General Chemistry Ⅰ

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

1 Crystal Symmetry and the Unit Cell

1. 격자와 단위 세포

① 격자(lattice) : 격자점들이 공간 상에서 무한히 배열

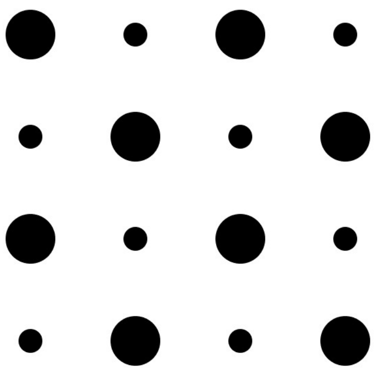
→ 점들은 같은 배향과 환경을 갖는다.

② 단위 세포(unit cell) : 일련의 입체 도형을 반복하며 격자를 얻는다.

- unit cell은 (　　　　　　　)의 모양을 이룬다.
- 전체 결정 구조는 unit cell을 (　　　　　　　)하여 만들어진다.
- unit cell은 크기가 가장 작은 것이 선호된다.

< unit cell 결정하기>

○ unit cell은 가장 작으며, 병진 이동으로 전체 결정 구조가 나타나야 함.

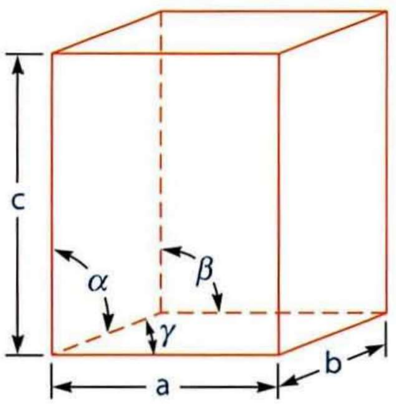


2. 결정계

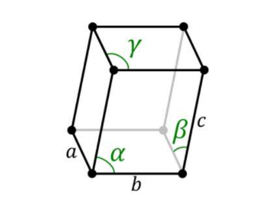
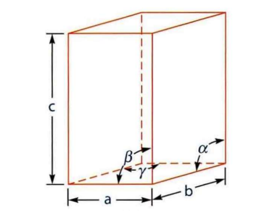
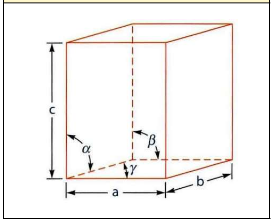
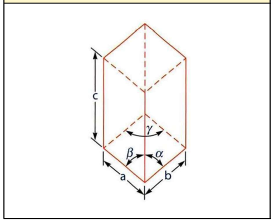
① 격자 파라미터의 관계, 대칭성에 의해 결정

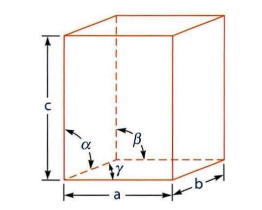
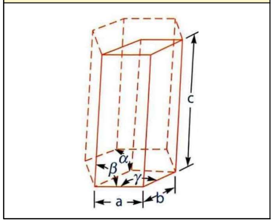
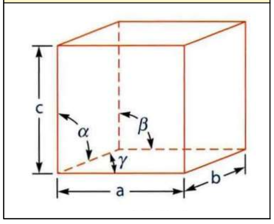
② 격자 파라미터(= 세포 상수)

