

บทที่ 4 ของแข็ง (SOLID)

ดังที่ทราบกันว่าอนุภาคของกําชและของเหลวทุกชนิดจะมีการเคลื่อนที่ไปมาอยู่ตลอดเวลา เมื่อลดอุณหภูมิลงถึงจุดหนึ่ง กําชและของเหลวจะเปลี่ยนสถานะมาเป็นของแข็ง ทำให้อนุภาคของสารหยุดนิ่งไม่มีการเคลื่อนที่ จะมีกําต่อเพียงการสั่นสะเทือน (vibration) เท่านั้น เป็นผลให้ของแข็งมีพลังงานจนน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับพลังงานจนน้อยของของเหลวและกําช

แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคในของแข็งจะมีมากกว่าในของเหลวและกําชาตามลำดับ ทำให้ออนุภาคในของแข็งอยู่ชิดกันและเป็นระเบียบมากกว่าในของเหลวและกําช ดังนั้นของแข็งจึงมีความหนาแน่นมากกว่าของเหลวและกําช (ยกเว้นกรณีของน้ำแข็งซึ่งมีความหนาแน่น้อยกว่าของเหลว) ของแข็งมีรูปร่างที่แน่นอน มีปริมาตรคงที่เมื่อไม่มีสิ่งจากภายนอกมาทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแข็งที่เป็นโลหะสามารถแบ่อออกเป็นบางหรือยืดออกเป็นเส้นยาวได้ นอกจากนี้ยังสามารถนำความร้อนหรือนำไฟฟ้าได้แล้วแต่ชนิด แต่บางชนิดก็ไม่นำไฟฟ้า

เราสามารถแบ่งของแข็งโดยการพิจารณาการจัดเรียงตัวของอนุภาคในของแข็งออกเป็น 2 พฤกไห庾 คือ

1. ของแข็งผลึก (Crystalline solid) ได้แก่ ของแข็งที่มีการจัดเรียงตัวของอนุภาคอย่างมีระเบียบ และมีจุดหลอมเหลวที่คงที่ (sharp melting point) กล่าวคือสารจะเปลี่ยนสถานะทันทีเมื่อถึงจุดหลอมเหลว การจัดเรียงตัวของอนุภาคภายในผลึกเป็นสิ่งสำคัญซึ่งจะเป็นแบบเดียวกันเสมอสำหรับสารชนิดเดียวกัน ตัวอย่างของแข็งผลึก เช่น เกลือแกง น้ำตาลทราย กำมะถัน

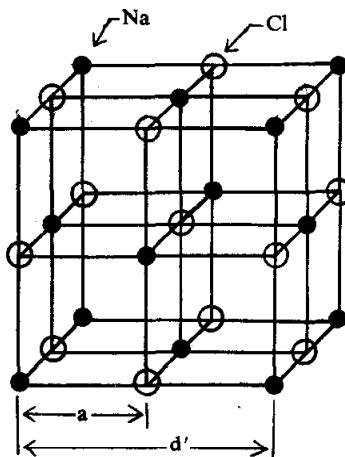
2. ของแข็งอสันฐาน (Amorphous solid) ได้แก่ของแข็งที่ไม่มีรูปผลึก และอนุภาคของของแข็งนี้ จะอยู่ปะปนกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ของแข็งอสันฐานมีเปลี่ยนสถานะมาเป็นของเหลวจะมีจุดหลอมเหลวที่ไม่เด่นชัด กล่าวคือ จะค่อยๆ อ่อนตัวลงและในที่สุดจะเริ่มไหลได้ นอกจากนี้ยังมีความหนืดสูงอีกด้วย เช่น แก้ว ขี้ผึ้ง พลาสติก

นอกจากนี้ยังมีของแข็งบางชนิดที่เป็นผงหรือเป็นก้อน เมื่อถูกกระแทกจะน่าจะเป็นของแข็งอสันฐาน แต่เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์ตรวจดู จะพบว่าประกอบไปด้วยผลึกชิ้นเล็กมารวมกัน เรียกผลึกของแข็งนี้ว่า Polycrystalline solid เช่น โลหะต่างๆ

