

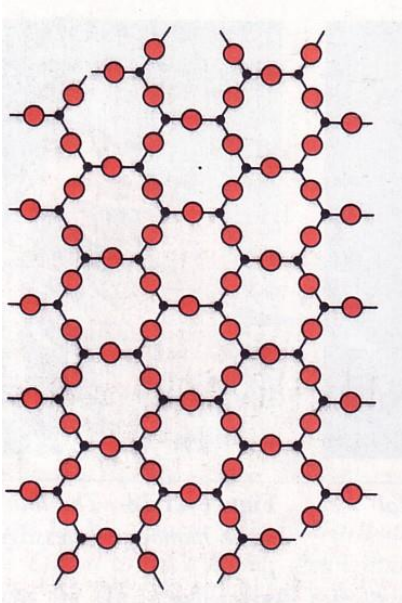
A landscape photograph featuring a vibrant rainbow arching across a dark, overcast sky. In the foreground, a dirt path leads from the bottom right towards the center, flanked by a lush green field on the left and a body of water on the right. A large, leafy tree stands prominently on the right side of the path. The overall scene is bathed in a warm, golden light, suggesting either sunrise or sunset.

ของแข็ง (solid)

ประเภทของของแข็ง (Types of solid)

1. ของแข็งผลึก (crystalline solid)

- * เป็นของแข็ง จัดเรียงตัวต่อเนื่อง อะตอม ไอออนหรือโมเลกุลอยู่ในตำแหน่งที่แน่นอน เช่น น้ำแข็ง ควอตซ์
- * การจัดเรียงตัวทำให้ได้แรงดึงดูดระหว่างไอออนหรือ โมเลกุลสูงสุด

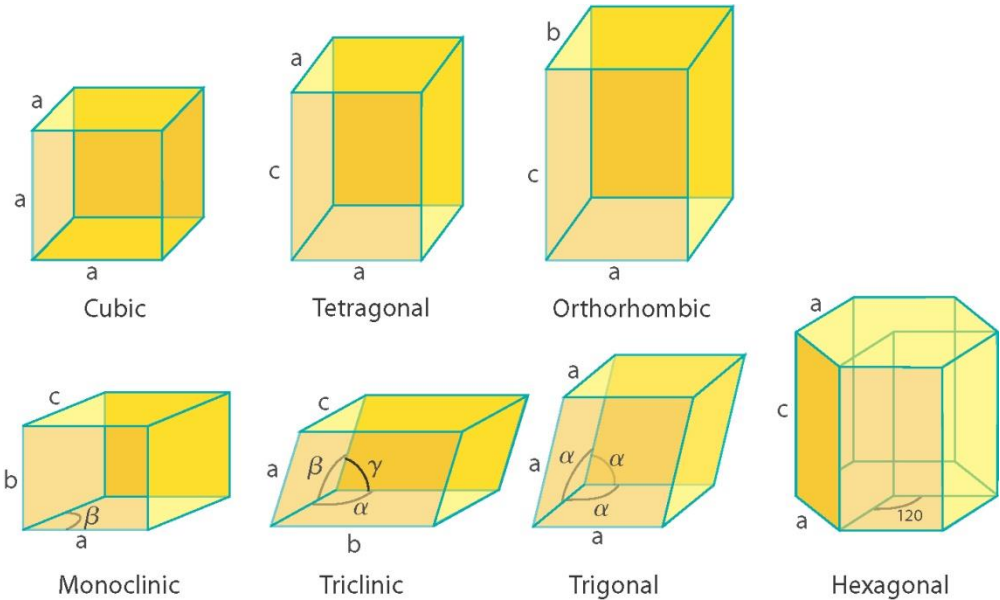
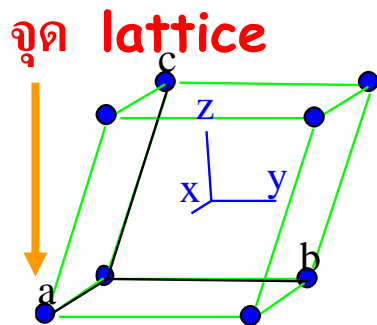
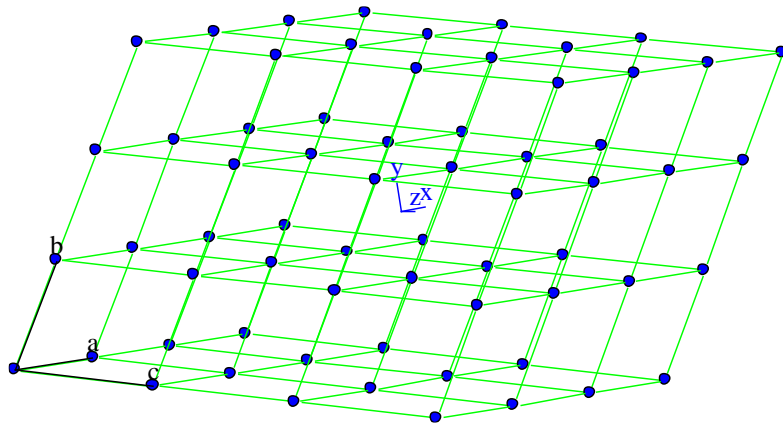


ควอตซ์

2. ของแข็งอสัณฐาน (Amorphous Solids)

- ไม่มีโครงร่างผลึก
- อะตอมจัดเรียงตัวไม่แน่นอน
- เช่นทรายเมื่อถูกหลอม แล้วเย็นตัวลงจะได้แก้ว (SiO_2 + สารอื่น) โดยไม่มีการตกผลึก

หน่วยเซลล์ (Unit cell)



The seven crystal system

แต่ละทรงกลมที่แทน atoms หรือ molecules หรือ ions เรียกว่า lattice point

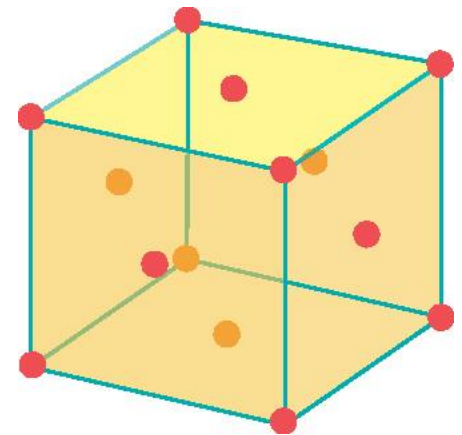
- หน่วยเซลล์ (Unit cell) เป็นหน่วยโครงสร้างพื้นฐานซ้ำๆกันในผลึกของแข็ง หน่วยเซลล์ต่อกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติ
- จุดแลตทิซ (Lattice point) อยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ จะแทนอะตอม ไอออนหรือโมเลกุล ผลึกบางชนิดอาจไม่มีอะตอม ไอออนหรือโมเลกุล
- หน่วยเซลล์ที่เป็นไปได้มี 7 ชนิด คือ simple cubic, tetragonal, orthorhombic, rhombohedral, monoclinic, triclinic และ hexagonal
- ผลึกที่ง่ายที่สุดเป็นผลึกรูปลูกบาศก์ (simple cubic) ที่ทุกมุมและทุกด้านเท่ากัน

ตัวชี้วัดการจัดเรียงตัวของอนุภาค

การจัดเรียงตัวแบบไม่ชิด Non-close-packed

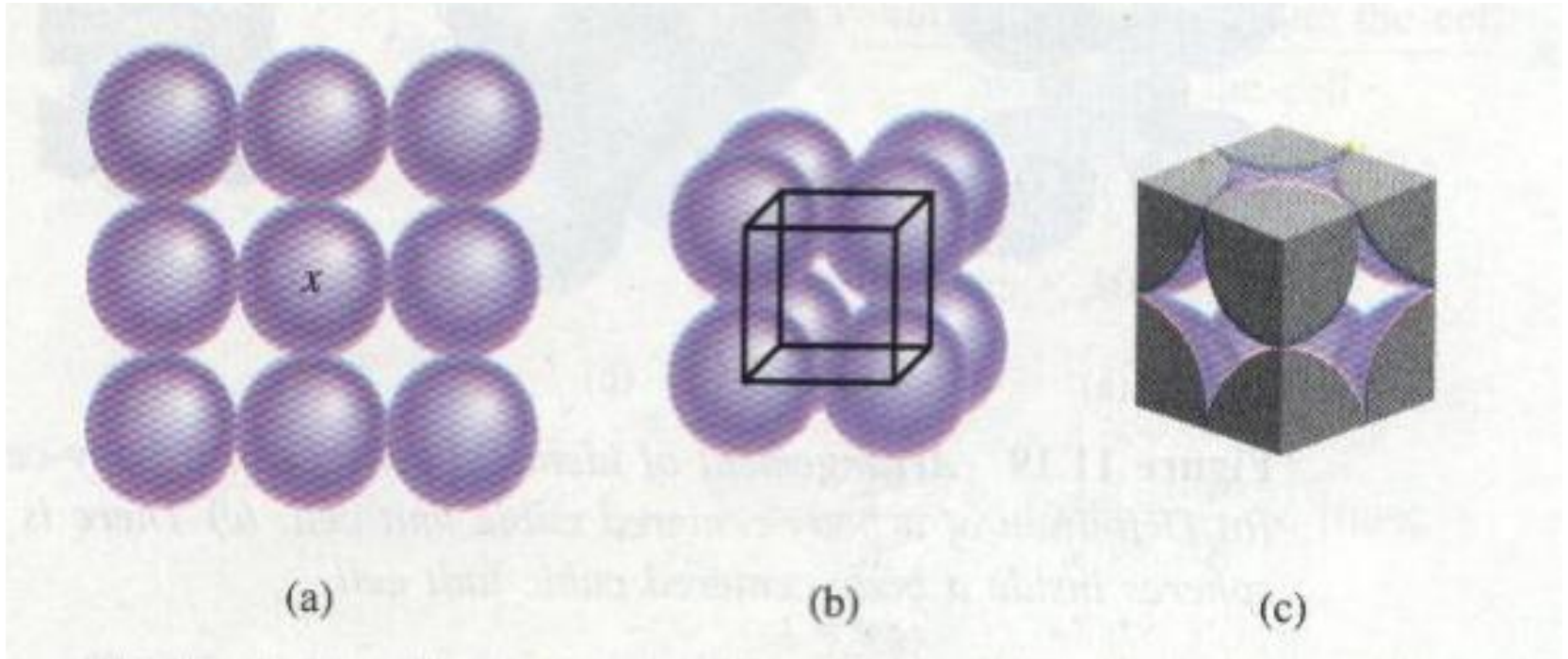
การจัดเรียงตัวแบบชิด Closest-packing

1. จำนวนอนุภาคต่อหน่วยเซลล์
2. ประสิทธิภาพการบรรจุ
3. เลขโคออร์ดิเนชัน



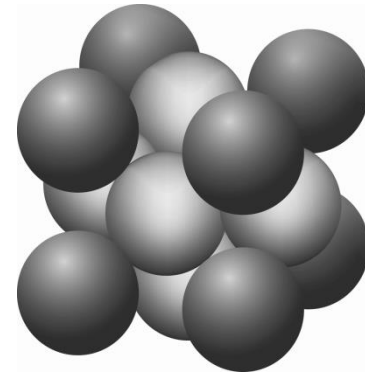
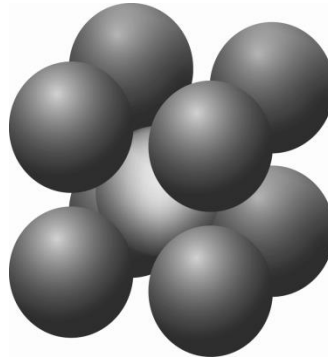
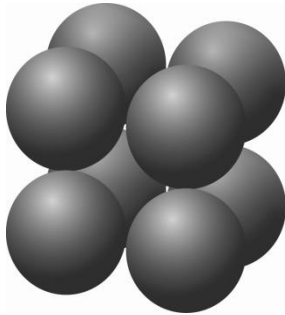
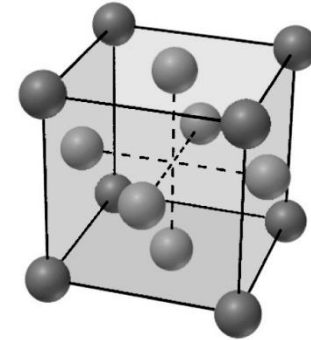
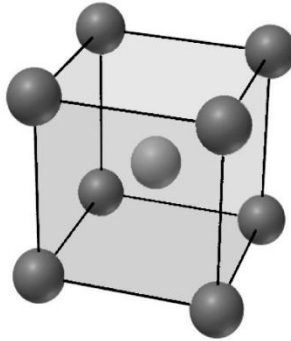
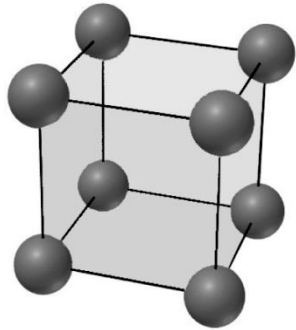
การบรรจุทรงกลม (Packing Sphere)

การเรียงตัวของทรงกลมแทนอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล จะบอกชนิดของหน่วยเซลล์



การจัดวางทรงกลมในเซลล์ลูกบาศก์อย่างง่าย (a) 1 ชั้น มองจากด้านบน
(b) ทรงกลมประกอบเป็น 1 หน่วยเซลล์ และ (c) เนื้อทรงกลมสุทธิในแต่ละ 1 หน่วยเซลล์

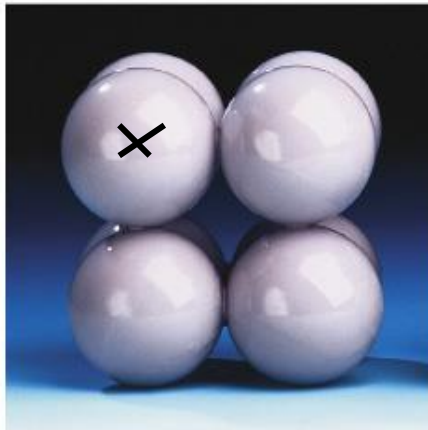
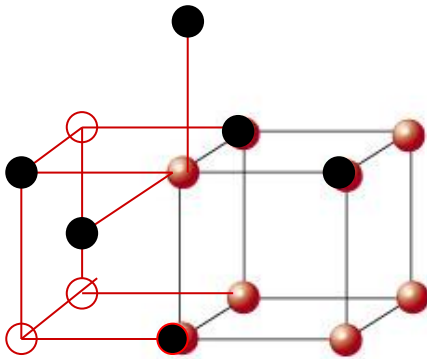
ระบบลูกบาศก์ (Cubic system)



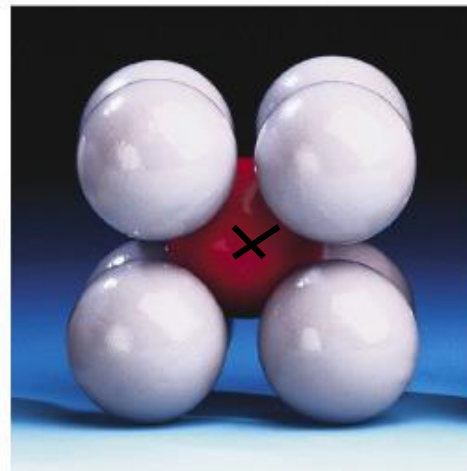
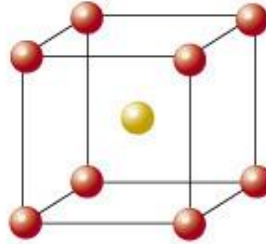
Simple cubic

Body centered cubic

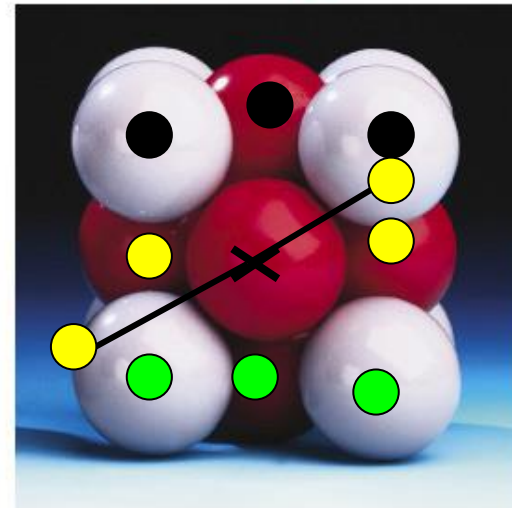
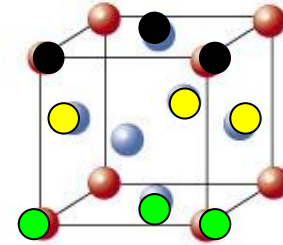
Face centered cubic



Simple cubic



Body-centered cubic



Face-centered cubic

(fcc)

CN = 6 (scc)

CN = 8 (bcc)

CN = 12

ทรงกลมชั้นเดียวกัน 6 ลูก

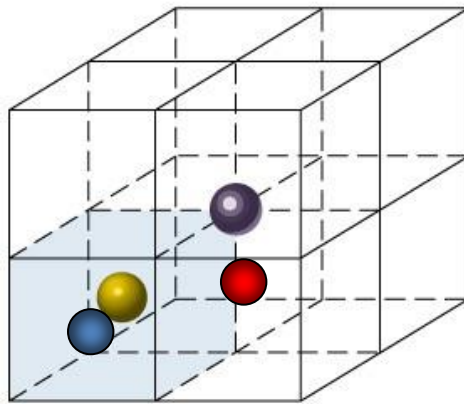
และอีก 3 ลูกบน 3 ลูกล่าง

จำนวนทรงกลมล้อมรอบที่มีผิวสัมผัสกับทรงกลมตรงกลาง

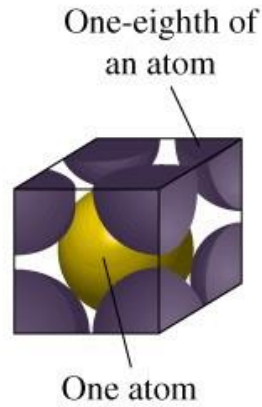
ลูกหนึ่งๆทุกทิศทาง เรียกว่า **coordination number , CN**