- a, b, c : 길이를 표기
- α, β, γ : 각도를 표기



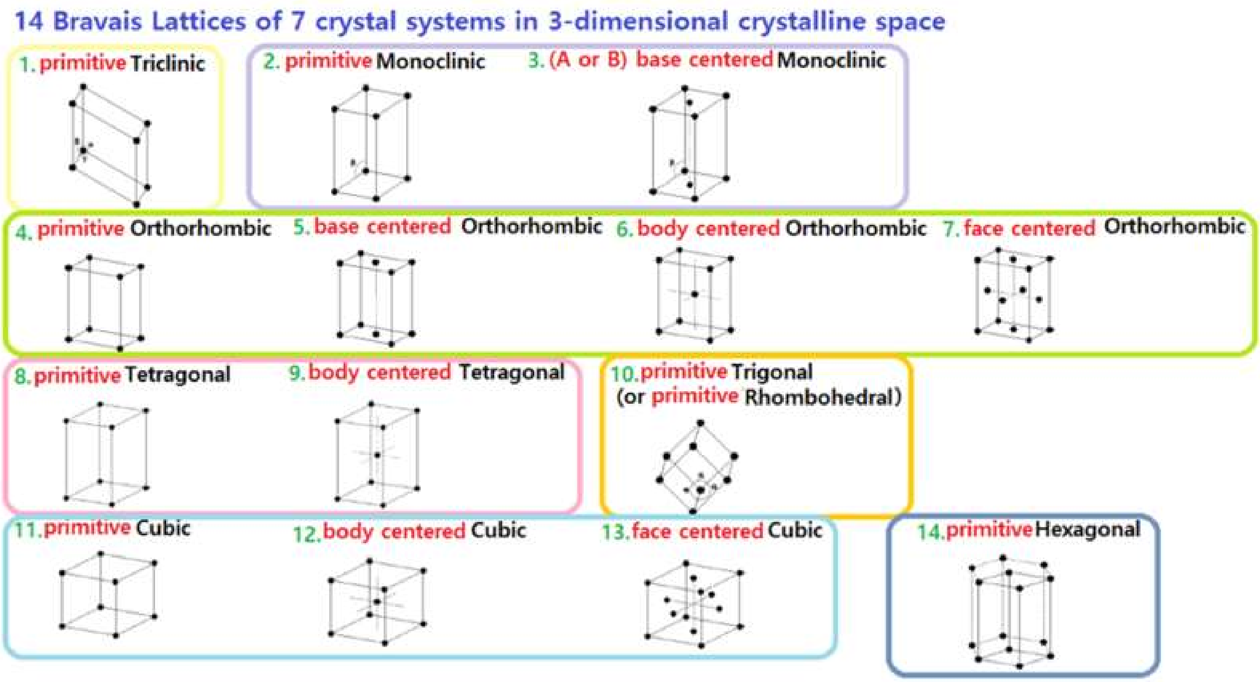
③ 결정계의 종류

삼사정계	단사정계	사방정계	삼방정계
			

정방정계	육방정계	입방정계
		

* 7결정계의 parameter를 모두 작성하고, 구조를 추론하시오.

④ 7결정계 안에서 겹치지 않는 구조들을 세분화 ▷ 총 14개의 격자



- P(primitive)
- I(body-centered : Innenzentriet(in German))
- F(face-centred)
- C(centuring) : A, B, C centering

[Example 21.1] 격자의 부피를 구하는 방법은? 아보가드로 수를 유도하는 방법은?

2 Crystal Structure

※ 원자 충진율(APF)

점유율(채움율=원자 충전율=충진율)은 (입자의 부피 / 격자의 부피) x 100(%)

1. 구의 조밀 채움(조밀 채움 구조)

→ 입자를 조밀하게 쌓는 단계(close packing)에는 두 종류의 배열이 존재

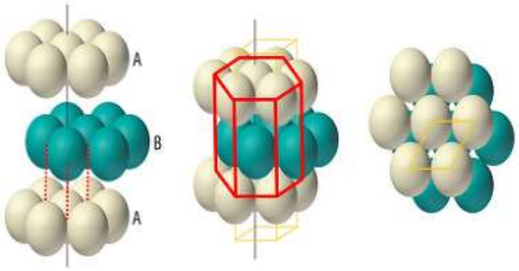
→ 충진율(packing efficiency)이 74%

① ABA packing

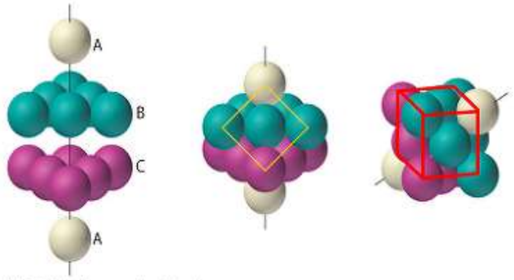
- 3층과 1층의 packing이 동일 ∴ 육방 조밀 채움(hexagonally close-packed : hcp)

② ABC packing

- 3층과 1층의 packing이 다름 ∴ 입방 조밀 채움(cubic close-packed : ccp)
- ccp unit cell은 face-centered cubic(fcc)을 함의함