ในที่นี้จะกล่าวถึงของแข็งผลึกเท่านั้น ซึ่งน่าสนใจมากกว่าของแข็งอสันฐาน

4.1 โครงผลึก (Crystal Lattice)

โครงผลึกเกิดจากการจัดเรียงตัวของอนุภาคหรืออะตอม โมเลกุล หรือ อิオน อย่างเป็นระเบียบ ตามแบบเรขาคณิตและเป็นสามมิติ โดยมีด้านตัดกันเป็นเหลี่ยม มีมุมที่แน่นอนเฉพาะตัว ซึ่งทำให้ผลึกมีรูปร่างที่แตกต่างกันไป เช่น ผลึกเกลือแกง (NaCl) หรือ KCl จะมีโครงสร้างดังนี้



รูปที่ (4.1) แสดงโครงสร้างของผลึกเกลือแกง

ถ้าเราแบ่งโครงผลึกย่อยลงไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งได้เล็กที่สุด โดยผลึกที่เล็กที่สุดนั้นยังคงรักษารูปร่างลักษณะ ตลอดจนแบบแผนของการเรียงตัวของอนุภาคทางเรขาคณิตไว้ได้เหมือนกับโครงผลึกเดิมทุกประการ ส่วนที่เล็กที่สุดเราระบุว่าหน่วยเซลล์ (unit cell)

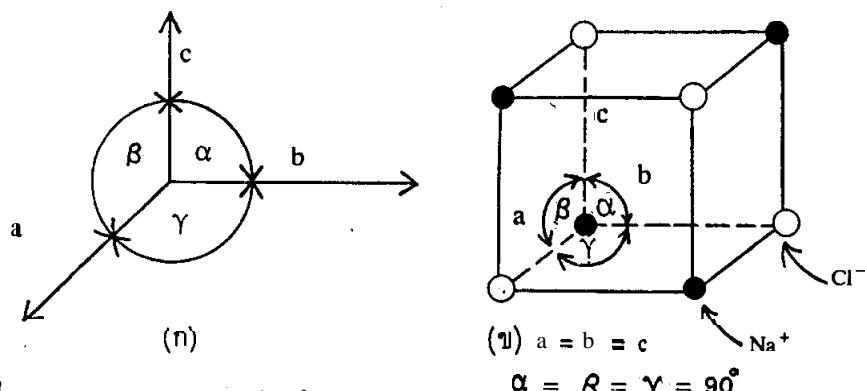
ในการศึกษาเกี่ยวกับผลึกของสารเพื่อความสะดวกและให้เข้าใจยิ่งขึ้น เราจะจำลองแบบโครงผลึกโดยใช้จุดหรือถูกบนอลกอล์มแสดงตำแหน่งของอนุภาคเหล่านั้น โดยตำแหน่งหรือจุดที่อนุภาคอยู่คือจุดแลตติซ (lattice point) และอนุภาคที่อยู่ตามจุดแลตติซ เรียกว่าหน่วยอนุภาค (unit particle) เมื่อหน่วยอนุภาคถูกจัดเรียงตัวในตำแหน่งแบบสามมิติแล้วแบบจำลองที่ได้เราเรียกว่าโครงผลึก (crystal lattice หรือ space lattice) ซึ่งโครงผลึกนี้จะเต็มไปด้วยจุดหรือหน่วยอนุภาคที่ยึดโยงกันเป็นโครงทาก่าย แสดงให้เห็นลักษณะของการจัดเรียงตัวของหน่วยอนุภาคภายในผลึก และการจัดเรียงตัวของหน่วยอนุภาคนั้นจะเป็นแบบที่ซ้ำกันเรื่อยไปทั่วทั้งโครงผลึก