Counting Cell Occupancy

ปริมาตรอนุภาคต่อหน่วยเซลล์

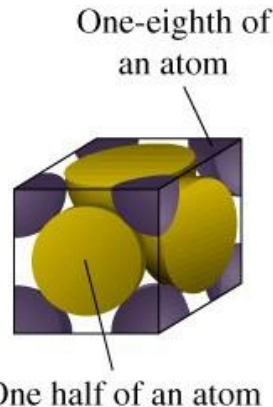


(a)



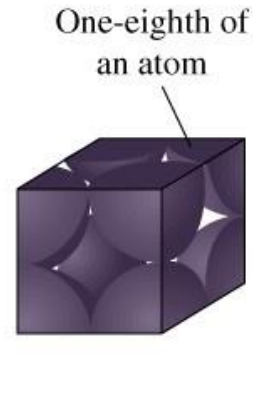
(b)

Body-centered
cubic



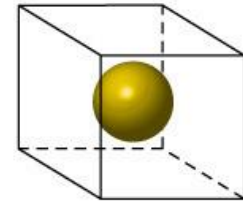
(c)

Face-centered
cubic

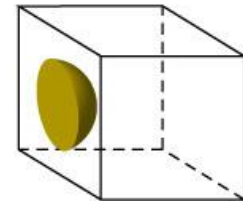


(d)

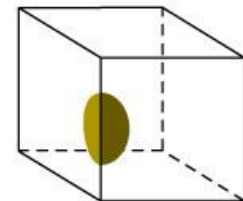
Simple
cubic



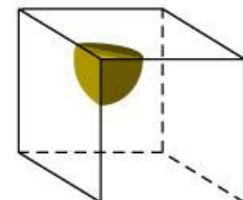
1



1/2



1/4



1/8

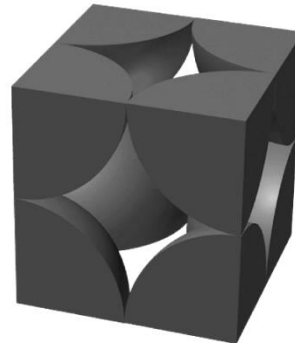
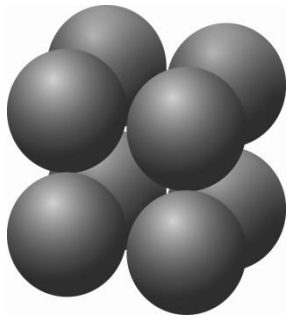
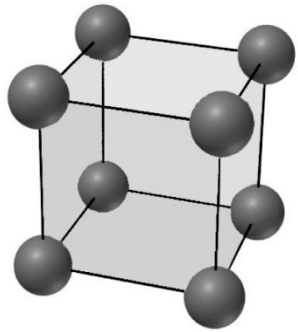
Lattice points
per unit cell

$$\left| 1 + \frac{1}{8} \times 8 \right| = 2$$

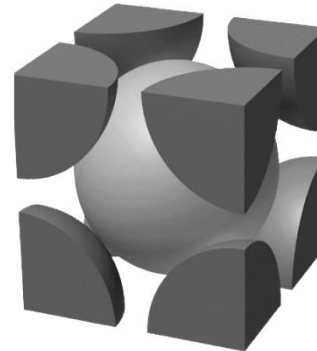
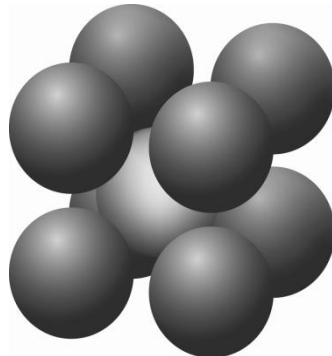
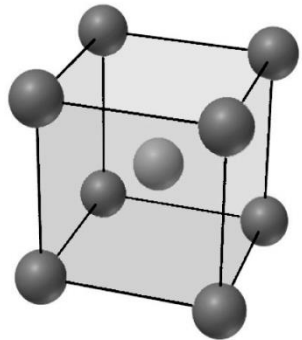
$$\left| \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 \right| = 4$$

$$\left| \frac{1}{8} \times 8 \right| = 1$$

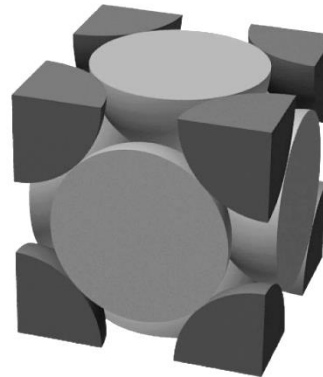
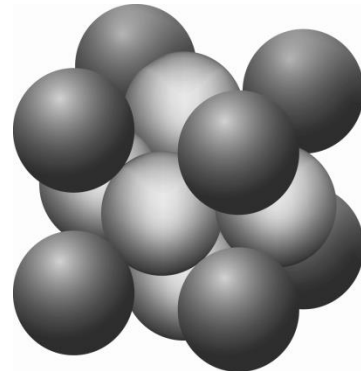
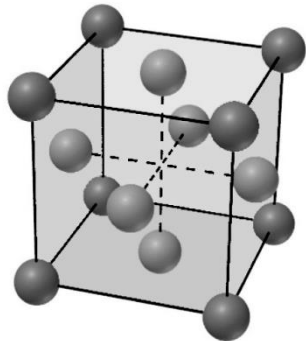
- จงคำนวณจำนวนอนุภาคต่อหน่วยเซลล์ของเซลล์ลูกบาศก์ต่อไปนี้



$$\begin{aligned} & \cdot \quad (1/8) * 8 = 1 \\ & \quad \quad \text{(sc)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} & \cdot \quad 1 + (1/8) * 8 = 2 \\ & \quad \quad \text{(bcc)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} & \cdot \quad (1/2) * 6 + (1/8) * 8 \\ & \cdot \quad = 4 \\ & \quad \quad \text{(fcc)} \end{aligned}$$

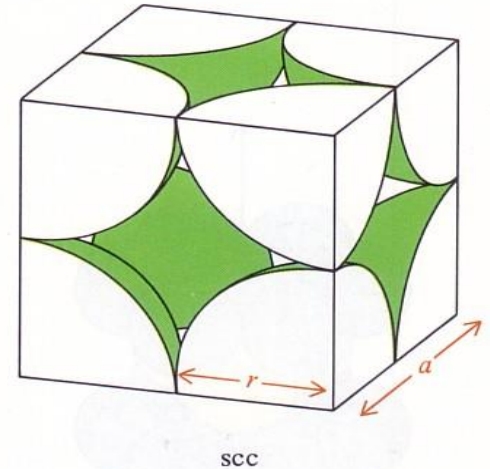
ประสิทธิภาพการบรรจุ

$$\text{ประสิทธิภาพการบรรจุ} = \frac{\text{ปริมาตรอนุภาคในหน่วยเซลล์}}{\text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์}} \times 100$$

SCC

1. จำนวนอนุภาคต่อหน่วยเซลล์ = 1
2. ความสัมพันธ์ a กับ r

$$r = a/2$$



$$a = 2r$$

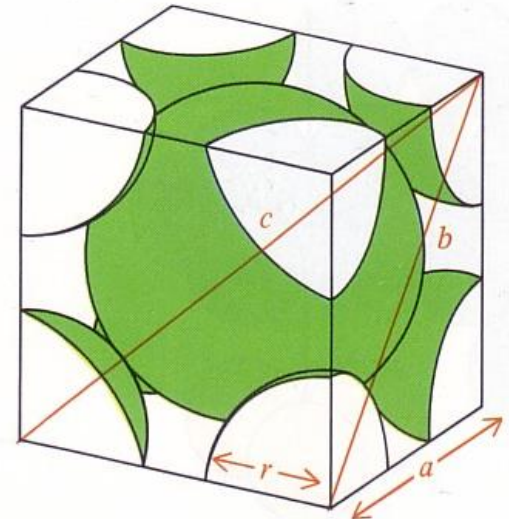
$$\text{ประสิทธิภาพการบรรจุ} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100 = 52\%$$

bcc

1. จำนวนอนุภาคต่อหน่วยเซลล์ = 2

2. ความสัมพันธ์ a กับ r

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



bcc

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

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

$$= 3a^2$$

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

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

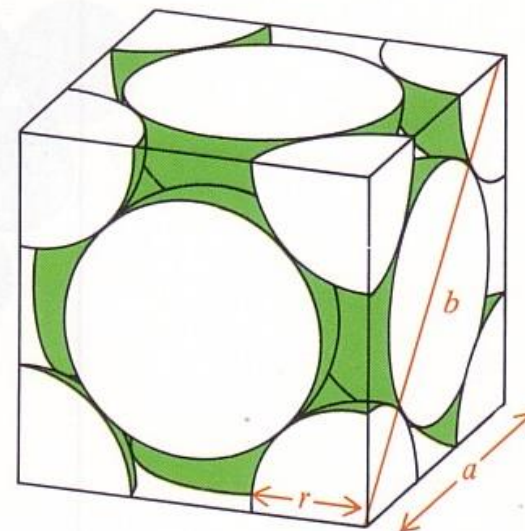
$$\text{ประสิทธิภาพการบรรจุ} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \times 100 = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100 = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \times 100 = 68\%$$

fcc

1. จำนวนอนุภาคต่อหน่วยเซลล์ = 4

2. ความสัมพันธ์ **a** กับ **r**

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$



fcc

$$b = 4r$$

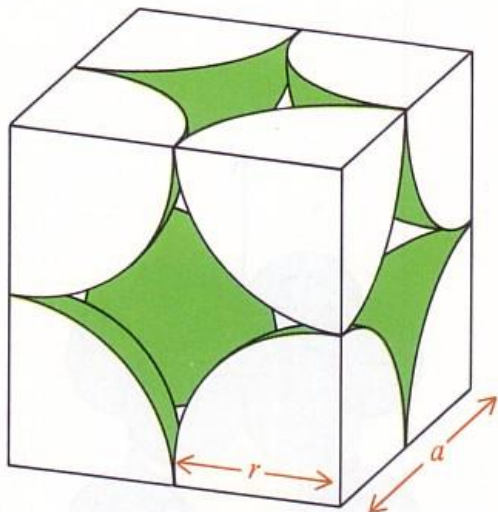
$$b^2 = a^2 + a^2$$

$$16r^2 = 2a^2$$

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

$$\text{ประสิทธิภาพการบรรจุ} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \times 100 = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} \times 100 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \times 100 = 74\%$$

ประสิทธิภาพการบรรจุ

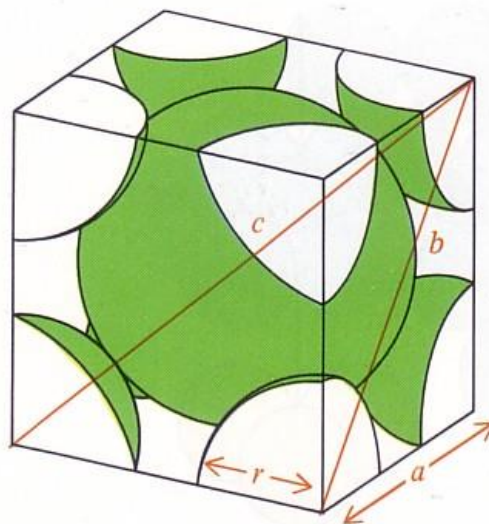


scc

$$a = 2r$$

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

52 %

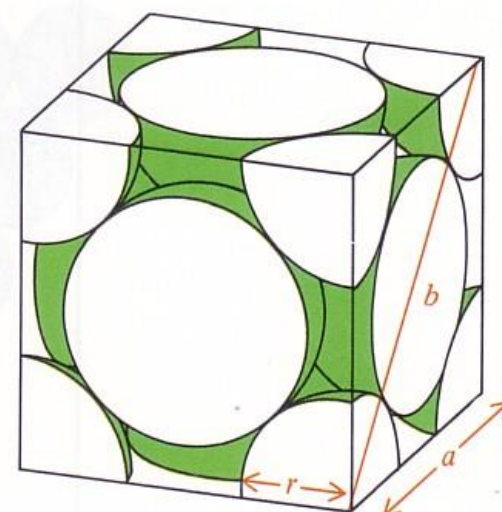


bcc

$$\begin{aligned} b^2 &= a^2 + a^2 \\ c^2 &= a^2 + b^2 \\ &= 3a^2 \\ c &= \sqrt{3}a = 4r \\ a &= \frac{4r}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

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

68 %



fcc

$$\begin{aligned} b &= 4r \\ b^2 &= a^2 + a^2 \\ 16r^2 &= 2a^2 \\ a &= \sqrt{8}r \end{aligned}$$

$$r = \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

74 %

ความสัมพันธ์ด้านโครงสร้างของหน่วยเซลล์ลูกบาศก์

	Simple	Body Centered	Face Centered
Lattice points per unit cell	1	2	4
Number of nearest neighbors	6	8	12
Distance between nearest neighbors	a	$a\sqrt{3}/2$	$a\sqrt{2}/2$
Atomic radius	$a/2$	$a\sqrt{3}/4$	$a\sqrt{2}/4$
Occupied volume	52.4%	68.0%	74.0%

* The length of the unit cell is denoted a .

การบรรจุแบบชิด (Closed Packing)

* การจัดเรียงทรงกลมที่มีประสิทธิภาพสูงสุด

ชนิดของ Close-packed structures

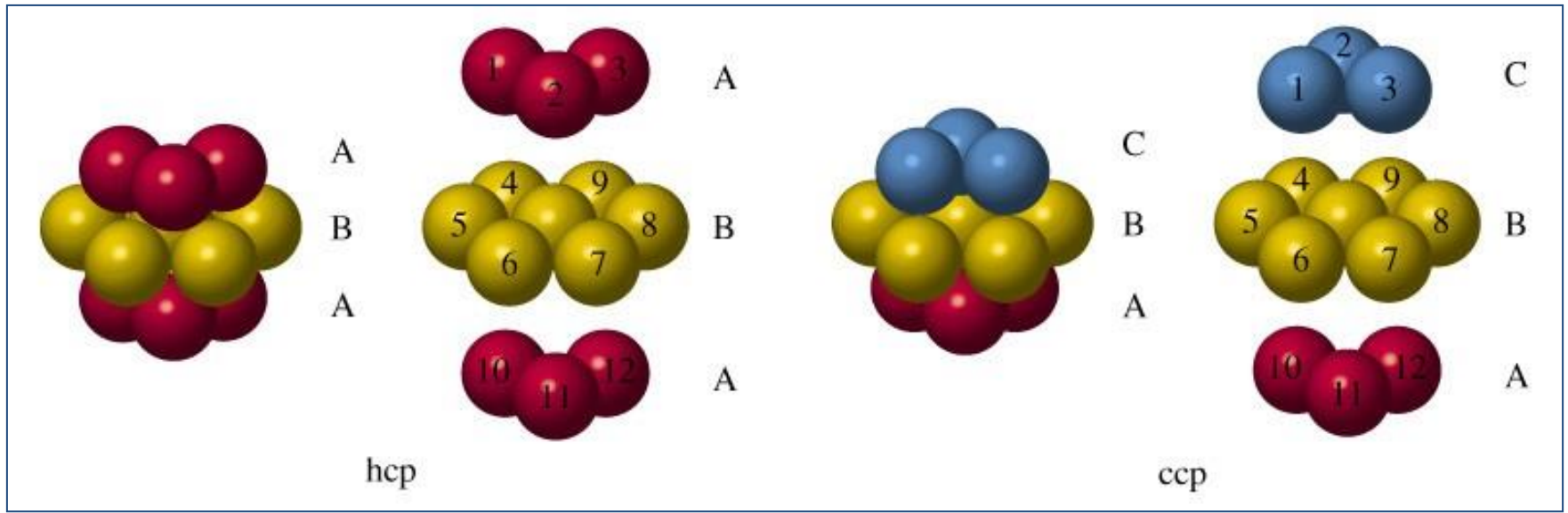
1. โครงสร้างบรรจุแบบชิดหกเหลี่ยม (Hexagonal close-packed structure (hcp))
2. โครงสร้างบรรจุแบบชิดลูกบาศก์ (Cubic close-packed structure, ccp)