(a) Hexagonal close-packed (hcp)



(b) Cubic close-packed (ccp)

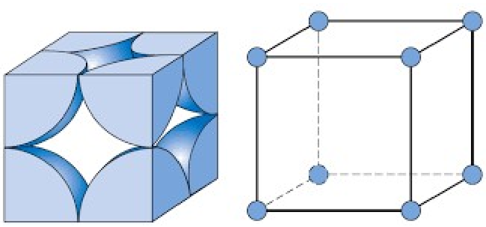
2. 구의 비조밀 채움

① primitive cubic(cubic-P)

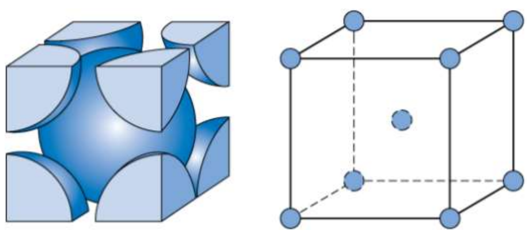
- 구가 primary unit cell의 각 꼭짓점에 위치
- packing efficiency : 52%

② body centered cubic(bcc)

- 정육면체의 꼭짓점과 중앙에 구가 위치
- packing efficiency : 68%



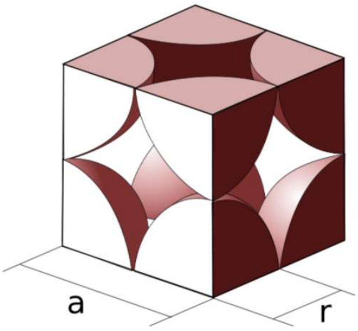
(c) cubic-P structure



(d) body centered cubic

< 입자 충진율 유도하기 - (1) cubic-P>

○ 원자 충진율(APF) : 점유율(채움율=충진율)은 (입자의 부피 / 격자의 부피) x 100(%)

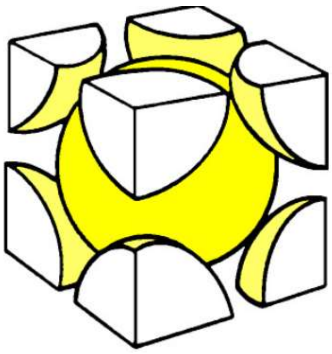


sphere의 반지름의 길이를 1이라 가정하면

- 정육면체 한 모서리의 길이 : 2
- 정육면체의 부피 : 2^3
- 전체 구의 부피 : $\frac{4}{3}\pi$ (도합 입자 수 1)
- APF=$\frac{\frac{4}{3}\pi}{2^3}$=

< 입자 충진율 유도하기 - (2) body centered cubic>

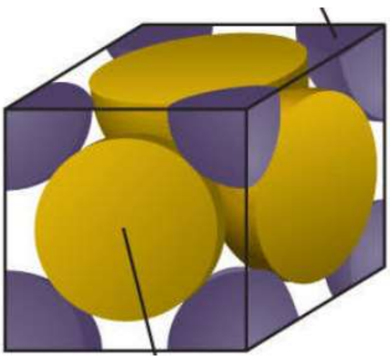
○ 원자 충진율(APF) : 점유율(채움율=충진율)은 (입자의 부피 / 격자의 부피) x 100(%)



- 정육면체 한 모서리의 길이 : $\frac{4}{\sqrt{3}}$
- 정육면체의 부피 : $\frac{64\sqrt{3}}{9}$
- 전체 구의 부피 : $\frac{8\pi}{3}$ (도합 입자 수 2)
- APF = $\frac{\frac{8}{3}\pi}{\frac{64\sqrt{3}}{9}}$=

< 입자 충진율 유도하기 - (3) face-centered cubic>

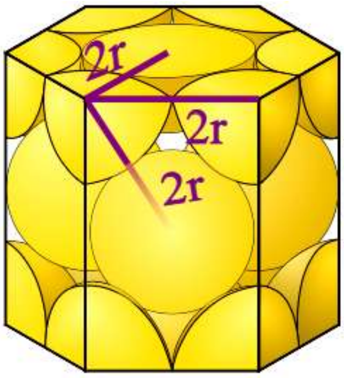
○ 원자 충진율(APF) : 점유율(채움율=충진율)은 (입자의 부피 / 격자의 부피) x 100(%)