4.2 ระบบผลึก (Crystal Systems)

ผลึกของแข็งมีรูปผลึกได้หลายแบบ ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่มีอยู่ในผลึก ถ้าจัดการเรียงตัวของอนุภาคให้เป็นระบบแล้ว เราสามารถแบ่งรูปผลึกได้เป็น 7 ระบบด้วยกัน

ดังแสดงไว้ในตารางที่ (4.1) โดยอาศัยหลักเกณฑ์การแบ่งที่แตกต่างกัน 2 ข้อคือ

1. มุนระหว่างแกน,(กำหนดให้ α , β และ γ เป็นมุนระหว่างแกน)
 2. ความยาวของแกนหรือด้าน (โดยกำหนดให้ความยาวของแกนหรือด้านเป็น a , b และ c)



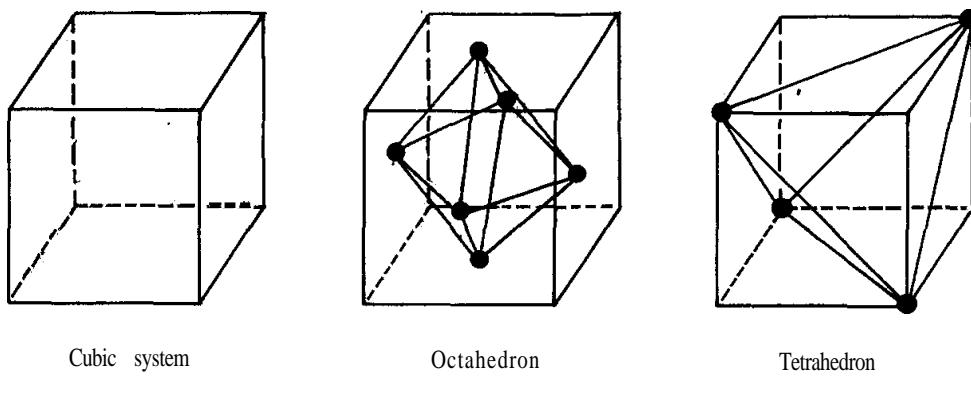
รูปที่ (4.2) ก) แสดงมุมและด้านในหน่วยเซลล์

ข) แสดงหน่วยเซลล์ของ NaCl

ตารางที่ (4.1) แสดงระบบผลักดัน 7 แบบ

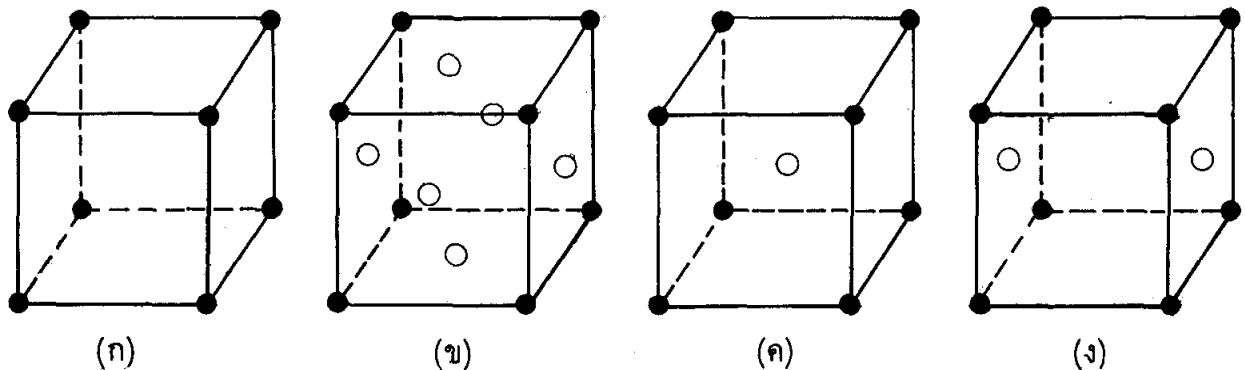
ระบบ	ความยาวแกน	มุม	ตัวอย่าง
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Rock salt
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	White tin
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Rhombic sulfur
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Monoclinic sulfur
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Calcite
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Graphite
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Potassium dichromate

