

General Chemistry I

단원	Ch 21. Structure and Bonding in Solids
학습 주제	Unit cell and its physical properties

1 Cohesion in Solids

1. ionic solids

구분	ZnS형 구조	NaCl형 구조	CsCl형 구조	CaF ₂ 형 구조
관용명	<u>섬아연광</u> 구조	<u>염화 소듐</u> 구조	<u>염화 세슘</u> 구조	<u>형석</u> 구조
배위	4 : 4배위	6 : 6 배위	8 : 8 배위	8 : 4 배위
극한 반지름비(γ)	$0.225 \leq \gamma \leq 0.414$	$0.414 \leq \gamma \leq 0.732$	$\gamma \geq 0.732$	$\gamma \approx 0.8$
주격자	면심 입방	면심 입방	단순 입방	단순 입방
보조 격자	면심 입방	면심 입방	단순 입방	단순 입방
채워지는 틈새 자리	<u>사면체 틈새 자리의 절반 (같은 방향)</u>	팔면체 틈새 자리	육면체 틈새 자리	사면체 틈새 자리
그림				

2. Metallic Solids

① Drude model

- ㉠ 고체는 양으로 대전된 금속 이온의 고정된 배열로 간주하고, 각 금속 이온들은 결정 격자의 한 자리에 편재되어 있다. 이 고정된 이온들은 고체의 각 원자에 의해 제공되는 이동성 전자의 바다들에 의해 둘러싸여 있으며, 일련의 전자의 밀도는 양으로 대전된 이온의 수와 같으므로 금속은 전기적으로 중성이다.
- ㉢ 양자역학적 해석 : 많은 원자에 의해 atomic orbital은 다양한 위상을 만들며 splitting된다. 금속의 경우 일련의 결정 구조를 이루면서 준위가 overlap되어 매우 촘촘한 간격의 띠(에너지띠 : band)를 만들며, 이러한 전자는 모두 비편재화되어 있어 전자의 바다를 이룬다. (MOT를 통한 설명)

② Defects and Amorphous Solids

1. 모든 고체는 결함을 가진다.

① 결함의 원인

- **내성 결함(intrinsic defect)** : **순수한 물질**에게서 나타나는 결함
- **외성 결함(extrinsic defect)** : **불순물**로 인해 나타나는 결함

② 결함의 위치

- **점결함(point defect)** : **단일 자리**에서 일어나는 결함
- **확장된 결함(extended defect)** : 0차원(점)이 아닌 **n차원의 규모**로 나타나는 결함

2. 내성 점결함

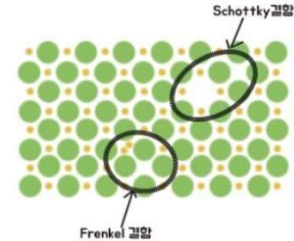
① **Schottky defect** : 원자나 이온이 **정상 자리에서 없어지는 것**

- 낮은 농도에서 NaCl과 같이 순수한 고체에서 나타난다.

② **Frenkel defect** : 원자나 이온이 **틈새 자리(구멍)로 이동한 점결함**

- 섬유아연광/섬아연광 구조(배위수가 8:4/4:8)에서 많이 나타난다.

∴ 배위수가 낮고, 열린 구조가 틈새 원자를 수용할 수 있는 자리를 갖기 때문



3. 외성 점결함

① **혼입물** : 구조에 원래 있던 원소의 0.1~5%로 작은 수준으로 치환하는 것

② **색중심** : 복사선을 쏘이거나 화학적 처리에 의해 노출된 고체의 IR, 가시광선, UV 흡수 특성이 변형된 결함을 이르는 총칭

- **F중심** : **할로젠화 이온 빈자리에서 전자로 구성된 색중심**

생성) x-ray에 노출시켜 전자를 음이온 빈자리로 이온화시킨다.

전자 주위 이온의 편재화된 환경에서 전자의 들뜸으로 발생된다.

4. 비화학양론적 화합물

① 정의 : 다양한 조성을 보이거나 구조의 형태가 같은 물질 ex) 일산화 철

② Vegard 규칙 : **치환형 고용체(Substitutional Solid Solution)**는 존재하는 용매 원자(Solvent atom)와 치환용 불순원자(Dopant)의 성분비에 의해 선형적으로 격자상수와 결정구조(즉, 원자분포), 밴드 갭이 결정된다. 이를 이성분계(binary system)에 적용하여 수식으로 나타내면 아래와 같은데, 이를 **베가드 법칙 (Vegard's Law)**라고 한다.

Vegard's Law - Lattice Parameter (for Binary System)

Substitutional Solid Solution $A_{(1-x)}B_x$ 에 대해서 (물분율 : $A = 1 - x$, $B = x$)

(A원자가 용매, B원자가 불순원자(Dopant)라고 가정한다.)

$$a_{A_{(1-x)}B_x} = \underbrace{(1-x)}_{\text{원자 A의 물분율}} a_A + \underbrace{x}_{\text{원자 B의 물분율}} a_B$$

AB 치환형 고용체의 격자상수 순수 A원자 결정체가 갖는 격자상수 순수 B원자 결정체가 갖는 격자상수

③ Lattice Energies of Crystals

1. 분자성 결정의 격자 에너지

분자성 고체의 격자 에너지는 간단한 Lennard-Jones potential을 사용하여 추측할 수 있다.

$$V_{LJ}(R) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right)$$

1 atm에서 총 퍼텐셜 에너지를 구하기 위해 모든 쌍의 원자와 분자를 더한다.

$$V_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} V_{LJ}(R_{ij})$$

$\rho_{ij} = R_{ij}/R_0$ 로 정의하고, 대입하여 정리하자.

$$V_{tot} = \frac{N_A}{2} (4\epsilon) \left(\sum_j \left(\frac{\sigma}{\rho_{ij} R_0} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{\rho_{ij} R_0} \right)^6 \right) = 2\epsilon N_A \left(\left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^{12} \sum_j (\rho_{ij})^{-12} - \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 \sum_j (\rho_{ij})^{-6} \right)$$

R_0 에 대해 앞의 식을 미분하여 그 도함수가 0이 되도록 정해 극값을 구하자. 정리하면

$$R_0 = 1.09\sigma$$

대입하여 구하면 $V_{tot} = -8.61\epsilon N_A$

원자와 분자가 완전히 분리될 때 해당하는 퍼텐셜 에너지는 0이다. 격자 에너지는 이 두 값의 차이이며 양의 수치이다.

$$Lattice\ energy = -V_{tot} = 8.61\epsilon N_A$$

2. 이온성 결정의 격자 에너지 - Madelung Constant

[Problem 21.6] Madelung Constant을 구하는 과정을 쓰시오.

[Problem 21.7] 일직선 배열에 전하가 동일한 양이온과 음이온이 연속적으로 반복되고 있다. 일련의 선형 격자의 마델룽 상수를 구하시오.

3. Born-Haber cycle

[Problem 21.8] 물음에 답하시오.

(1) 다음은 Na와 Cl에 대한 열역학적 자료이다. 빈칸을 채우시오.

원소 또는 화합물	열역학 에너지	열역학적 변화 (물질의 상태도 정확히 표시할 것)	값 (kJ/mol)
Na	1차 이온화에너지		496
	2차 이온화에너지		4562
	승화열		108
Cl	전자친화도	$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-\text{(g)}$	-349
	해리에너지	$\text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Cl(g)}$	240
NaCl(s)	생성엔탈피		-411

(2) 빈칸을 채우고, NaCl의 격자 에너지를 구하시오.