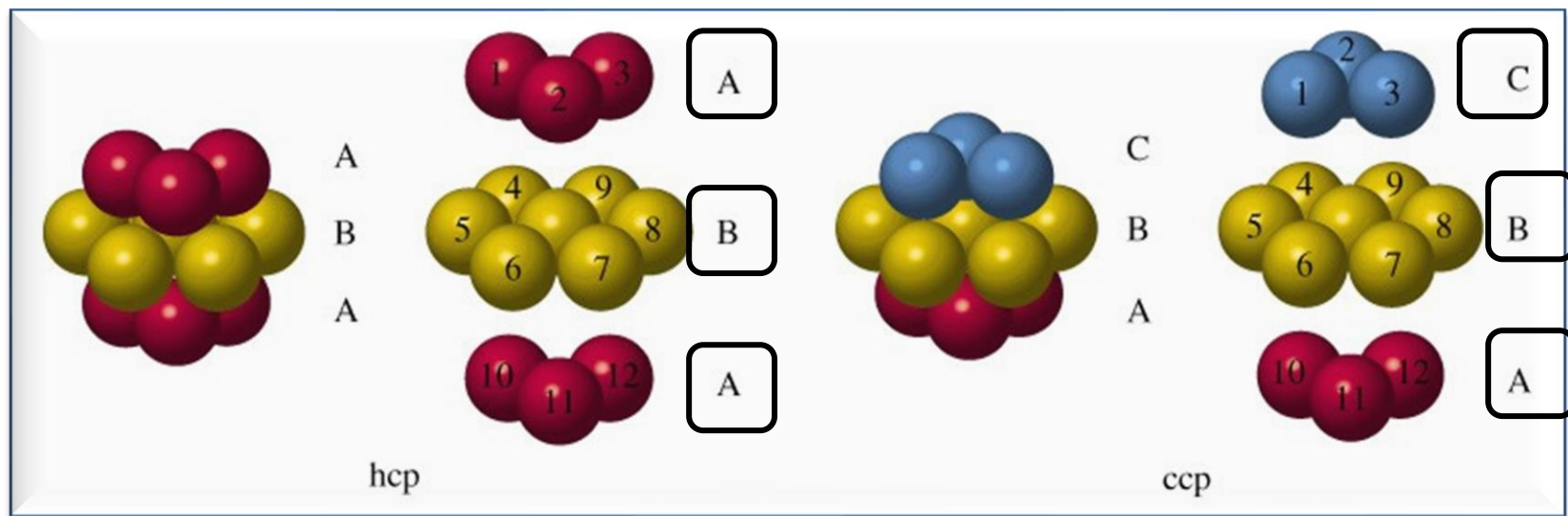
hcp และ ccp แต่ละทรงกลมจะมีเลขโคออร์ดิเนชัน เท่ากับ 12
(ชั้นเดียวกัน 6 ชั้นบน 3 ชั้นล่าง 3)

มี $CN = 12$ บรรจุได้ 2 แบบได้แก่

-hexagonal close-packed (hcp) $ABABAB..$

-cubic close-packed (ccp) $ABCABC...$ (แบบเดียวกับ fcc)

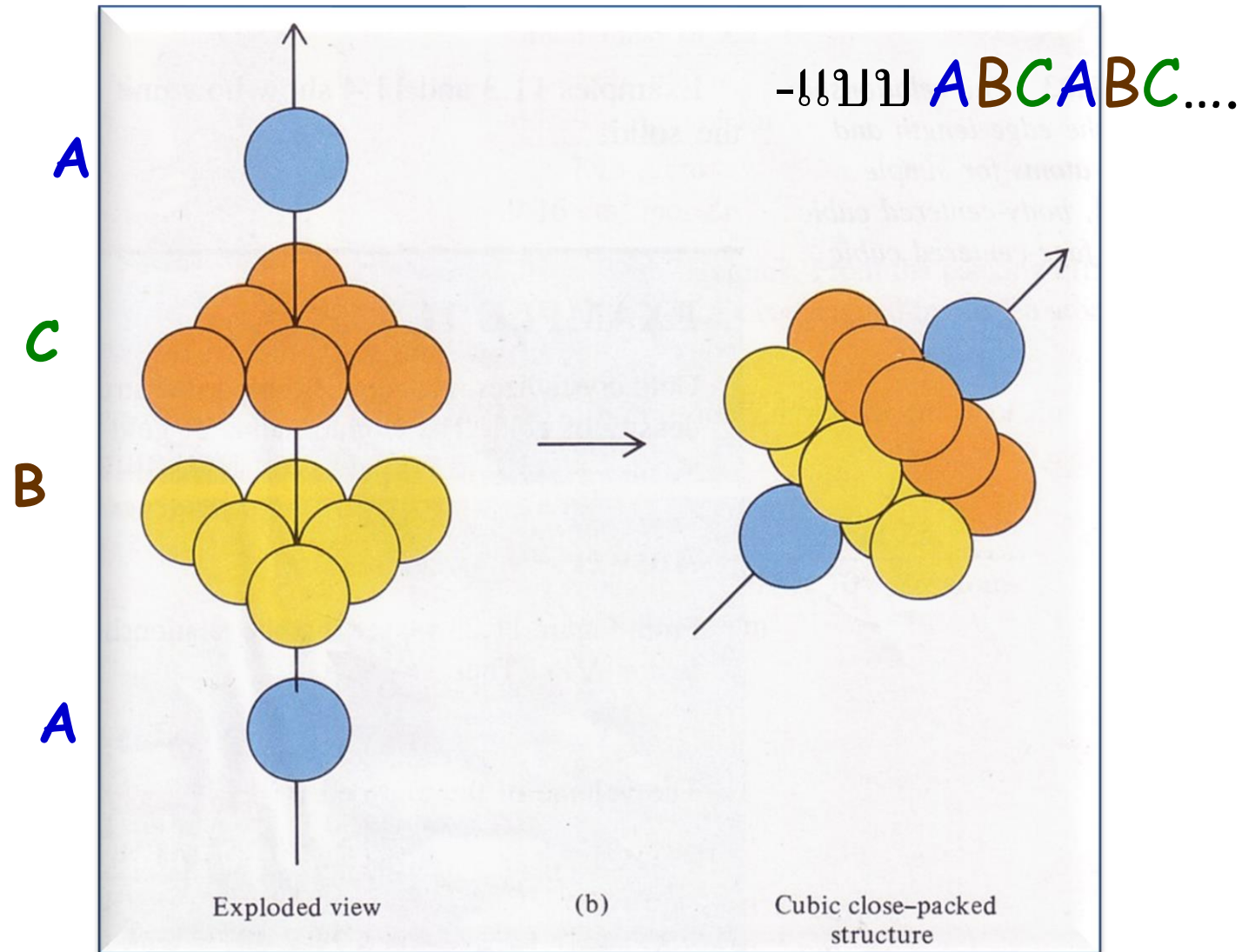




☀ การจัดเรียงแต่ละชั้นของ **hcp** เป็นแบบ **ABAB** โดย ชั้นที่ 2 (**B**) ทรงกลมถูกบรรจุลงช่องว่างของทรงกลมในชั้นที่ 1 (**A**) ส่วนชั้นที่ 3 (**A**) ทรงกลมจะวางซ้อนทับ **ตรงกับ** ทรงกลมของชั้นที่ 1

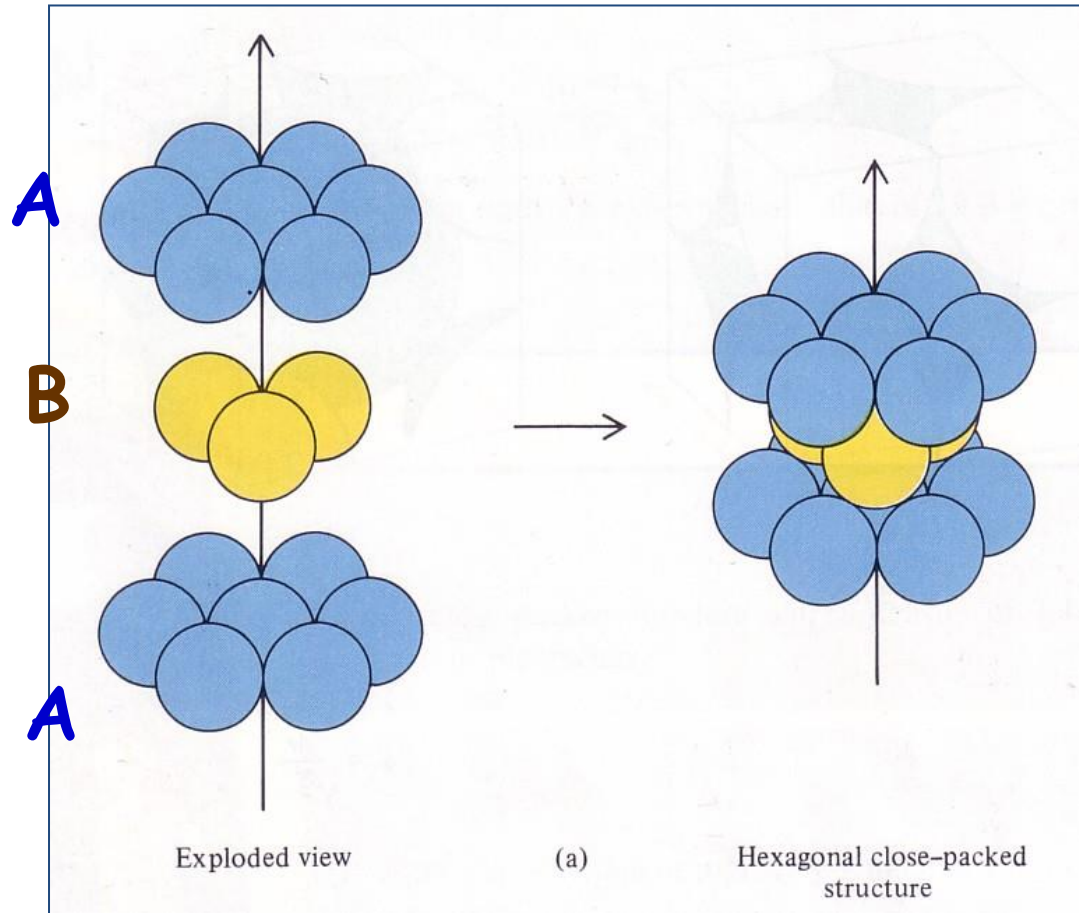
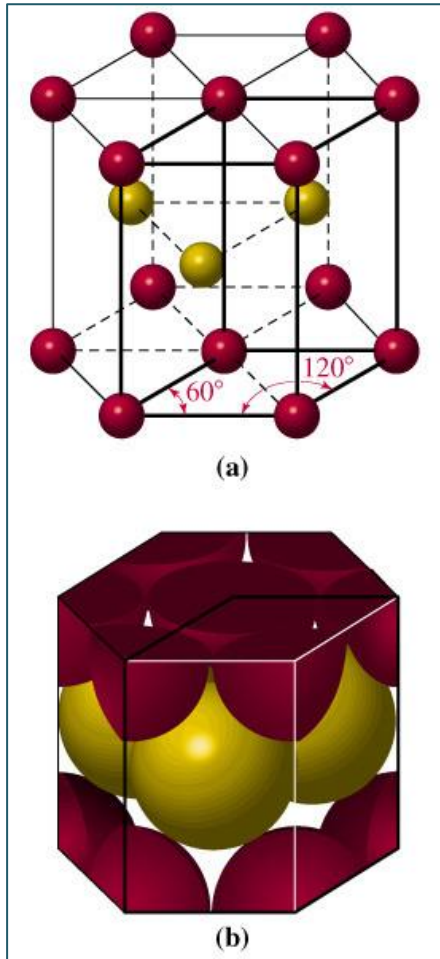
☀ การจัดเรียงแต่ละชั้นของ **ccp** เป็นแบบ **ABCA** โดยชั้นที่ 2 (**B**) ทรงกลมถูกบรรจุลงช่องว่างของทรงกลมในชั้นที่ 1 (**A**) ส่วนชั้นที่ 3 (**C**) ทรงกลมจะถูกบรรจุลงช่องว่างของทรงกลมในชั้นที่ 2 (**B**)

Cubic Close-Packed (ccp) หรือ fcc



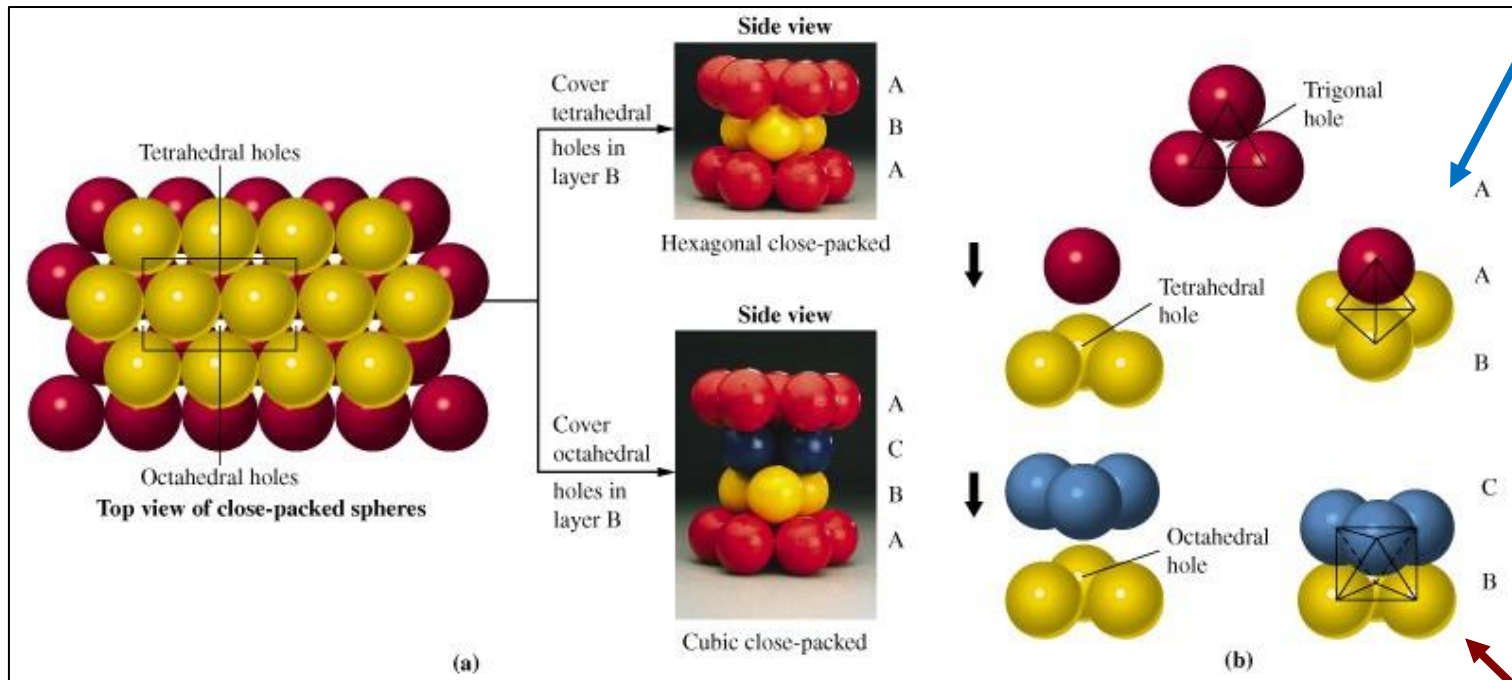
Hexagonal Close-Packed (hcp)

-!!!! **A**B**A**B**A**B..



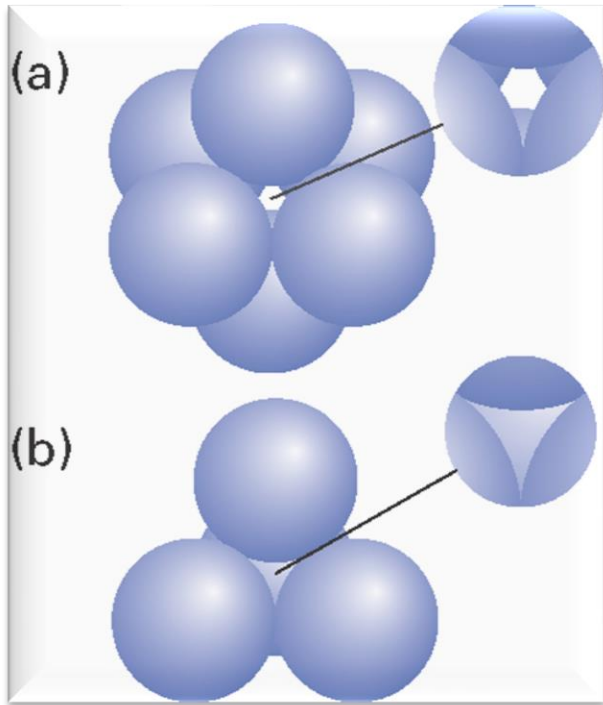
ช่องว่างภายในโครงสร้างผลึก

ช่องว่างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral holes)

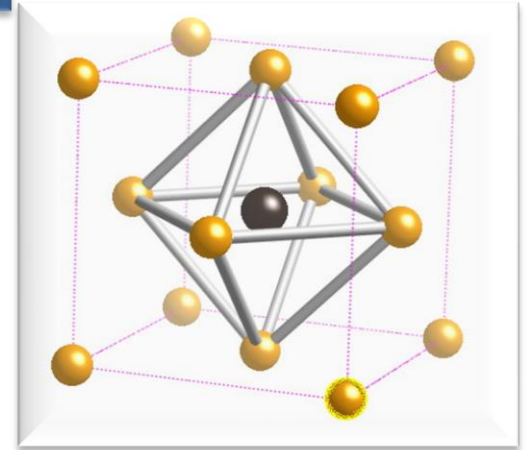


ช่องว่างทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral holes)

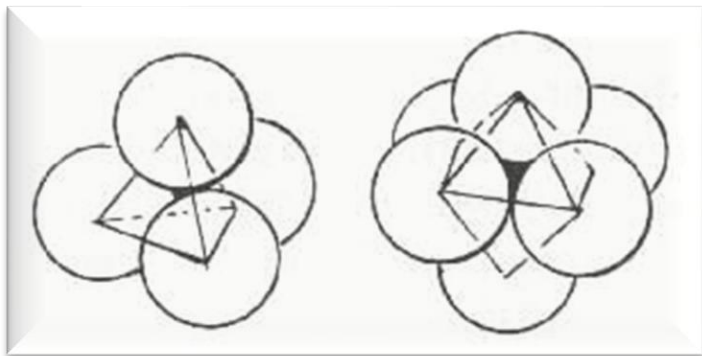
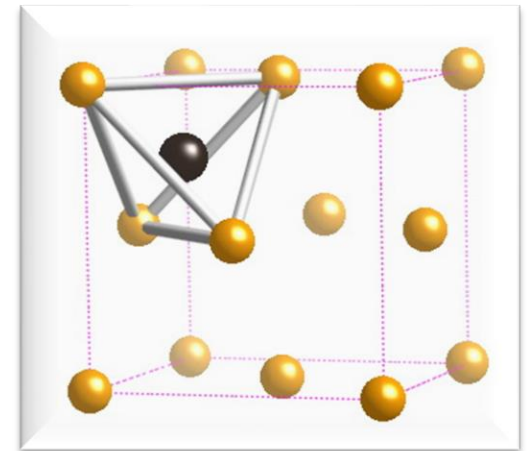
Holes in close-packed structures