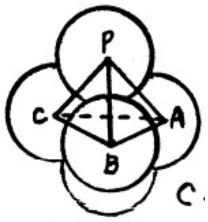
- 정육면체 한 모서리의 길이 : $2\sqrt{2}$
- 정육면체의 부피 : $16\sqrt{2}$
- 전체 구의 부피 : $\frac{16}{3}\pi$ (도합 입자 수 4)
- APF=$\frac{\frac{16}{3}\pi}{16\sqrt{2}}$=

<🔎 입자 충진율 유도하기 - (4) hexagonal close>

○ 원자 충진율(APF) : 점유율(채움율=충진율)은 (입자의 부피 / 격자의 부피) x 100(%)



- 정육각형 한 변의 길이 : 2
- 밑면의 넓이 : $\frac{1}{2} \times 2 \times 2 \times \sin 60^\circ \times 6 = 6\sqrt{3}$
- 육각기둥의 높이 : $\frac{4\sqrt{6}}{3}$
- 육각기둥의 부피 : $24\sqrt{2}$
- 전체 구의 부피 : $\frac{24}{3}\pi$ (총 입자수 6)
- APF = $\dfrac{\frac{24}{3}\pi}{24\sqrt{2}}$



[Example 21.3] 소금은 20℃에서 밀도가 $\rho = 0.9700 g/cm^3$이고 격자 상수 $a = 4.2856$ Å이다. 소듐의 몰 질량이 $22.9898 g/mol$이라고 할 때 Avogadro 수를 계산하시오.

3. 조밀 채움 구조에서의 틈새 자리

① 삼각형 구멍(triagonal site) : 최조밀 쌓임에서 one layer 사이에 나오는 틈새 자리, 거의 발견 X

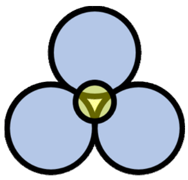
② 팔면체 구멍(octahedral site : O)

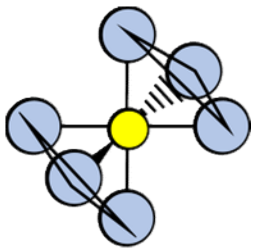
: 이웃한 층에 있는 구에 의해 만들어지는 2개의 평면 삼각형 사이에 존재

- 2개의 틀어져 있는 삼각형들이 두 조밀 채움 층 사이 이웃한 모든 지점에서 평행한 조밀 채움 구조의 중간 지점이 놓여진다.
- 조밀 채움 구조에서 N개의 구가 있다면, N개의 팔면체 구멍이 존재한다.

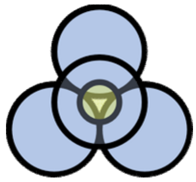
③ 사면체 구멍(tetrahedral site : T)

: 조밀채움 한 층 내에서 맞닿은 구체들이 이루는 삼각형 위 인접한 다른 층에 속하는 구체가 그들 사이 옴폭한 부분에 놓이면서 형성

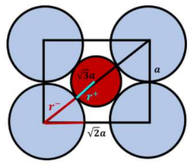




- 사면체 구멍의 종류는 2가지
  : 정점이 위쪽을 향한다(T), 아래쪽으로 향한다(T')
- N개의 구가 놓여 있으면 각 종류별로 N개의 구멍이 존재하고, 2N개의 tetrahedral hole이 있다.



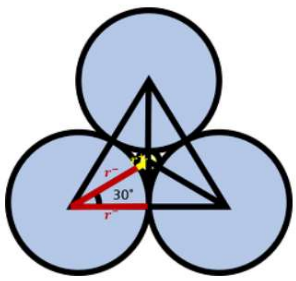
④ 육면체 구멍(hexagonal site)
: 단순 입방 구조의 중심에 양이온이 들어간 형태



* 그렇다면 γ는? ($\gamma = \frac{r_{small}}{r_{large}}$)

▷ triagonal hole, tetrahedral hole, octahedral hole, hexagonal hole 사이에 있는 γ?