ผลึกอาจมีรูปร่างภายนอกแตกต่างกันแต่จัดอยู่ในระบบเดียวกัน ด้วยร่าง เช่น Octahedron และ Tetrahedron จะอยู่ในระบบผลึกเดียวกันคือ Cubic system ดังรูปที่ (4.3)



รูปที่ 4.3 แสดงหน่วยเซลล์ของระบบผลึกแบบ Cubic system

การจัดระบบผลึกที่ก่อส่วนมาจะอาศัยเพียงความยาวของแกนและมุมเป็นหลักซึ่งเป็นการจัดแบบกว้าง ๆ ตามโครงสร้างภายนอกเท่านั้น แต่พบว่าระบบผลึกบางระบบยังมีอนุภาคอยู่ที่ตำแหน่งอื่น ๆ ได้อีก นอกเหนือไปจากจุดทั้งหมดตามมุมของหน่วยเซลล์ ดังตัวอย่างในรูปที่ (4.3) เช่น อนุภาคอาจอยู่ที่จุดศูนย์กลางของหน้าทั้งหก หรือมีอนุภาคอยู่ที่จุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ก็ได้ ดังรูปที่ (4.4)



รูปที่ (4.4) แสดงหน่วยเซลล์ของระบบผลึกแบบ Cubic system ที่มีอนุภาคอยู่นอกเหนือไปจากจุดทั้งหมดตามมุมของหน่วยเซลล์

- (ก) Simple Cubic
- (ข) Face-centered Cubic
- (ค) Body-centered Cubic
- (ง) Base-centered Cubic

จากรูปที่ (4.4)

Simple Cubic เป็นระบบผลึกที่มีอนุภาคอยู่ในพาร์ตองมุมของหน่วยเซลล์เท่านั้น

Face-centered Cubic เป็นระบบผลึกที่มีอนุภาคอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ และอยู่ที่จุดกึ่งกลางด้านทั้ง 6 ของหน่วยเซลล์

Body-centered Cubic เป็นระบบผลึกที่มีอนุภาคอยู่ที่มุมห้องแปดของหน่วยเซลล์ และมีอีกหนึ่งอนุภาคอยู่ที่จุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์

Base-centered Cubic เป็นระบบผลึกที่มีอนุภาคอยู่ที่มุมห้องแปดของหน่วยเซลล์และยังมีอนุภาคอยู่ที่จุดกึ่งกลางของด้านเพียง 2 ด้านที่อยู่ตรงกันข้ามคู่ไดกูหนึ่ง หรือเรียกระบบผลึกนี้อีกชื่อหนึ่งว่า

End-centered Cubic

ต่อมา Bravais ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลึกและจัดโครงผลึกทั้ง 7 ระบบ ตามกฎเกณฑ์ดังกล่าวในข้างต้นออกเป็น 14 แบบ ดังแสดงไว้ในตารางที่ (4.2)

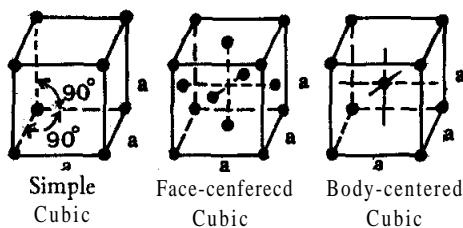
ตารางที่ (4.2) Bravais lattices ในแต่ระบบของผลึก

ระบบผลึก	จำนวนแบบ	Bravais lattice
Cubic	3	Simple, Facecentered, Body-centered
Tetragonal	2	Simple, Body-centered
Orthorhombic	4	Simple, Face-centered, Body-centered, Base-centered
Monoclinic	2	Simple, Base-centered
Rhombohedral (Trigonal)	1	Simple
Hexagonal	1	Simple
Triclinic	1	Simple

