอะตอมไม่อยู่ในแนวเดียวกัน





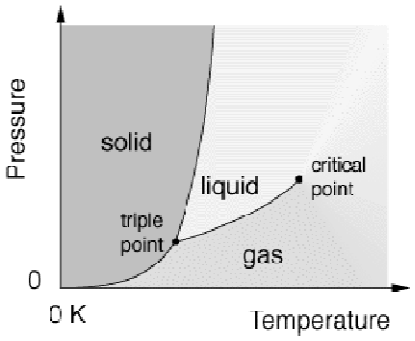
www.semiconfareast.com/ crystaldefects.htm www.hpcc.ecs.soton.ac.uk/. ../materials/MgO.html

55

แผนผังวัฏภาค (Phase diagram)

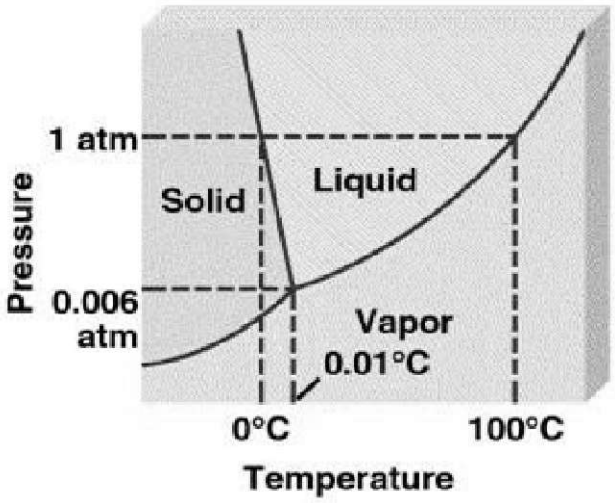
แผนผังที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสถานะของสารที่ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ

จุดร่วมสาม (Tripple point)
จุดสมดุลของทั้งสามสถานะ
จุดวิกฤติ (Critical point)
จุดสิ้นสุดของเส้นสมดุลระหว่างของเหลวและแก๊ส



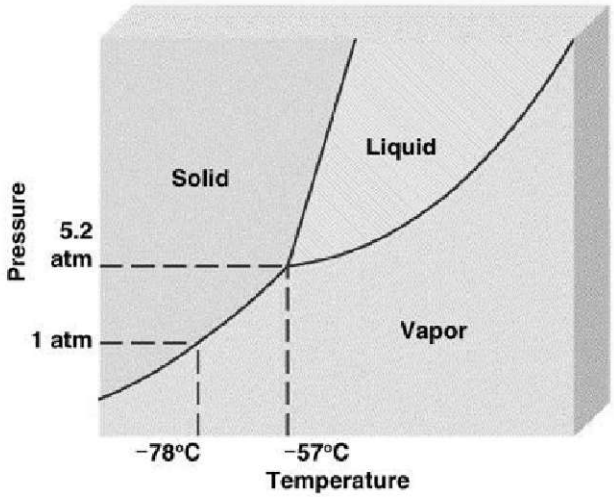
56

Phase diagram of water



57

Phase diagram of carbon dioxide



58

ข้อสังเกต

เส้นแบ่งวัฏภาคของแข็ง-ของเหลว (solid-liquid line) ของน้ำเอนไปทางซ้าย แต่ของสารอื่นส่วนใหญ่เอนไปทางขวา แสดงว่า เมื่อความดันเพิ่ม อุณหภูมิที่น้ำแข็งอยู่ในสภาวะสมดุลกับน้ำลดลง คือ จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งลดลง เพราะน้ำแข็งมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ ซึ่งเป็นสมบัติของน้ำที่แปลกกว่าสารอื่น (สารอื่นของแข็งมีความหนาแน่นมากกว่าของเหลว)

59