<🔎 틈새 자리의 크기 구하기 – (1) triagonal site>



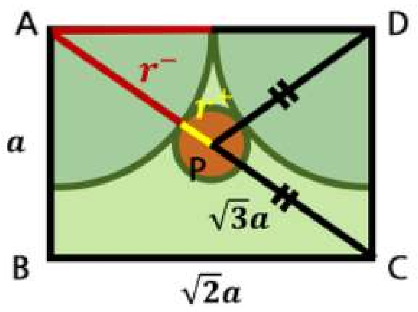
$$\cos 30^\circ = \frac{r^-}{r^+ + r^-} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{r^-}{r^+} + 1 = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{r^-}{r^+} = \frac{\sqrt{3}}{2} - 1$$

$$\therefore \frac{r^+}{r^-} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0.1547 \cdots$$

<🔎 틈새 자리의 크기 구하기 – (2) tetrahedral site>



$$(1) : \sqrt{2}\,a = 2r^-$$

$$(2) : \sqrt{3}\,a = 2r^- + 2r^+$$

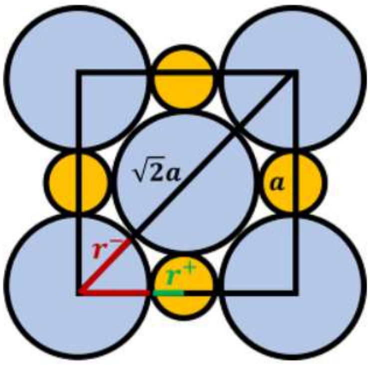
$$(1)' : a = \sqrt{2}\,r^-$$

$$(1)' \rightarrow (2) : \sqrt{6}\,r^- = 2r^- + 2r^+$$

$$(\sqrt{6} - 2)r^- = 2r^+$$

$$\therefore \frac{r^+}{r^-} = \frac{(\sqrt{6} - 2)}{2} = 0.2247 \cdots$$

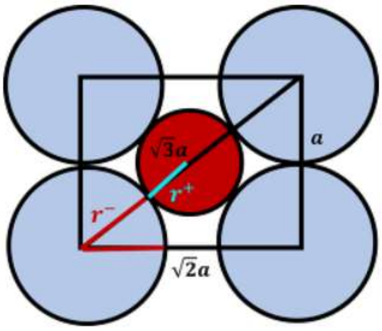
<틈새 자리의 크기 구하기 – (3) octahedral site>



(1) : $a = 2r^+ + 2r^-$
(2) : $\sqrt{2}\,a = 4r^-$

(1) → (2) : $2\sqrt{2}\,r^+ + 2\sqrt{2}\,r^- = 4r^-$
$2\sqrt{2}\,r^+ = 2(2-\sqrt{2})r^-$
$\therefore \dfrac{r^+}{r^-} = \dfrac{2-\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = 0.4142 \cdots$

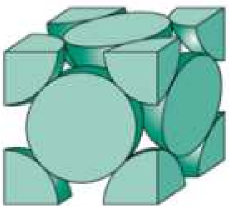
<틈새 자리의 크기 구하기 – (4) hexagonal site>

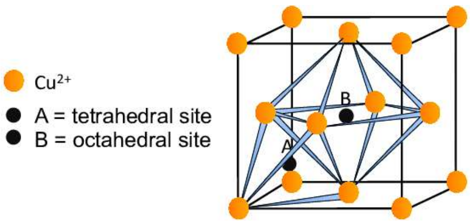


(1) : $a = 2r^-$
(2) : $\sqrt{3}\,a = 2r^+ + 2r^-$

(1) → (2) : $2\sqrt{3}\,r^- = 2r^+ + 2r^-$
$2(\sqrt{3}-1)r^- = 2r^+$
$\therefore \dfrac{r^+}{r^-} = \sqrt{3}-1 = 0.7320 \cdots$

[Problem 21.1] fcc(ccp) 배열 unit cell에서 T(tetrahedral site)와 O(octahedral site)는 세포 내 원자 수(N)의 몇 배인가?





사면체 틈새자리는 세포 내 원자 수의 2배, 팔면체 틈새자리는 세포 내 원자 수와 동일 (8개, 4개)
사면체는 팔면체의 각 면과 1 : 1, 팔면체 틈새자리의 경우 중심에 하나 + 변 12개 = 4개 있다

[Problem 21.2] 앞서 우리는 $\gamma = \dfrac{r^+}{r^-}$로 두고 계산하였다. 만약 이 값이 1을 넘을 수 있다면 어떠한 구조가 되겠는가? 이는 결국 γ(반지름비)의 정의로 귀결됨을 설명하시오.