Cubic

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

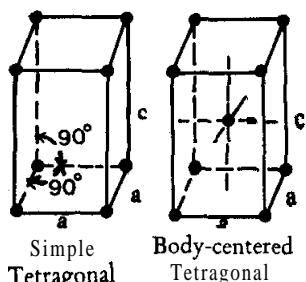
$$a = b = c$$



Tetragonal

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

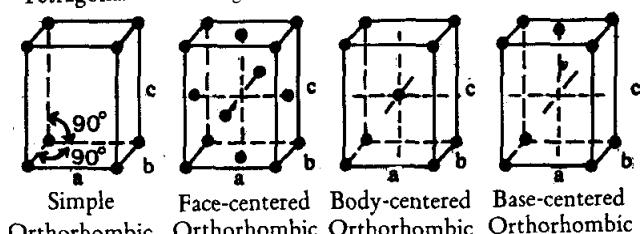
$$a = b \neq c$$



Orthorhombic

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

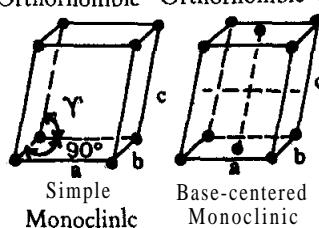
$$a \neq b \neq c$$



Monoclinic

$$\alpha = \gamma = 90^\circ; \quad \beta \neq 90^\circ$$

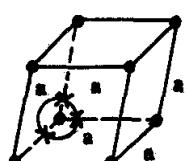
$$a \neq b \neq c$$



Rhombohedral

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

$$a = b = c$$

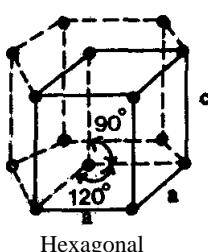


Rhombohedral

Hexagonal

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \quad \gamma = 120^\circ$$

$$a = b \neq c$$

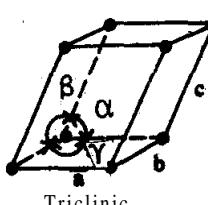


Hexagonal

Triclinic

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

$$a \neq b \neq c$$



รูปที่ (4.5) แสดง Bravais lattices
ในแต่ละระบบของผลึก

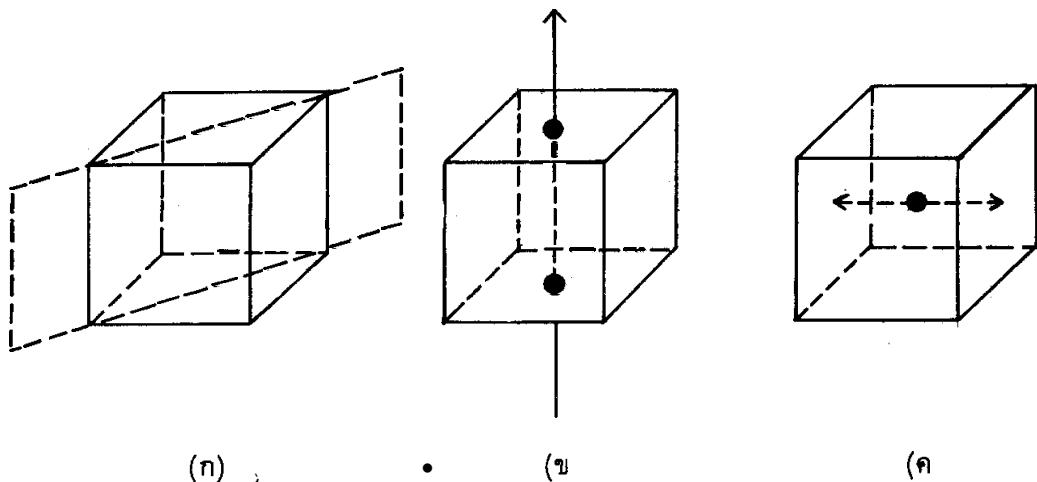
ในการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystallography) จะศึกษาถึงมุนระห่วงผิวน้ำ ความยาวของด้านและสมมาตร (symmetry)