Octahedral hole
fcc



Tetrahedral hole
hcp



EX.1 ผลึกทองคำมีโครงสร้างแบบ ccp (fcc) จงคำนวณความหนาแน่นของผลึกนี้ (Au มีรัศมีอะตอมเท่ากับ 144 pm)

ccp มีขอบยาว $a = 8^{1/2}r$, $a = 8^{1/2}(144 \text{ pm}) = 407 \text{ pm}$

V ของหน่วยเซลล์

$$V = a^3 = (407 \text{ pm})^3 \times \left(\frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \right)^3 \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} \right)^3$$

$$V = 6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

1 หน่วยเซลล์ มี 8 มุม 6 ด้าน จำนวนอะตอมในเซลล์ $= (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$

$$m = \frac{4 \text{ atoms}}{1 \text{ unit cell}} \times \frac{197.0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ atoms}}$$

$$\rightarrow m = 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/unit cell}$$

ความหนาแน่น (d)

$$d = \frac{m}{V} = \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g}}{6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 19.4 \text{ g/cm}^3$$

อาจใช้สูตร

$$d = nM/N_A V$$

EX .2 โลหะ **Mg** มีโครงสร้างแบบ **hcp** และมี ความหนาแน่น **1.74 g/cm³**
จงคำนวณของหรัศมีอะตอมของ **Mg**

$$V_{\text{hcp}} = \frac{\text{มวลอะตอมของ Mg}}{\text{ความหนาแน่นของ Mg}} \rightarrow V_{\text{hcp}} = \frac{24.31 \text{ g Mg/mol Mg}}{1.74 \text{ g/cm}^3} = 14.0 \text{ cm}^3/\text{mol Mg}$$

Packing efficiency ของ hcp = 74%

$$V_{\text{ของ Mg atoms}} = 0.74 \times 14.0 \text{ cm}^3/\text{mol Mg} = 10.4 \text{ cm}^3/\text{mol Mg}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของ Mg 1 atom} &= \frac{10.4 \text{ cm}^3}{1 \text{ mol Mg}} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{6.022 \times 10^{23} \text{ Mg atoms}} \\ &= 1.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{atom Mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรทรงกลม, } V &= (4/3)\pi r^3 = 1.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \\ r^3 &= 4.13 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ r &= 1.60 \times 10^{-8} \text{ cm} = 160 \text{ pm} \end{aligned}$$

Ex.3 ถ้าความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ NaCl เท่ากับ 564 pm จง
คำนวณหาความหนาแน่นของ NaCl (g/cm^3)

ใน 1 หน่วยเซลล์ NaCl ประกอบด้วย Na^+ 4 ไอออนและ Cl^- 4 ไอออน

$$\text{มวลรวม} = 4(22.99 + 35.45) \text{ amu} = 233.8 \text{ amu}$$

$$\text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์ } V = a^3 = (564 \text{ pm})^3$$

ความหนาแน่น D =
ของหน่วยเซลล์

$$\frac{m}{V}$$

$$\begin{aligned} \text{NaCl } 6.02 \times 10^{23} \text{ ion} \text{ หนัก} &= 58.44 \text{ g} \\ 8 \text{ ion} &= \frac{58.44 \times 4}{6.02 \times 10^{23}} \end{aligned}$$

$$= \frac{(233.8 \text{ amu}) \left(\frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ amu}} \right)}{(564 \text{ pm})^3 \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{10} \text{ pm}} \right)^3}$$

$$= 2.16 \text{ g}/\text{cm}^3$$

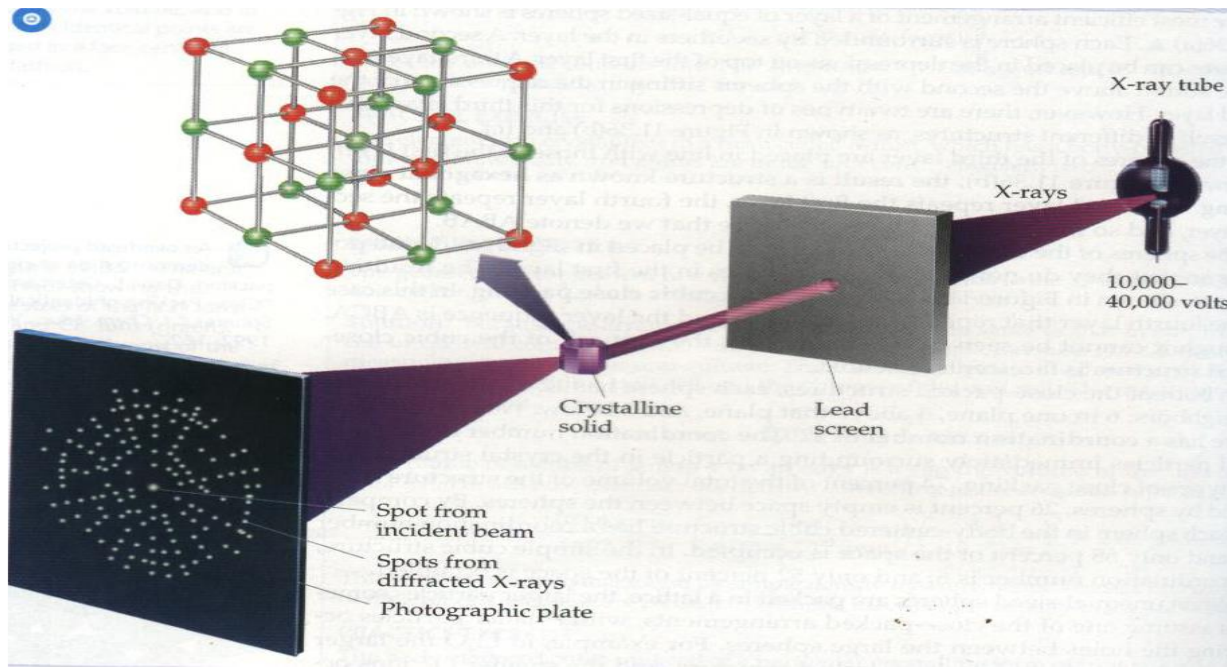
(X-Ray Diffraction by Crystals)

Max von Laue (1912)

☺ การกระเจิงของ **x-ray** โดยหน่วยต่างๆของผลึกของแข็ง

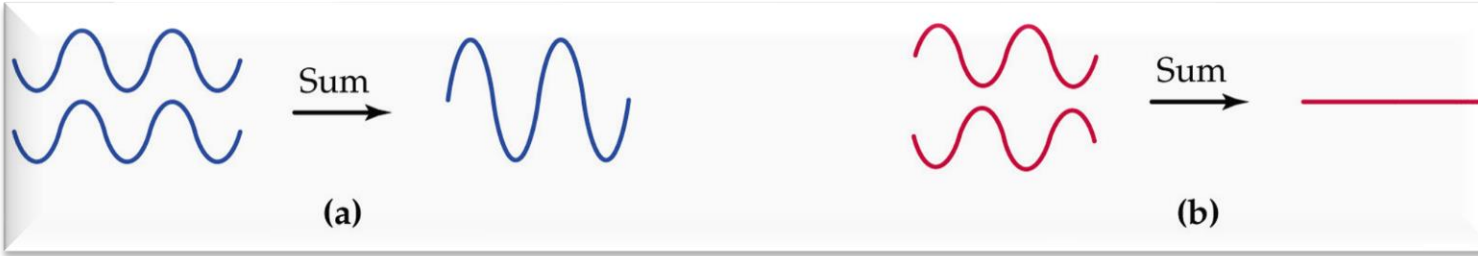
☺ ใช้ศึกษาการจัดเรียงตัวของอนุภาคในโครงร่างผลึก

1. ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์มีขนาดใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างจุดแลตทิซ ดังนั้นแลตทิซจึงสามารถสะท้อนรังสีเอ็กซ์ได้
2. รูปแบบของ **X-ray diffraction** เป็นผลจากการเสริมสร้างและหักล้างกันของคลื่นที่เกิดจากอะตอมต่างๆในผลึก



Electromagnetic radiation

รวมกันแบบหักล้างกัน



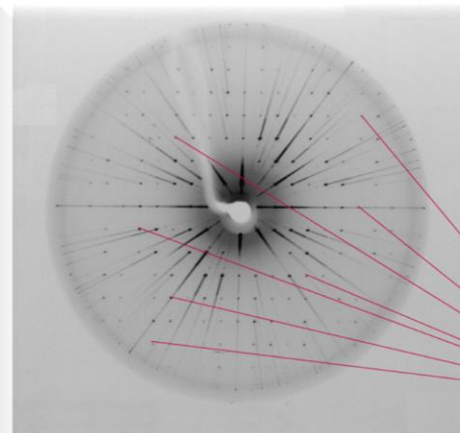
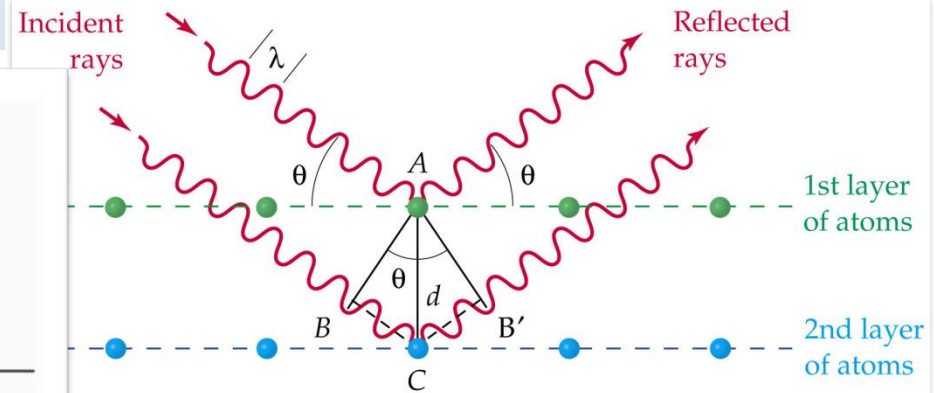
รวมกันแบบเสริมกัน

Bragg equation

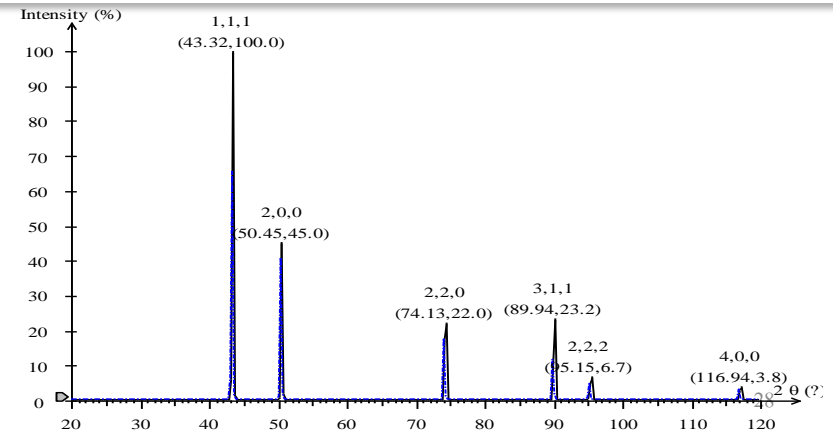
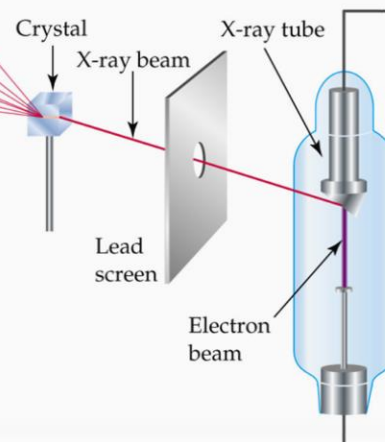
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$n = 1, 2, 3$$

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



Photographic film



Ex.4 รังสีเอกซ์มีความยาวคลื่น 0.154 nm ตกกระทบผลึก Al ได้มุมสะท้อน 19.3° อนุमानว่า $n = 1$ จงคำนวณระยะห่างระหว่างชั้นของ Al อะตอมในหน่วย pm

Solution

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d = \frac{0.154 \text{ nm} \times \frac{1000 \text{ pm}}{\text{nm}}}{2 \sin 19.3^\circ} = 233 \text{ pm}$$

ชนิดของผลึก (Types of Crystals)

ผลึกไอออนิก (Ionic crystals)

ผลึกโมเลกุล (Molecular crystals)

ผลึกโคเวเลนต์ (Covalent crystals)

ผลึกโลหะ (Metallic crystals)

Table 5 สมบัติทั่วไปของผลึกชนิดต่างๆ

Type of Crystal	Force(s) Holding the Units Together	General Properties	Examples
Ionic	Electrostatic attraction	Hard, brittle, high melting point, poor conductor of heat and electricity	NaCl, LiF, MgO, CaCO ₃
Covalent	Covalent bond	Hard, high melting point, poor conductor of heat and electricity	C (diamond), [†] SiO ₂ (quartz)
Molecular*	Dispersion forces, dipole-dipole forces, hydrogen bonds	Soft, low melting point, poor conductor of heat and electricity	Ar, CO ₂ , I ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sucrose)
Metallic	Metallic bond	Soft to hard, low to high melting point, good conductor of heat and electricity	All metallic elements; for example, Na, Mg, Fe, Cu

ชนิดผลึกขึ้นกับแรงยึดเหนี่ยว

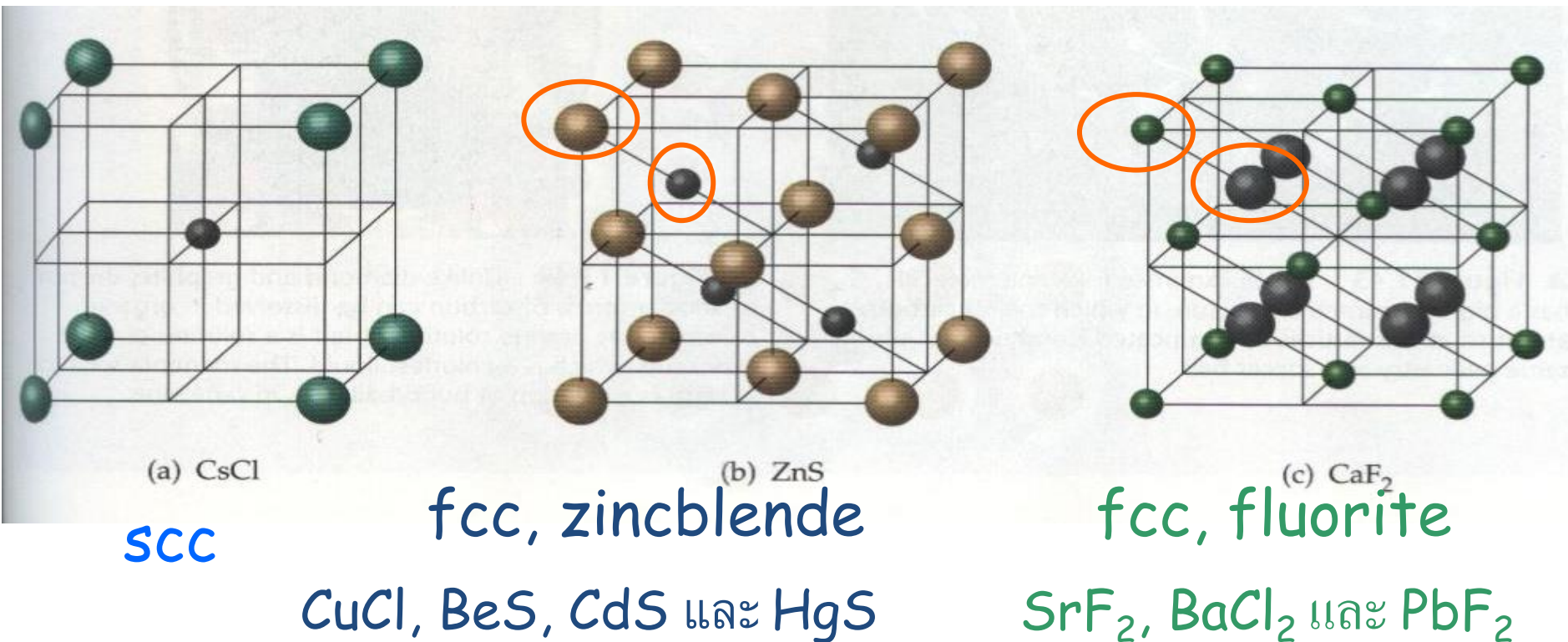
สมบัติทั่วไปของผลึกชนิดต่างๆ

ชนิดผลึก	แรงยึดเหนี่ยว	สมบัติทั่วไป	ตัวอย่าง
ไอออนิก	แรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์ (แรง庫ลอมบ์)	แข็ง เปราะ จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและนำความร้อนต่ำ	NaCl LiF MgO CaCO_3
โคเวเลนต์	พันธะโคเวเลนต์	แข็ง จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและนำความร้อนต่ำ	C (เพชร) SiO_2 (ควอตซ์)
โมเลกุล	แรงดิสเพอร์ชัน แรงไดโพล-ไดโพล พันธะไฮโดรเจน	อ่อน จุดหลอมเหลวต่ำ นำไฟฟ้าและนำความร้อนต่ำ	Ar CO_2 I_2 H_2O $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
โลหะ	พันธะโลหะ	อ่อนถึงแข็ง จุดหลอมเหลวต่ำถึงสูง นำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี	โลหะทุกชนิด