4. 금속의 여러 가지 성질

① 구리, 금 등 부드럽고 전성이 있는 금속은 주로 ccp 배열을 이룬다.
　왜?

② 코발트, 마그네슘 등 깨지기 쉬운 금속은 주로 hcp 구조이다.
　왜?

③ 다형 현상 : 금속 원자들 사이 interaction은 무작위적이다.
　∴ 압력, 온도 조건에 따라 결정 구조가 달라진다.
　이를 차례대로 $\alpha-M,\ \beta-M,\ \gamma-M...$으로 정의한다.
　▷ 낮은 온도에서 close-packed된 금속들도 온도가 높아지면 (　　　　　)를 생성한다.
　　왜?
　▷ 압력이 증가하면 (　　　　　) or (　　　　　)를 형성한다.
　　왜?

cf. 이런 것도 있더라.

금속 원자의 배위수가 작아지면 반지름이 실제보다 작아지는 효과가 있음
▷ 실제 반지름을 구하기 위해서는 배위수를 12로 보정하여 반지름을 더 크게 계산해야 함
(Goldschmidt 보정)

Coordination number(배위수)	Relative radius(반지름 상대치)
12	1
8	0.97
6	0.96
4	0.88

배위수가 8인 구조에서 반지름이 970pm이면 본래 반지름은 1000으로 계산해야 됨!

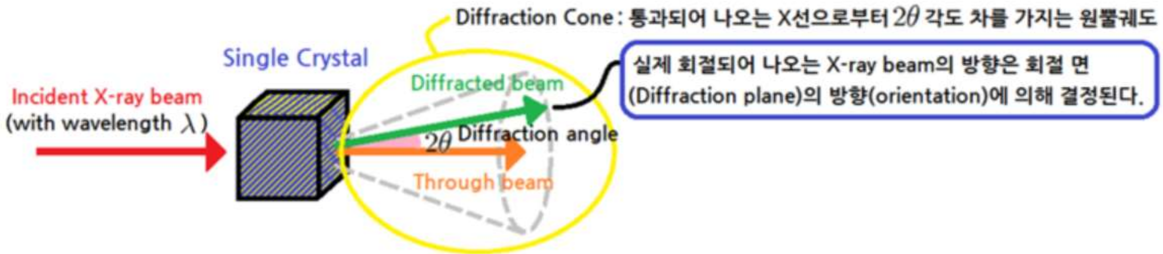
<X선 회절분석법>

1) 분말 X선 회절

　0.10μm~10μm 크기 시료, 특정 각도에서(보강 간섭 일어나는 조건, $dsin\theta=\frac{n\lambda}{2}$)

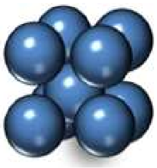
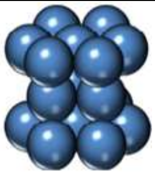
　Bragg 간섭　$n=1,2,3$되며 1차, 2차, 3차.. 회절이라 함

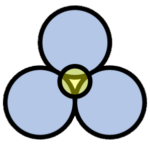
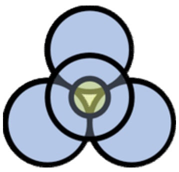
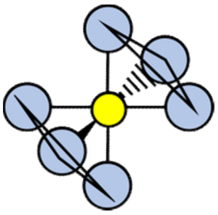
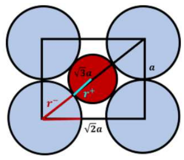
2) 단결정 X선 회절 : 분말 X선 회절 분석보다 더 정밀하게 측정 가능



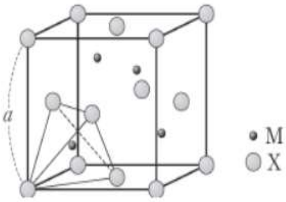
[Example 21.2] 알루미늄의 회절 패턴은 파장 $\lambda = 0.709\,\text{Å}$인 X-선을 사용하여 얻어진다. 입방 단위 세포의 평행면으로부터 생기는 2차 Bragg 회절은 각 $2\theta = 20.2^\circ$에서 관찰된다. 격자 상수 a를 계산하시오.

<정리> 내용은 많이 했지만 사실 이거만 외우면 됨..