สมมาตร หมายถึง สารใด ๆ ก็ตามเมื่อถูกแบ่งออกเป็นสองส่วนแล้ว ทั้งสองส่วนนั้นจะมีรูปร่างลักษณะเหมือนกันทุกประการ ซึ่งมีสมมาตรอยู่ 3 แบบด้วยกันคือ

ก) ระนาบสมมาตร (plane of symmetry) หมายถึงระนาบจินตนาการ (imaginary plane) ที่เราสมมติให้แบ่งสารใด ๆ ออกเป็นสองส่วนได้เท่ากันและสองส่วนนั้นจะสมมาตรกัน

ข) แกนสมมาตร (axis of symmetry) หมายถึงแกนของผลึกเมื่อหมุนผลึกรอบแกนนั้นไปครบหนึ่งรอบจะเห็นรูปร่างผลึกที่เหมือนกันมากกว่าหนึ่งครั้ง

ค) จุดศูนย์กลางสมมาตร (center of symmetry) หมายถึงจุดศูนย์กลางของผลึก ถ้าลากเส้นจากด้านใดด้านหนึ่งที่ตั้งจากไปยังด้านตรงข้ามให้ผ่านจุดนี้แล้ว ระยะทางระหว่างจุดนี้กับด้านทั้งสองจะเท่ากัน

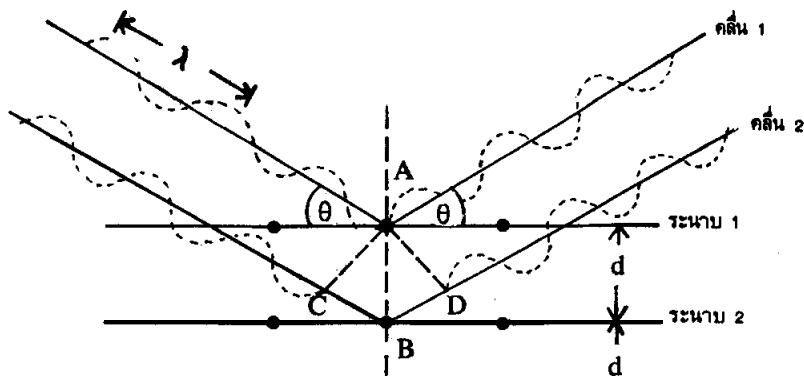


รูปที่ (4.6) แสดงสมมาตรแบบต่าง ๆ

- ก) ระนาบสมมาตร
- ข) แกนสมมาตร
- ค) จุดศูนย์กลางสมมาตร

4.3 โครงสร้างของผลึก (Crystal Structure)

จากการวัดมุมและด้านของรูปผลึกแล้ว เรายังสามารถทราบโครงสร้างภายในของผลึกได้ ต่อมานีแบรก (Bragg) และลูกชายชื่อโล伦ซ์ (Lawrence) ได้ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยการผ่าน ลำแสงของรังสีเอกซ์ (X-ray) ที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic) เข้าไปในผลึก พนักงานว่าผลึก สามารถให้ลำแสงผ่านออกมาระหว่างส่วนที่สะท้อนกลับออกไป ดังรูปที่ (4.7)



รูปที่ (4.7) แสดงการเกิดดิฟแฟร์กชัน(diffraction) จากอะตอมหรืออิオนในผลึก

จากรูป เมื่อผลึกเรียงขนาดกันมีระยะห่างเท่ากับ d (lattice spacing)