1. ผลึกไอออนิก (Ionic crystals)

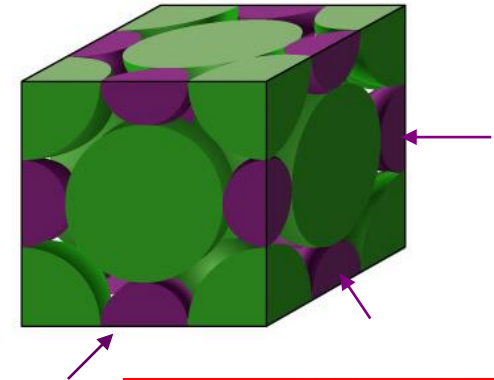
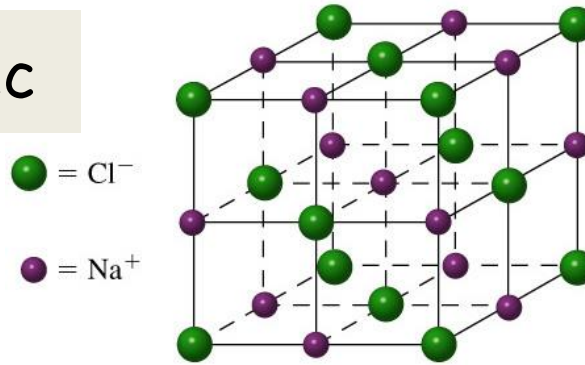
- ประกอบด้วยอนุภาคที่มีประจุ
- **anions** และ **cations** มีขนาดแตกต่างกันมาก

ผลึกแข็ง เพราะ จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและนำความร้อน



Ex.5 ใน NaCl 1 หน่วยเซลล์ ประกอบด้วย Na^+ และ Cl^- กี่ไอออน

NaCl มีโครงสร้างแบบ fcc

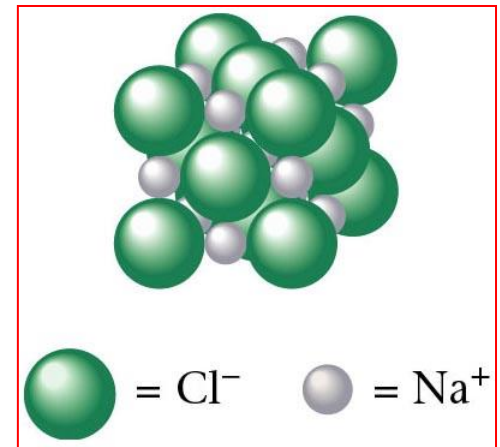


Na^+ มีอยู่ตรงกลาง 1 ไอออนและตามขอบ 12 ขอบ

$$\text{จำนวน } \text{Na}^+ = 1 + 12 \times (1/4) = 4 \text{ ไอออน}$$

Cl^- มีอยู่ตามมุม 8 มุมและตรงกลางหน้า 6 หน้า

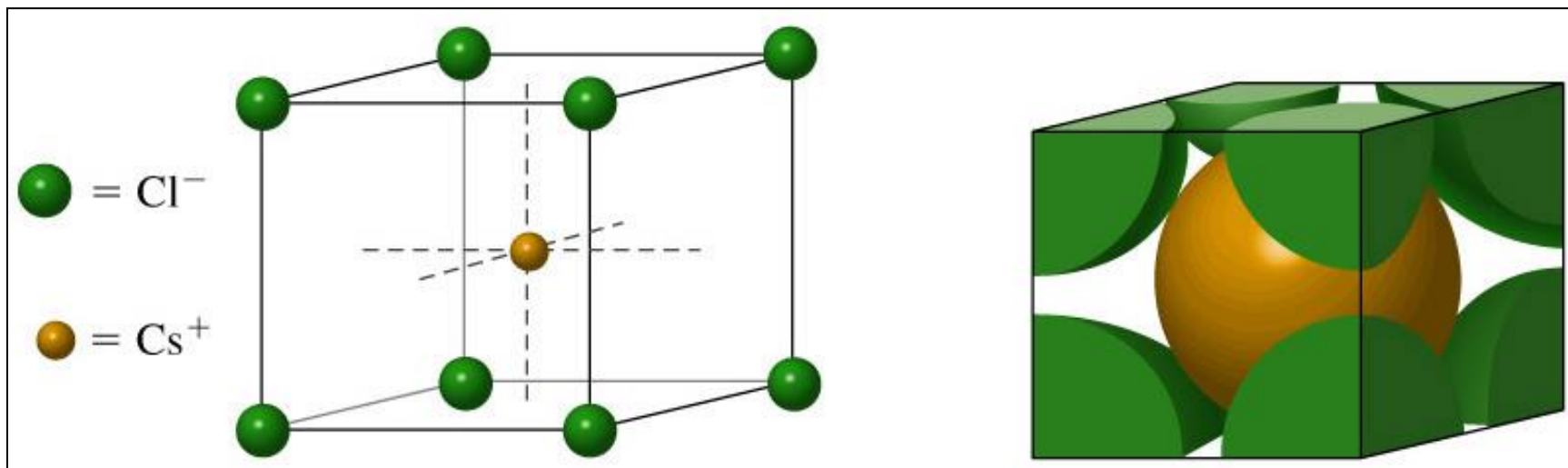
$$\text{จำนวน } \text{Cl}^- = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4 \text{ ไอออน}$$



Note : ใน NaCl 1 หน่วยเซลล์ประกอบด้วย NaCl 4 หน่วยสูตร

CsCl

มีโครงสร้างแบบ scc

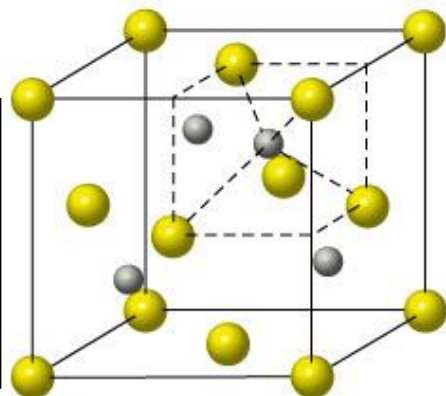


มี $\text{Cs}^+ = 1$ ไอออนและ $\text{Cl}^- = (1/8) \times 8 = 1$ ไอออน
ของแข็งชนิดหนึ่งมีอะตอมของ **A**, **B** และ **C** ในผลึกหน่วยลูกบาศก์ โดยมี
A อยู่ที่มุมทั้ง 8 **B** อยู่ในตำแหน่ง body-centered และ **C** อยู่ที่หน้าทั้ง
6 ของหน่วยเซลล์ หน่วยสูตรของของแข็งนี้คืออะไร

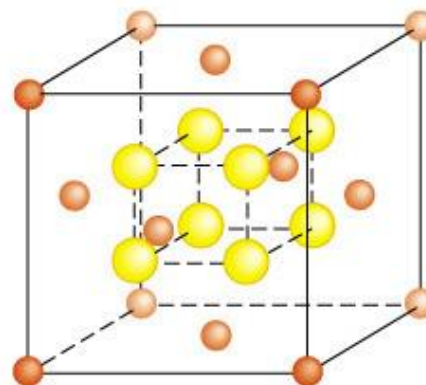




CuCl , BeS ,
 CdS , HgS



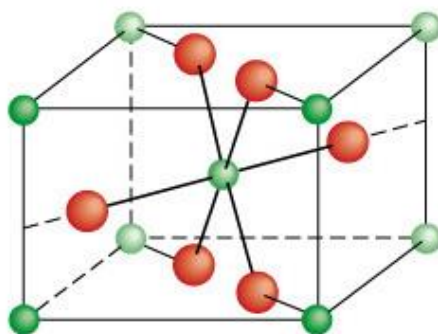
(a) Unit cell of ZnS ,
the zinc blend structure



(b) Unit cell of CaF_2 ,
the fluorite structure



SrF_2 , BaF_2 ,
 BaCl_2 , PbF_2



(c) Unit cell of TiO_2 ,
the rutile structure



2. ผลึกโมเลกุล (Molecular Crystals)

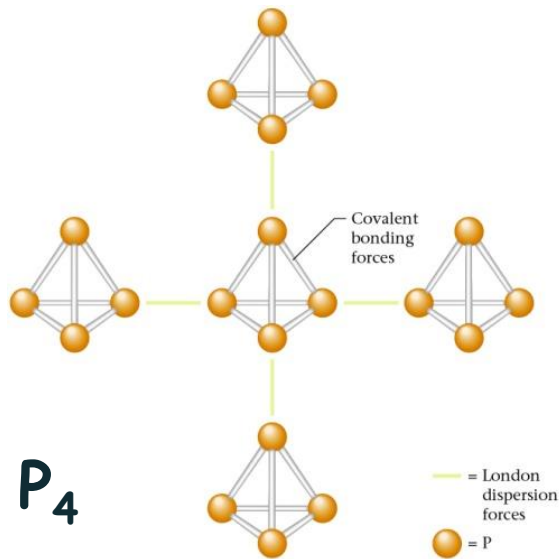
☎ โมเลกุลอยู่ที่จุดแลตทิซ แรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ และ
หรือพันธะไฮโดรเจน

☎ $\text{SO}_2(\text{s})$ มีแรงยึดเหนี่ยวประเภทไดโพล-ไดโพล $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ มีแรงยึด
เหนี่ยวเป็นพันธะไฮโดรเจน

ผลึกโมเลกุลอื่น เช่น I_2 , P_4 , S_8 , C_{10}H_8

☎ ผลึกโมเลกุลมีโมเลกุลอยู่ใกล้กันมาก (ยกเว้นน้ำแข็ง) แรงแวน
เดอร์วาลส์ ค่อนข้างอ่อน ผลึกจึงเปราะ และ จุดหลอมเหลวต่ำกว่า $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

(molecular crystals)



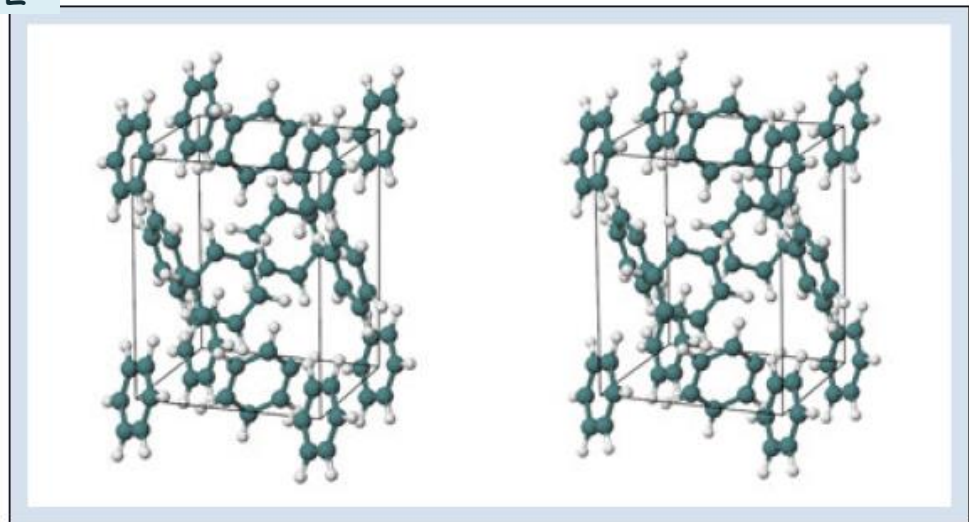
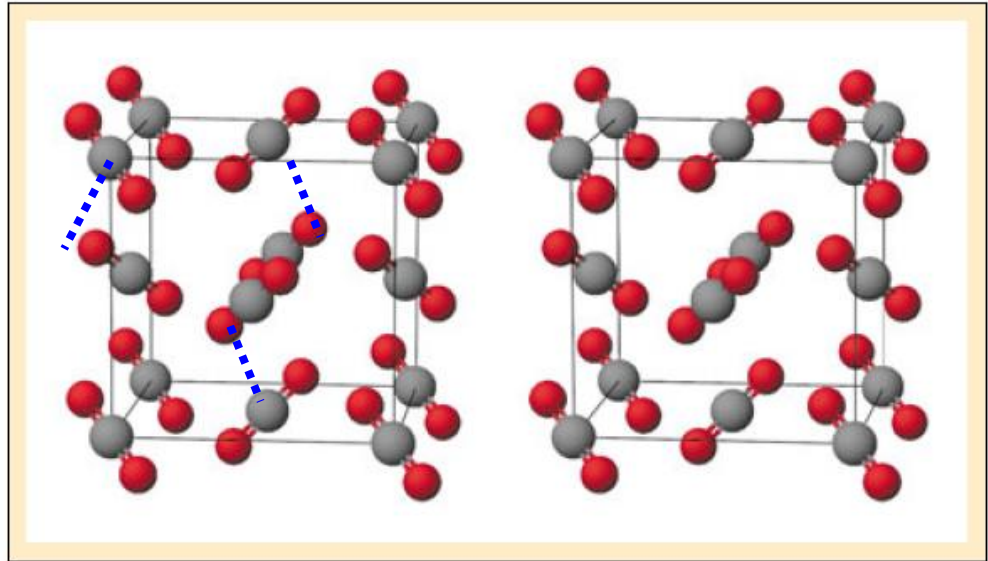
อะตอมหรือโมเลกุลยึด
กันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์
หรือพันธะไฮโดรเจน

Ar , SO_2 , CO_2 ,
 H_2O , I_2 , S_8

C_6H_6



CO_2



(b)

3. ผลึกโคเวเลนต์ (Covalent Crystals)

- ⌚ ประกอบด้วยอนุภาคยึดกันอยู่ด้วยพันธะโคเวเลนต์ในโครงร่างสองและสามมิติ
- ⌚ แกรไฟท์ มี C เกิด sp^2 hybridization ยึดกันเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมกับ 3C ส่วน unhybridized 2p ใช้ใน pi bonding จะเคลื่อนที่รอบๆ แกรไฟท์จึงนำไฟฟ้าในแนวระนาบ แต่เปราะเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้น ใช้ทำไส้ดินสอ รีบบิ้นเครื่องคอมฯ
- ⌚ เพชร มี C เกิด sp^3 hybridization ยึดกันแบบ 3 มิติ ผลึกจึงแข็ง จุดหลอมเหลวสูง (3550°C)
- ⌚ ควอตซ์ (SiO_2) เรียงตัวคล้ายเพชร มีความแข็งค่อนข้างสูง จุดหลอมเหลวสูง (1610°C)