	단순 입방 격자	체심 입방 격자	면심 입방 격자	육방 최밀 격자
그림				
단위 격자 안의 입자 수	1개	2개	4개	6개
배위수	6	8	12	12
입자 충진율	52.4%	68%	74%	74%

	triagonal site	tetrahedral site	octahedral site	hexagonal site
그림				
반지름비(γ)	0.155~0.225	0.225~0.414	0.414~0.732	0.732~1

[Problem 21.3] 그림은 원자 M과 X로 이루어진 화합물의 결정 구조를 모형으로 나타낸 것이다. X의 반지름은 r_X, 면심 입방 단위 세포 한 변의 길이 $a = 2\sqrt{2}\,r_X$이다. 그림처럼 M은 4개의 X가 형성하는 정사면체 구멍의 중심에 위치한다. 옳은 것을 있는 대로 고르면?



ㄱ. 단위 세포 당 비어 있는 정사면체 구멍의 수는 2개이다.

ㄴ. 최단 거리에 있는 M과 M의 핵간 거리는 $2r_X$이다.

ㄷ. X로부터 $4r_X$만큼 떨어진 거리에는 6개의 X가 위치한다.

[Problem 21.4] 진공 상태의 500.0mL의 플라스크에 한 변의 길이가 1.62mm인 정육면체 모양의 알칼리 금속 결정을 넣고 완전히 증발시켰다. 이때, 알칼리 금속은 체심 입방 결정 구조를 갖고 있었고 증기의 압력은 802℃에서 12.5mmHg였다. 자료를 참조하여 다음 물음에 답하시오.

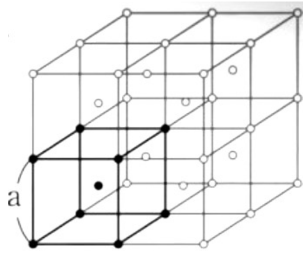
원소	리튬	나트륨	칼륨	루비듐	세슘
원자 반지름(Å)	1.52	1.86	2.31	2.47	2.65
원자량(g/mol)	6.94	22.98	39.10	63.38	132.9

<표> 몇 가지 알칼리 금속들의 원자 반지름(Å)

(1) 알칼리 금속 원자의 원자 반지름은 몇 pm인지 구하시오. 해당하는 알칼리 금속은 무엇인가?

(2) 알칼리 금속의 고체 상태와 기체 상태의 밀도는 각각 몇 g/cm^3인가?

[Problem 21.5] 한 변의 길이가 a인 정육면체가 주기적으로 늘어서 있으며 그 각 꼭짓점과 특정 위치에 원자가 위치하는 결정계를 입방정계라고 한다. 입방정계의 어떤 원자 A_0를 놓고 볼 때, 빈 공간의 모든 점들 중 다른 어떤 원자들보다 가까운 점의 부피를 D_n이라 한다. $(n=0,1)$



(1) 원자의 부피를 고려하지 않을 때(원자의 부피가 0일 때) $D_n=D_0$, 고려했을 때 $D_n=D_1$로 가정한다. unit cell의 부피를 100이라 가정할 때, 자료를 이용하여 cubic cell의 모든 Bravais 격자에 대하여 D_0과 D_1의 상대치를 구하시오.

(가) 모든 원자의 반지름은 동일하다.

(나) 입방정계의 Bravais 격자의 입자 충진율

구조	단순 입방 구조	체심 입방 구조	면심 입방 구조
입자 충진율(%)	52	68	76

구조	단순 입방 구조	체심 입방 구조	면심 입방 구조
D_0			
D_1			

(2) 서로 다른 구조를 갖는 금속 (가)~(다)에 대하여

$$\frac{D_0(\text{다})}{D_1(\text{다})} > \frac{D_0(\text{나})}{D_1(\text{나})} > \frac{D_1(\text{가})}{D_1(\text{가})}$$

가 성립한다. 전성이 있는 구리는 (가)~(다) 중 어디에 속할지 예측하고, 충분히 높은 온도에서 (가)~(다) 중 어떠한 구조로 변화할지 이유와 함께 서술하시오. (단, 금속의 단위 세포는 cubic이다.)

Problem Set 15 : 예제 + 21.1, 21.3, 21.5, 21.11, 21.15, 21.23, 21.45, 21.51