C(diamond), C(graphite), SiO₂ (quartz), SiC

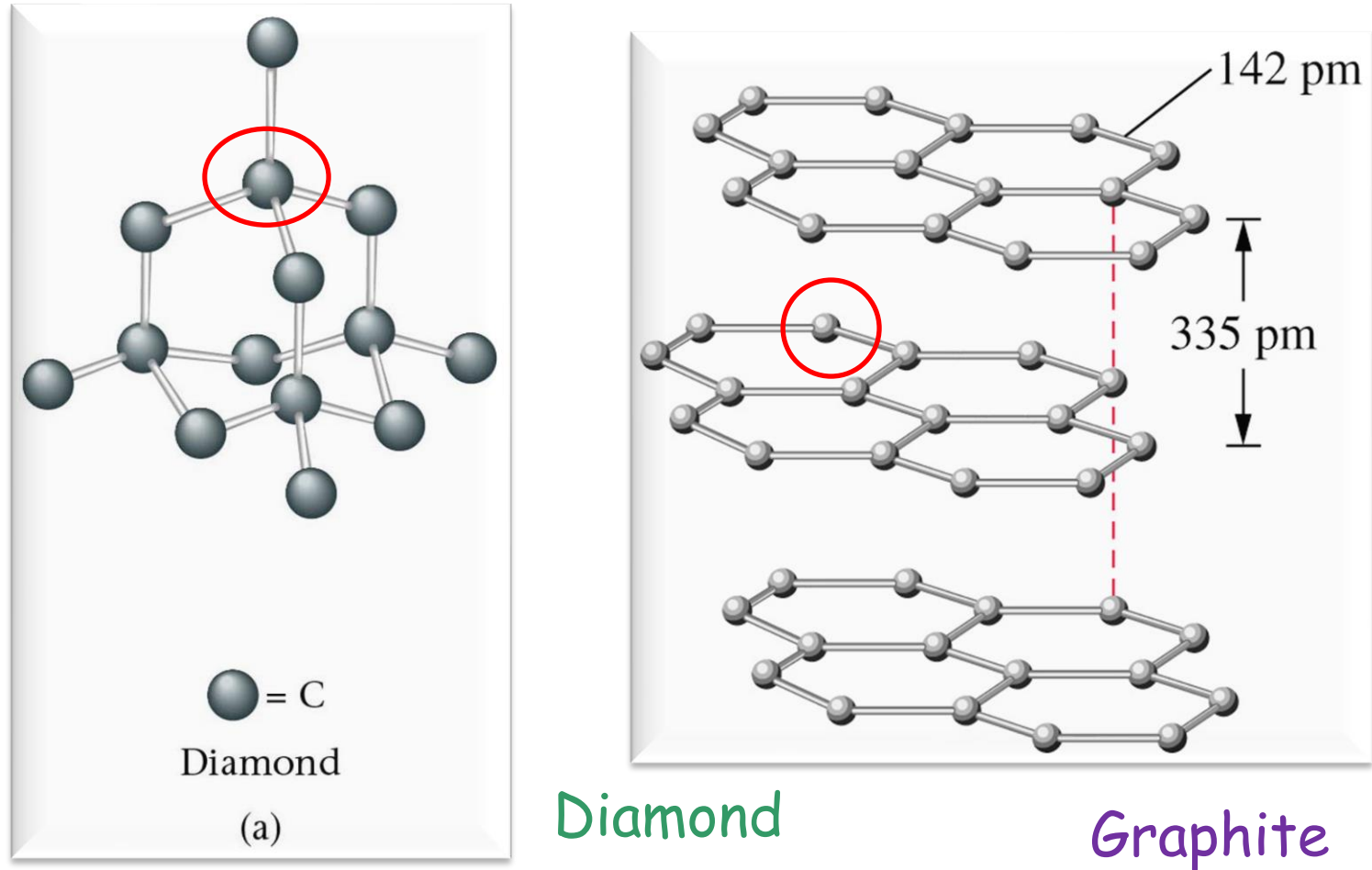
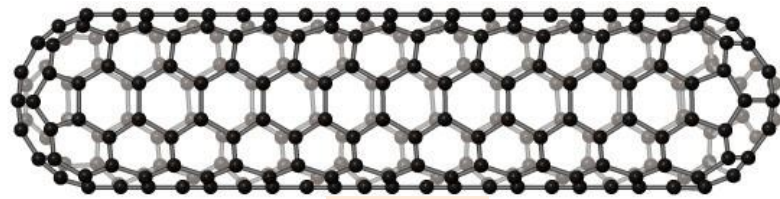
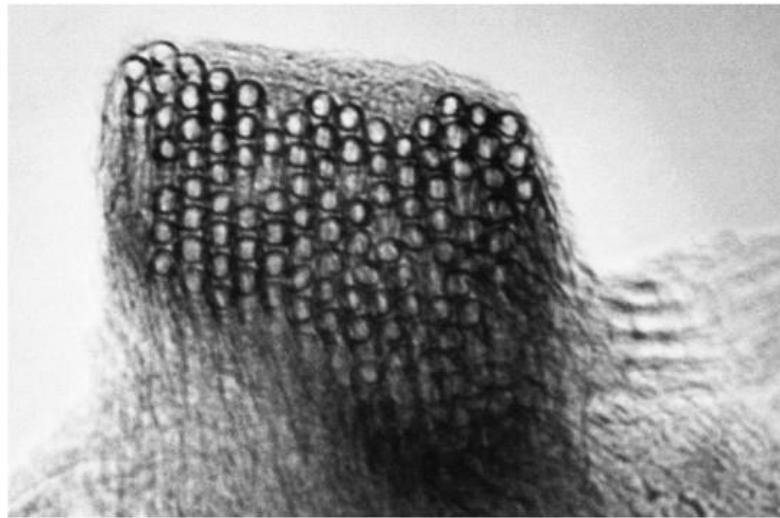


Fig 26 โครงสร้างของ (a) เพชร จับกันแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า และ (b) แกรไฟต์ จับกันแบบสามเหลี่ยมแบนราบมีระยะห่างระหว่างระนาบ 335 pm

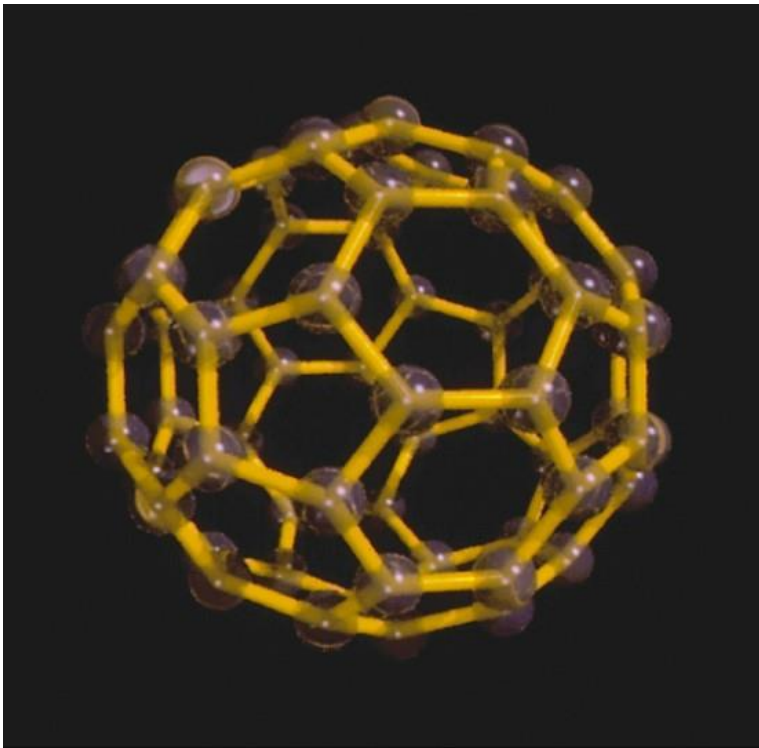


(a)



(b)

(b)

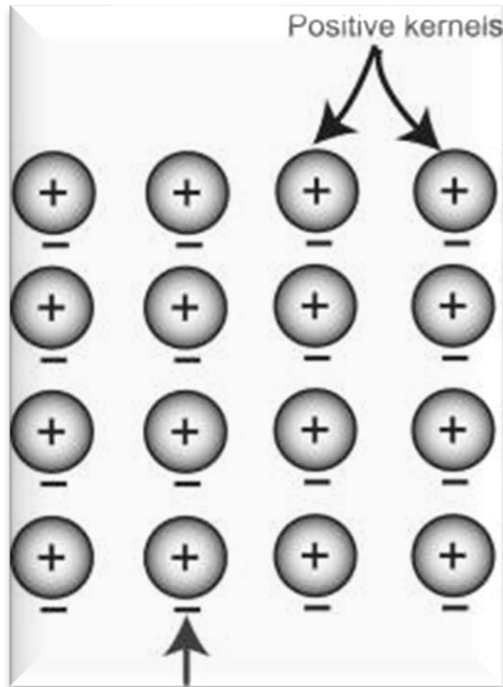


(c)

sp^2C ในรูปต่างๆ (a) nanotube , (b) กลุ่ม nanotube
และ (c) buckyball (C_{60})

5. ผลึกโลหะ (metallic Crystals)

Electron sea model



พันธะโลหะเกิดจากการที่ไอออนบวกอยู่กับที่ เรียงเป็นแนวอย่างเป็นระเบียบ ฝังตัวอยู่ในทะเลของเวเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ได้ทั่วผลึก จึงนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี

- Simple cubic
- Body centered cubic
- Face centered cubic
- Hexagonal close packed

Metallic Crystals

อะตอมของโลหะอาจมี lattice แบบ bcc, fcc, hcp

1A																		8A
	2A												3A	4A	5A	6A	7A	
Li	Be												Al					
Na	Mg												Ga					
K	Ca	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B								
Rb	Sr	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn							
Cs	Ba	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn					
		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb					

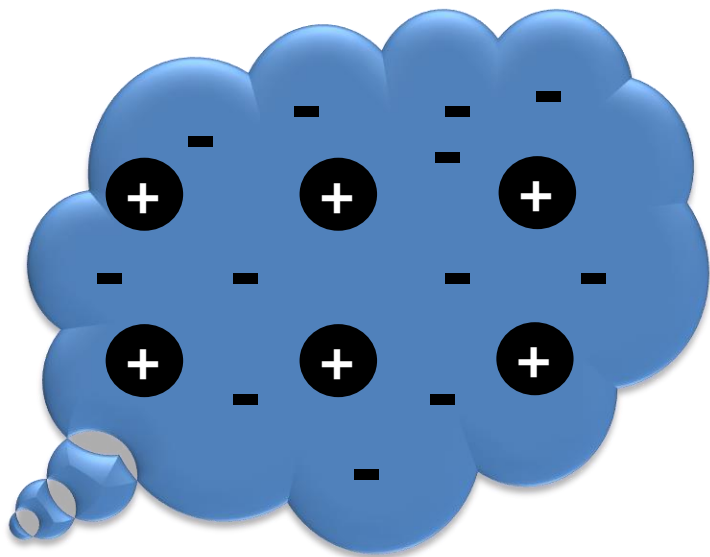
Hexagonal
close-packed

Face-centered cubic

Body-centered cubic

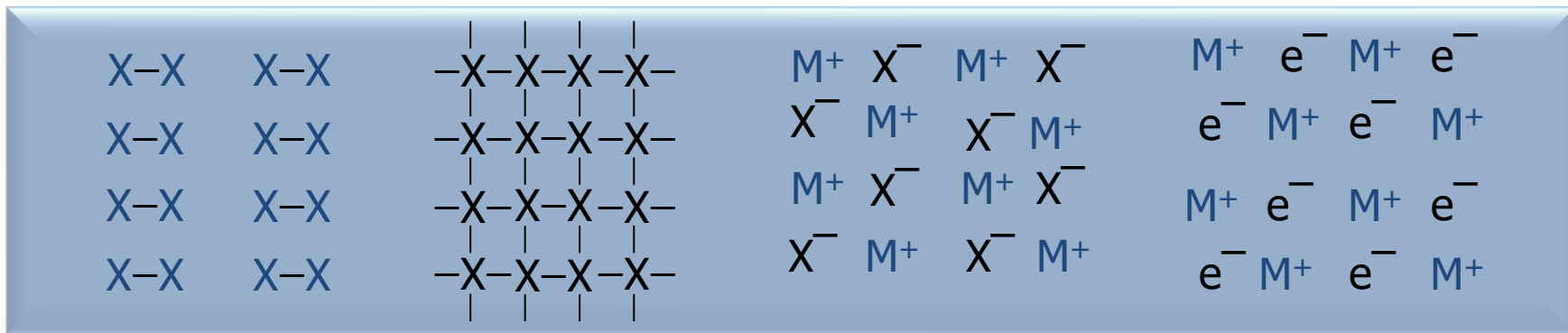
Other structures
(see caption)

Mn = simple cubic, Ga = orthorhombic, In and Sn = tetragonal, Hg = rhombohedral



Simple cubic
Body-centered cubic
Face-centered cubic
Hexagonal close-packed

The "electron sea" model



Molecular

**Network
covalent**

Ionic

Metallic

การเปลี่ยนแปลงสถานะ (Phase Changes)

Phase ส่วนที่เป็นเนื้อเดียวกันของระบบ โดยมีขอบเขตที่แน่นอนและแยกจากส่วนอื่นของระบบ

Phase change การเปลี่ยนจากเฟสหนึ่งไปเป็นอีกเฟสหนึ่งเมื่อมีการให้หรือคายพลังงาน เช่น ของแข็ง => ของเหลว => แก๊ส

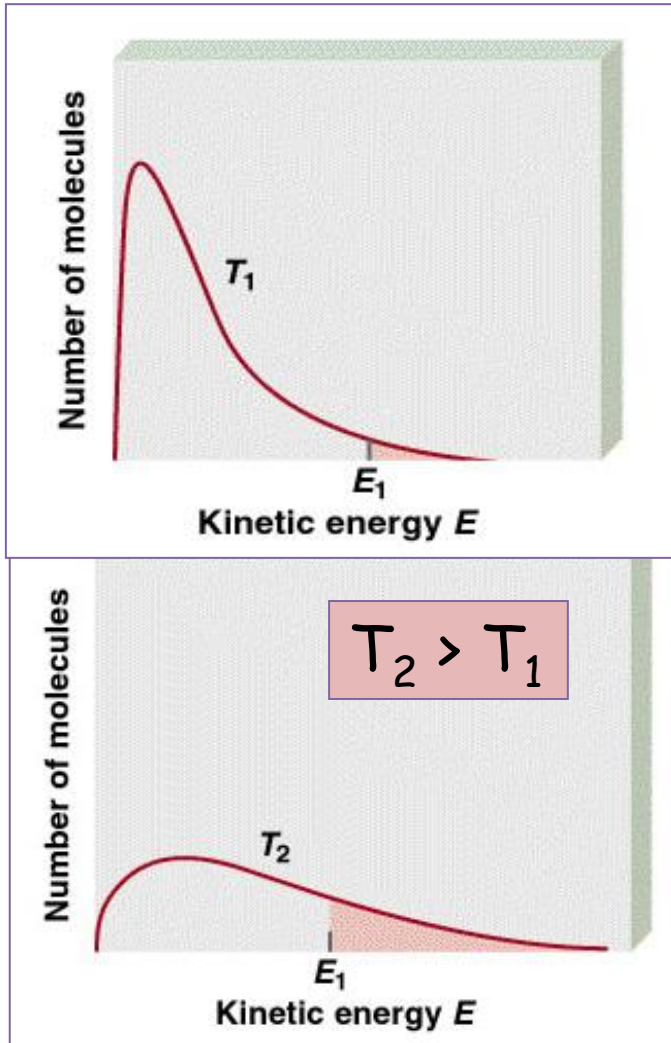
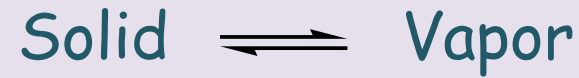
สมดุลระหว่างสถานะ (Phase equilibrium)

สมดุลระหว่างของเหลวและไอ

สมดุลระหว่างของเหลวและของแข็ง

สมดุลระหว่างของแข็งและไอ

1. สมดุลระหว่างของเหลวและไอ (Liquid-Vapor Equilibrium)



😊 ที่อุณหภูมิสูงกว่าจะมีจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์มากกว่า

😊 เมื่อโมเลกุลของเหลวมีพลังงานมากพอจะหลุดจากผิวของของเหลว เรียกว่า การระเหย หรือ การกลายเป็นไอ (Evaporation หรือ Vaporization)

😊 ที่สมดุลของไอและของเหลว เกิดความดันไอ (Vapor pressure) ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ วัดได้โดยมานอมิเตอร์

😊 ความดันไอเป็นสมบัติเฉพาะตัวของสาร แรงแยัดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลต่ำ ความดันไอสูง จุดเดือดต่ำ

Fig 29 การกระจายพลังงานจลน์ของโมเลกุลที่อุณหภูมิ $T_2 > T_1$

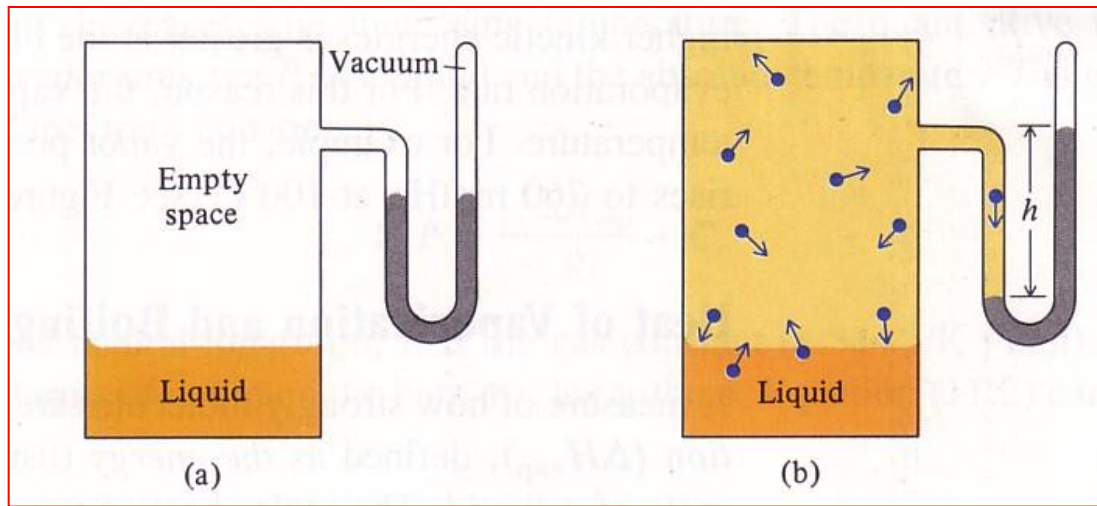


Fig 30 เครื่องวัดความดันไอของของเหลว (a) ก่อนการระเหย และ (b) ที่สมดุล

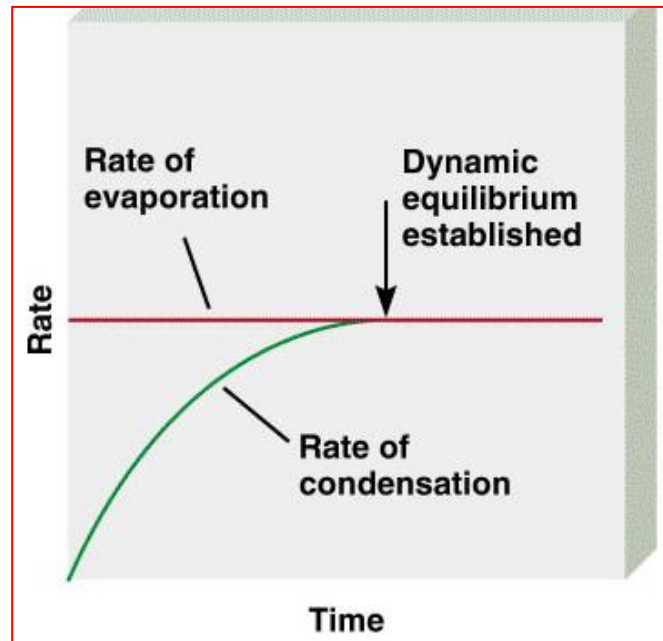


Fig 31 อัตราของการระเหยและการควบแน่นที่อุณหภูมิคงที่

ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอและจุดเดือด (Heat of Vaporization and Boiling Point)

ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไต่อโมล
(Molar heat of vaporization, ΔH_{vap})

😊 พลังงานที่ใช้ในการระเหยของเหลว 1 โมล ให้เป็นไอหมด

$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{liquid}} = -\Delta H_{\text{condensation}}$$

😊 ΔH_{vap} หาได้จากการทดลอง

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

Clausius-Clapeyron Equation

P = ความดันไอ T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) C = ค่าคงที่

R = ค่าคงที่ของแก๊ส = $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

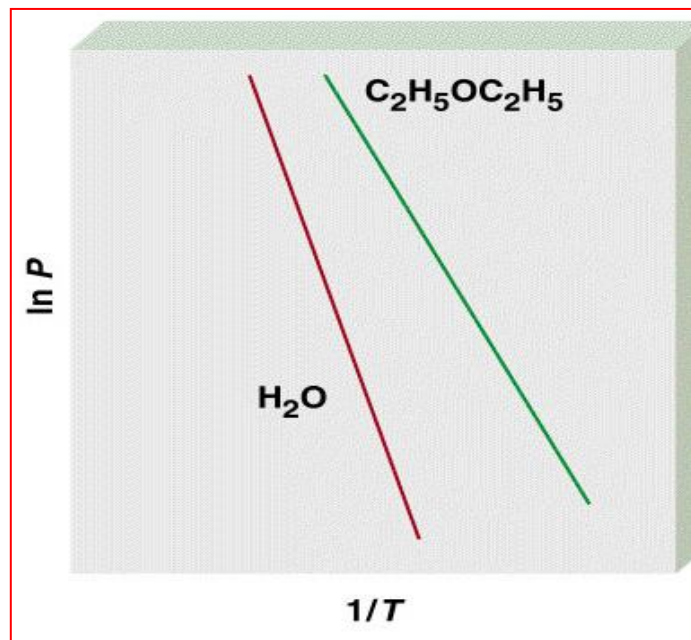


Fig 32 การพล็อตของ $\ln P$ vs. $1/T$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

$$\text{Slope} = -\Delta H_{\text{vap}} / R$$

การคำนวณหาความดันไอที่อุณหภูมิอื่น

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C \quad \ln P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C$$

$$\ln P_1 - \ln P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} \right)$$

$$\ln P_1 - \ln P_2 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

Vapor Pressure vs. Temperature

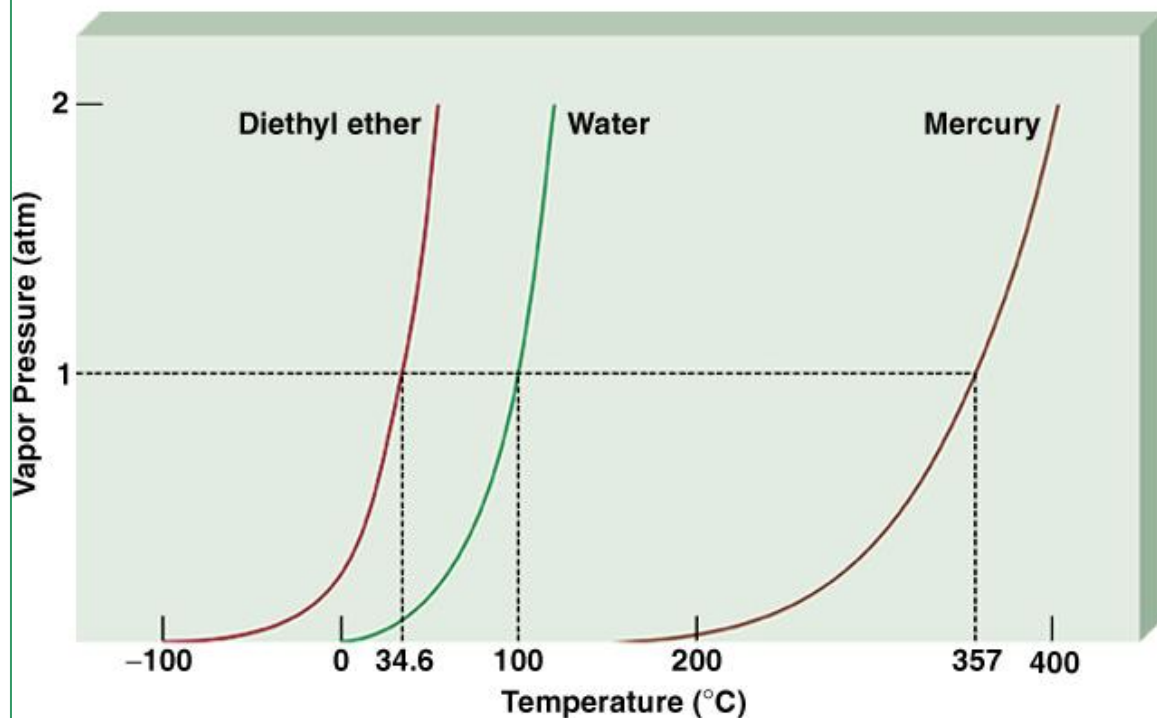


Fig 33 การเพิ่มขึ้นของ
ความดันไอกับอุณหภูมิ

- 😊 จุดเดือดปกติ (Normal boiling point) เป็นอุณหภูมิที่ความดันไอของของเหลวเท่ากับความดันบรรยากาศ (ที่ 1 atm)
- 😊 T_b แปรผันในทิศทางเดียวกับ ΔH_{vap}
- 😊 T_b และ ΔH_{vap} บอกถึงความแรงของ **intermolecular forces**

EX 6 ความดันไอของ ethyl ether เท่ากับ 401 mmHg ที่ 18.0 °C
จงคำนวณหา ความดันไอของ ethyl ether ที่ 32.0 °C

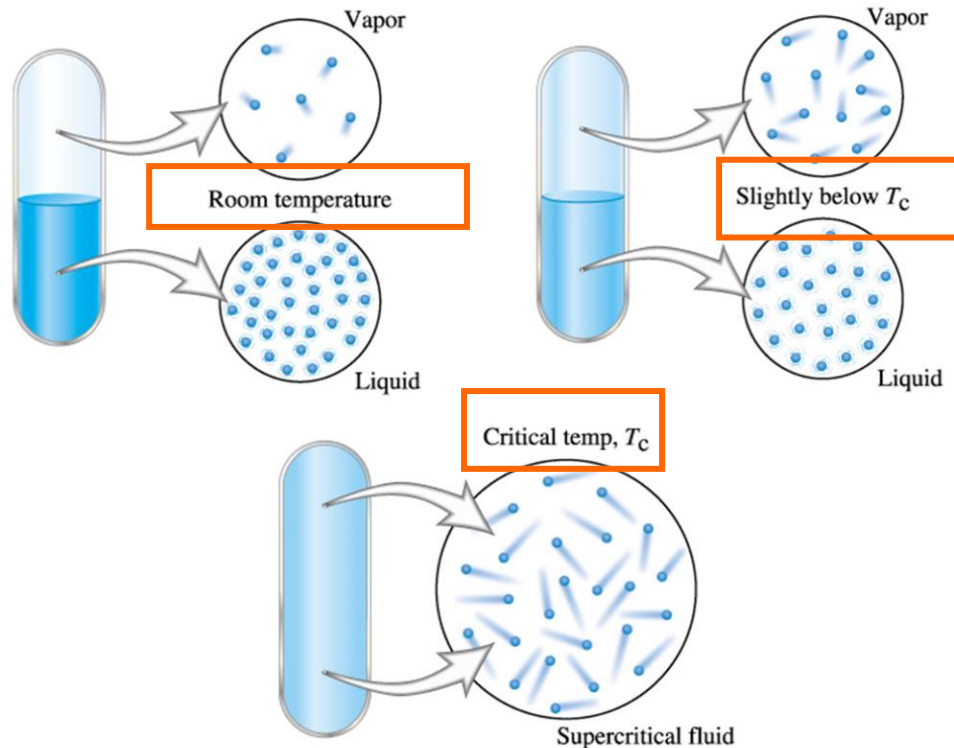
$$\begin{array}{ll} P_1 = 401 \text{ mmHg}, & T_1 = 18.0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 291 \text{ K} \\ P_2 = ? & T_2 = 32.0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 305 \text{ K} \end{array}$$

$$\ln \frac{401}{P_2} = \frac{26,000 \text{ J.mol}^{-1}}{8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}} \left[\frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})} \right]$$

$$\frac{401}{P_2} = 0.6106$$

$$P_2 = 657 \text{ mmHg}$$

The critical point



T_c เป็นอุณหภูมิสุดท้ายที่ของเหลวทั้งหมดจะเปลี่ยนสถานะไปเป็นแก๊ส (จะมองไม่เห็นรอยต่อระหว่างของเหลวกับแก๊ส)

Critical temperature (T_c) : อุณหภูมิสูงสุดที่ทำให้แก๊สกลายเป็นของเหลวได้ ถ้า T สูงกว่านี้ไม่สามารถทำให้แก๊สกลายเป็นของเหลวได้ ไม่ว่าจะใช้ P เท่าใดก็ตาม

Critical pressure (P_c) : ความดันต่ำสุดที่จะทำให้แก๊สกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิวิกฤต

Some critical temperatures, T_c , and critical pressures, P_c

มีการประยุกต์ใช้
Supercritical fluid
เช่น CO_2 สกัดสารใน
ห้องปฏิบัติการโดยเครื่อง
Supercritical fluid
extractor (SFE) และ
ใช้ในอุตสาหกรรม
นิยมใช้ CO_2 เพราะ หา
ได้ง่ายและใช้ T_c , P_c
ค่อนข้างต่ำ

Table 6

Some Critical Temperatures, T_c , and Critical Pressures, P_c

Substance	T_c , K	P_c , atm
“Permanent” gases^a		
H_2	-239.7	33.3
N_2		126.2
O_2	-118.2	154.8
CH_4		191.1
“Nonpermanent” gases^b		
CO_2		304.2
HCl		324.6
NH_3	132.7	405.7
SO_2		431.0
H_2O	374.3	647.3

^a“Permanent” gases cannot be liquefied at 25 °C (298 K).

^b“Nonpermanent” gases can be liquefied at 25 °C.

Table 7 ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของสารบางชนิด

Substance	Boiling Point* (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Argon (Ar)	-186	6.3
Benzene (C ₆ H ₆)	80.1	31.0
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	78.3	39.3
Diethyl ether (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	34.6	26.0
Mercury (Hg)	357	59.0
Methane (CH ₄)	-164	9.2
Water (H ₂ O)	100	40.79

* Measured at 1 atm.

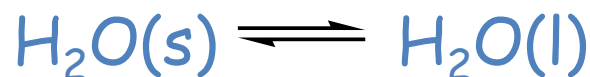
Table 8 ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของสารบางชนิด

Substance	Melting Point* (°C)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
Argon (Ar)	-190	1.3
Benzene (C ₆ H ₆)	5.5	10.9
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	-117.3	7.61
Diethyl ether (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	-116.2	6.90
Mercury (Hg)	-39	23.4
Methane (CH ₄)	-183	0.84
Water (H ₂ O)	0	6.01

* Measured at 1 atm.

2. สมดุลระหว่างของเหลวและของแข็ง (Liquid-Solid Equilibrium)

จุดหลอมเหลว (melting point) ของของแข็ง หรือ จุดเยือกแข็งของของเหลว (freezing point) เป็นอุณหภูมิที่ของแข็งและของเหลวอยู่สมดุลกัน



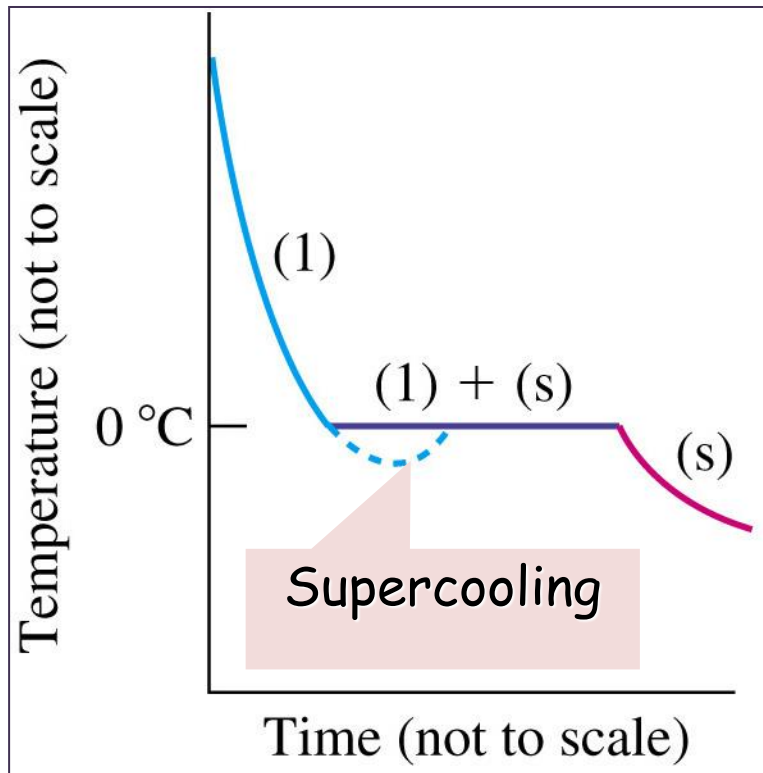
ที่ 1 atm 0 °C : น้ำแข็งและน้ำอยู่ในสมดุลไดนามิก

ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวต่อโมล

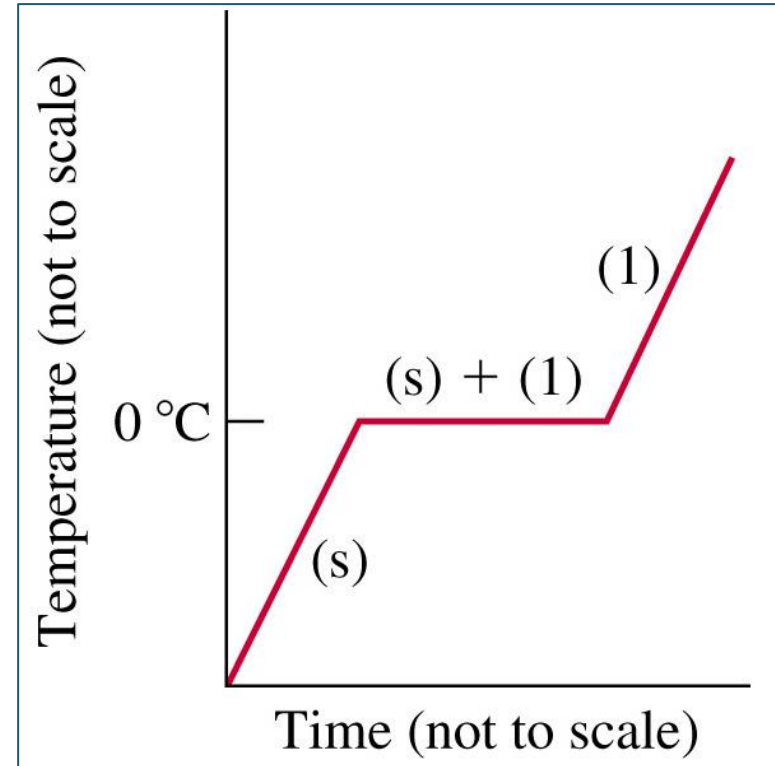
(Molar heat of fusion, ΔH_{fus})

- 😊 พลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลวของแข็ง 1 โมลให้เป็นของเหลวหมด
- 😊 โดยทั่วไป ΔH_{fus} มีค่าน้อยกว่า ΔH_{vap}

Freezing Point



Melting Point



Supercooling เกิดจากการดึงความร้อนออกจากของเหลวเร็วไปทำให้โมเลกุลไม่มีเวลาเรียงตัวให้เข้าที่โครงผลึก จึงเคลื่อนที่ต่อไป เมื่อบางส่วนเรียงเข้าสู่โครงผลึกมีการเกาะเพิ่มขึ้นจึงคายพลังงานศักย์ออกมา

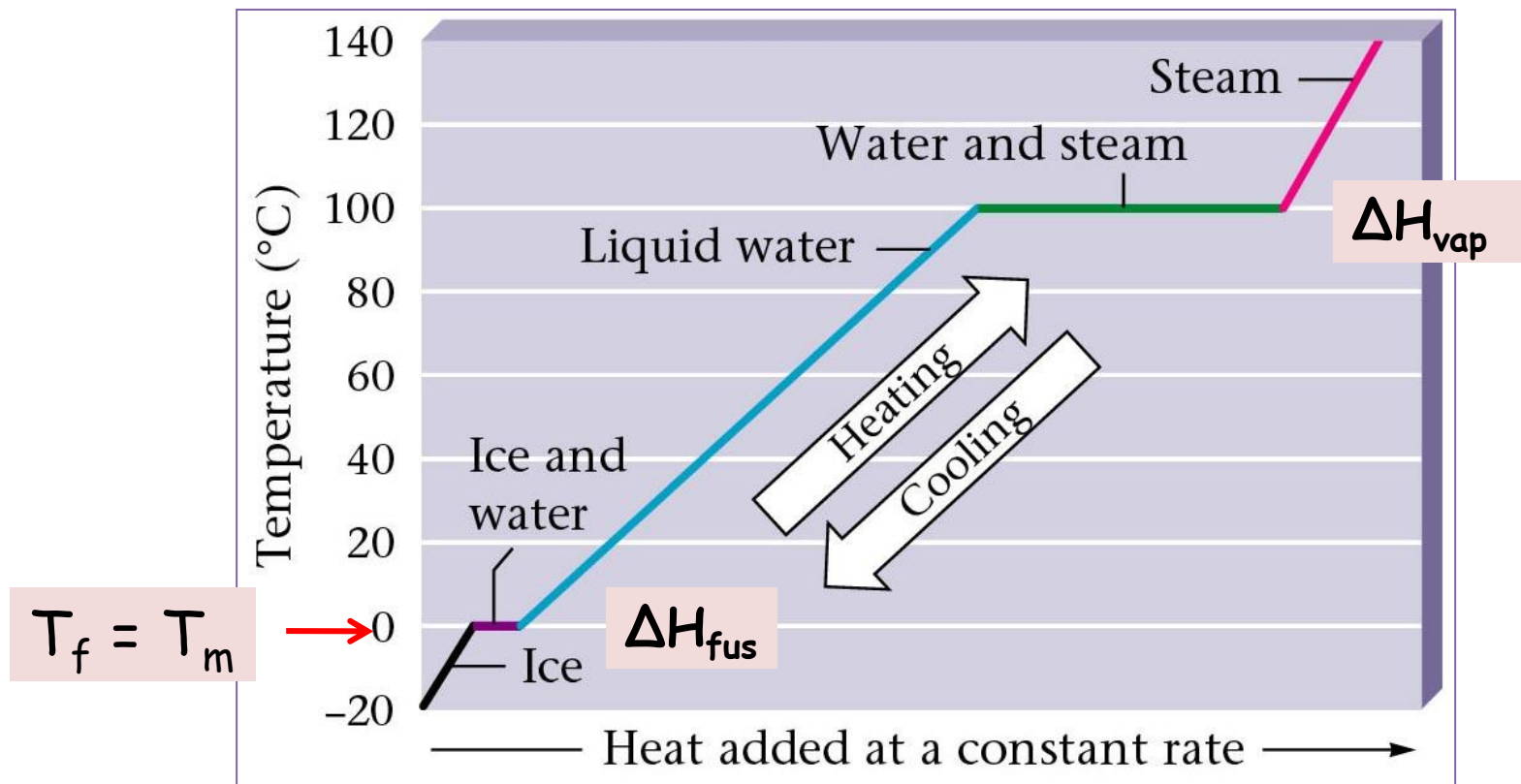
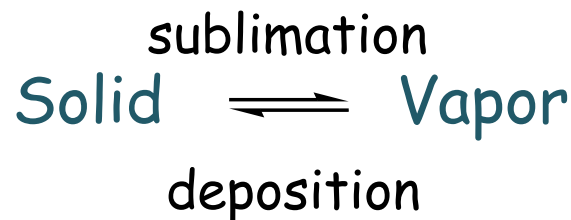


Fig 34 กราฟการให้ความร้อนและการเป็นตัวของสาร

3. สมดุลระหว่างของแข็งและไอ (Solid-Vapor Equilibrium)



การระเหิด (Sublimation) : กระบวนการที่โมเลกุลของแข็งหลุดออกจากโครงร่างผลึกในของแข็งและเข้าสู่สถานะไอ

การเกาะแข็ง (Deposition) : กระบวนการที่โมเลกุลสถานะไอลงกลับสู่สถานะของแข็ง

ความร้อนแฝงของการระเหิดต่อโมล

(Molar heat of sublimation, ΔH_{sub})

พลังงานที่ใช้ในการระเหิดของแข็ง 1 โมล ให้กลายเป็นไอ

ตาม Hess's Law:
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{sub}} &= \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \\ &= -\Delta H_{\text{deposition}} \end{aligned}$$

EX 7 จงคำนวณพลังงานในหน่วย kJ ที่ต้องใช้ในการให้ความร้อนน้ำ 346 g ที่ 0 °C จนถึง 182 °C อนุমানว่าความร้อนจำเพาะของน้ำเท่ากับ 4.184 J/g. °C และ ความร้อนจำเพาะของไอน้ำเท่ากับ 1.99 J/g. °C

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O(l) จาก 0 ถึง 100 }^{\circ}\text{C} \quad q_1 &= ms\Delta t = (346\text{g})(4.184 \text{ J/g.}^{\circ}\text{C})(100 - 0 ^{\circ}\text{C}) \\ &= 1.45 \times 10^5 \text{ J} = 145 \text{ kJ} \end{aligned}$$

การระเหย H_2O ที่ 100 °C, $\Delta H_{\text{vap}} = 40.79 \text{ kJ/mol}$

$$q_2 = 346 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.02 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{40.79 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \rightarrow q_2 = 783 \text{ kJ}$$

$\text{H}_2\text{O(g)}$ จาก 100 ถึง 182 °C

$$\begin{aligned} q_3 &= ms\Delta t = (346\text{g})(1.99\text{J/g.}^{\circ}\text{C})(182 - 100 ^{\circ}\text{C}) \\ &= 5.65 \times 10^4 \text{ J} = 56.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$q_{\text{Total}} = q_1 + q_2 + q_3 = 145 + 783 + 56.5 = 985 \text{ kJ}$$

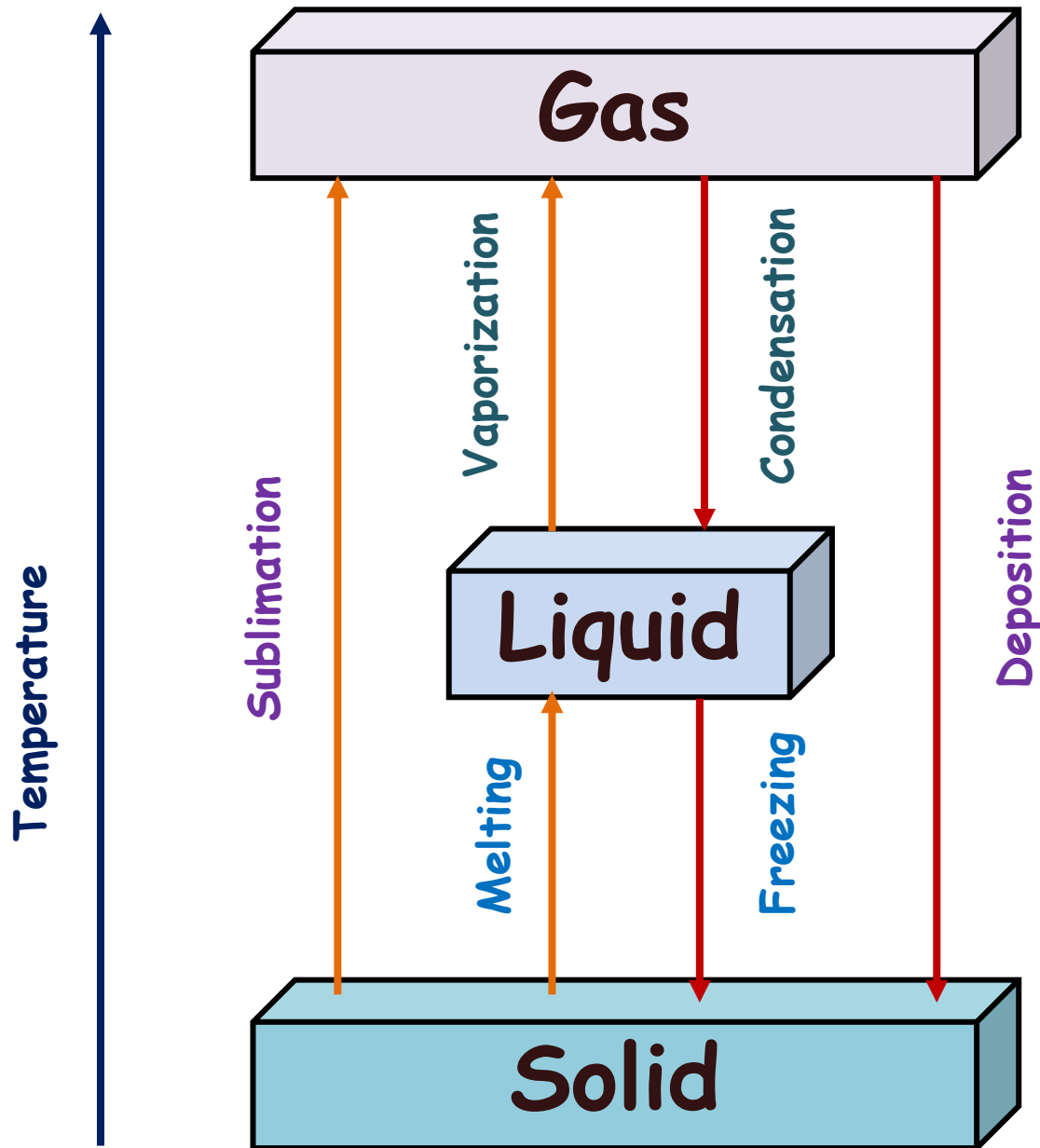


Fig 35 พลังงานกับการเปลี่ยนสถานะของสาร

แผนผังเฟส Phase Diagram

Phase ส่วนที่เป็นเนื้อเดียวกันของระบบ โดยมีขอบเขตที่แน่นอนและแยกจากส่วนอื่นของระบบ

แผนผังเฟสหรือแผนผังวัฏภาค — แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเฟสต่างๆ ของสารเช่นของแข็ง ของเหลว แก๊ส(หรือไอ) กับอุณหภูมิและความดัน

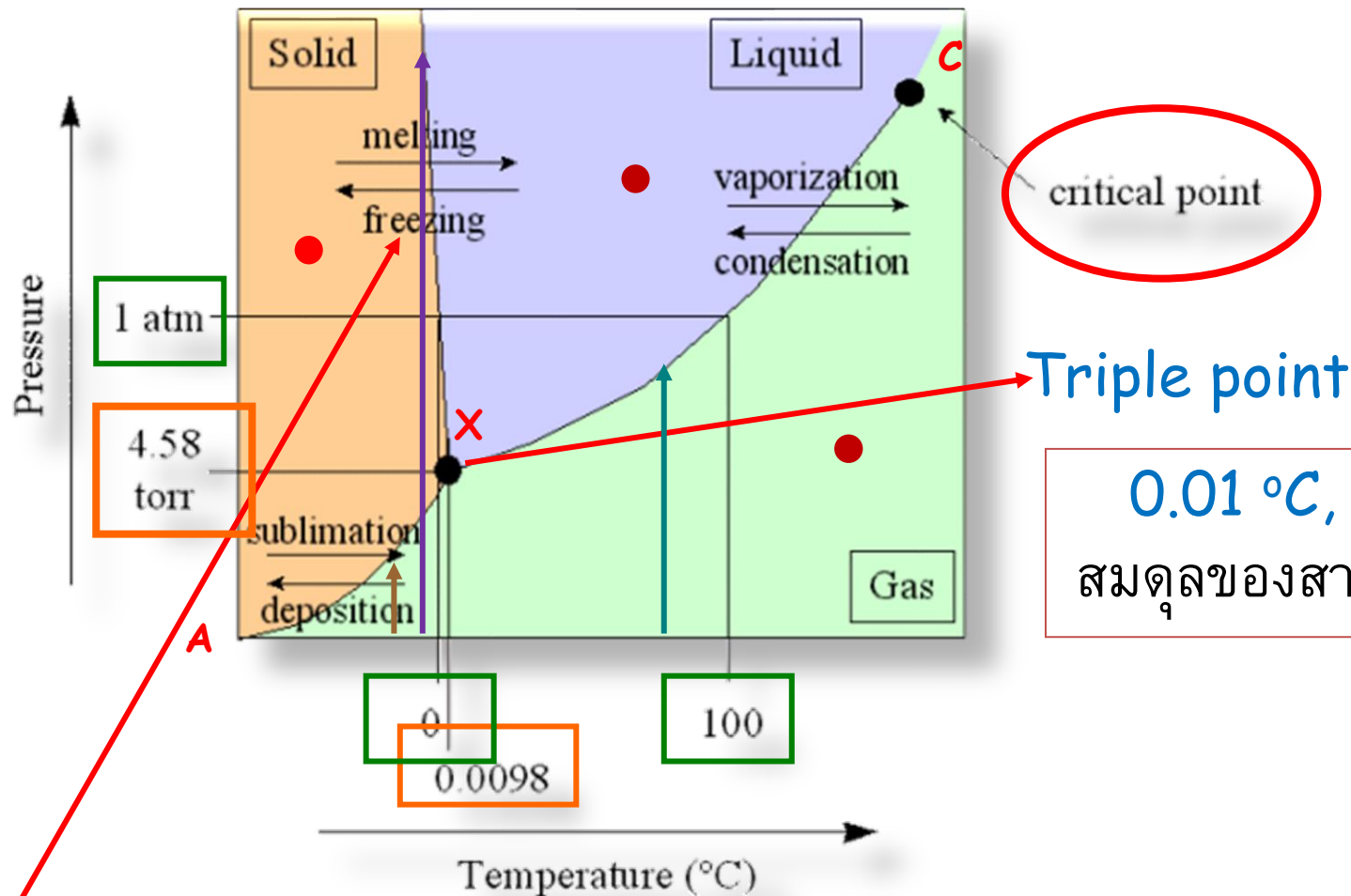
ในแผนผังเฟส — มักประกอบด้วยเส้นสมดุล 3 เส้นได้แก่

- เส้นสมดุลระหว่างของแข็งกับแก๊สหรือไอ
- เส้นสมดุลระหว่างของแข็งกับของเหลว
- เส้นสมดุลระหว่างของเหลวกับแก๊สหรือไอ

จุดที่เส้นสมดุลทั้งสามตัดกันเรียกว่าจุดทริฟเฟิล(triple point) เป็นจุดที่มีทั้งสามเฟสอยู่ในสมดุลกัน

แผนผังเฟสของน้ำ

B



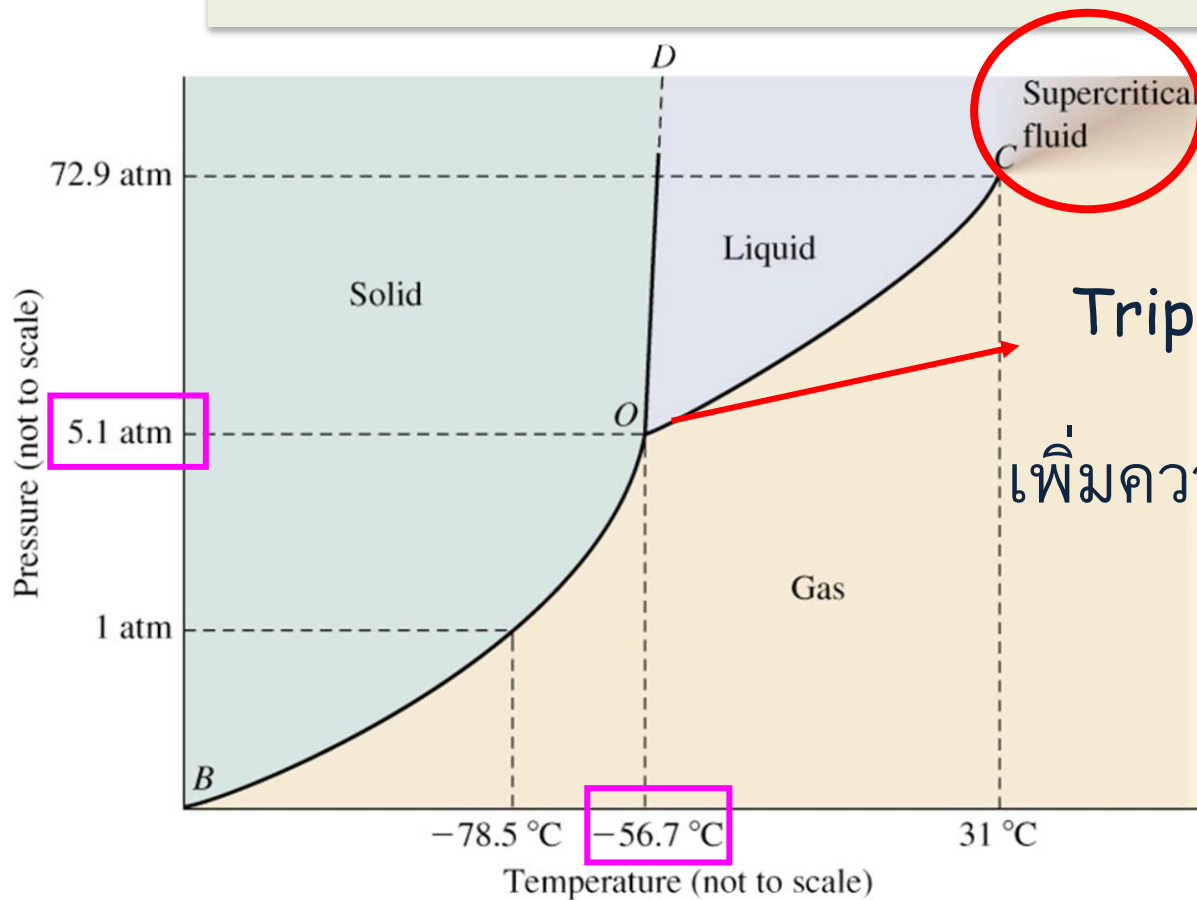
Triple point

0.01 °C, 0.006 atm

สมดุลของสารทั้งสามสถานะ

สมดุลระหว่างน้ำกับน้ำแข็งเอียงซ้าย slope เป็นลบเพิ่ม
ความดัน T_f ลดลง แต่ T_b เพิ่มขึ้น

แผนผังเฟสของ CO_2



Triple point

เพิ่มความดัน - T_f เพิ่มขึ้น

- T_b เพิ่มขึ้น

ที่ 1 atm $CO_2(s)$ เกิดการระเหิด $CO_2(l)$ ไม่สามารถเกิดขึ้นได้)
สมดุลระหว่าง Liquid กับ Solid เอียงขวา slope เป็นบวก