รังสีเอกซ์ (X-ray) มีความยาวคลื่นท่ากัน

ถ้ามุมตกกระทบระหว่างน้ำเท่ากับ θ (Bragg's angle) จะทำให้คลื่นแสงที่สะท้อนออกไปจาก
ระหว่างน้ำต่างๆ ในผลึกเป็นคลื่นแบบเสริมกัน (constructive interference)

เมื่อพิจารณา คลื่น 2 ที่มาต่อกกระบะรณะ 2 และสะท้อนออกไปนั้น จะต้องเดินทางไกลงกว่าคลื่น 1 ที่มาต่อกกระบะรณะ 1 เป็นระยะทางเท่ากับ $CB + BD$ และเพื่อที่จะให้คลื่นของแสงที่สะท้อนออกไปเป็นคลื่นเสริมกัน (in phase) และระยะ $CB + BD$ จะต้องเท่ากับความยาวคลื่นหรือ λ เท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เมื่อ n เป็นเลขจำนวนเต็ม

เมื่อ $n =$ เลขจำนวนเต็ม ซึ่งอาจเท่ากับ $1, 2, 3, \dots$

$$\text{ຈະຢະ AB} = d$$

$$\therefore \text{ຮະຍະ CB} = \text{ຮະຍະ BD}$$

$$= ds \sin \theta \quad \dots \dots \dots \quad (4.2)$$

แทนค่าในสมการ (4.1) ด้วยสมการ (4.2) จะได้สมการใหม่คือ

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{.....(4.3)}$$

หรือ $n \lambda = 2d \sin \theta$

สมการ (4.3) นี้เราเรียกว่า สมการเบรกราก (Bragg's equation) ซึ่งบอกถึงว่าดิฟเฟρากชันจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อเป็นไปตามสมการของเบรกรากเท่านั้น และ n เป็นอันดับของดิฟเฟρากชัน (order of diffraction) ซึ่งเป็นตัวเลขที่ลงตัว เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (λ) และระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d) จะมีค่าแน่นอนสำหรับผลึกหนึ่ง ๆ จากสมการ (4.3) จะเห็นว่า n จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับค่า $\sin \theta$ หรือค่ามุม θ ที่แสงตกกระทบระนาบและค่า $\sin \theta$ จะมีค่าสูงสุดไม่เกินหนึ่ง ($\theta = 90^\circ$)

ตัวอย่างที่ 4.1 เมื่อผ่านรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 1.90×10^{-10} เมตร กระทบระนาบของผลึกโลหะชนิดหนึ่งเป็นมุม 28° จะพบว่ารังสีเอกซ์จะสะท้อนออกมาระหว่างที่มีอันดับของดิฟเฟρากชันเท่ากับหนึ่ง จงคำนวณ

- ก. ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก
- ข. การสะท้อนอันดับที่สองจะเกิดขึ้นได้มีเมื่อใด

วิธีทำ ก) คำนวณระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร } n \lambda &= 2 d \sin \theta \\ \text{เมื่อแทนค่าต่าง ๆ ที่โจทย์กำหนดมาให้} \\ (1) (1.90 \times 10^{-10} \text{ m}) &= 2 d \sin 28^\circ \\ &= 2d (0.469) \\ \therefore d &= 1.90 \times 10^{-10} \text{ m} / 0.938 \\ &= 2.03 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

นั่นคือ ผลึกโลหะดังกล่าวจะมีระยะห่างระหว่างชั้นเท่ากับ 2.03×10^{-10} เมตร หรือ 203 ปิโคเมตร

ข.) คำนวณมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์ที่ทำให้อันดับดิฟเฟρากชันเท่ากับสอง จากการคำนวณ ทำให้เราทราบระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก ซึ่งมีค่าเท่ากับ $2.03 \times$

10^{-10} เมตร (คงที่) นอกจากนี้ยังทราบความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เป็นระยะนั้น เรายสามารถคำนวณมุมต่ำกระแทบของรังสีเอกซ์ได้ดังนี้

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

แทนค่าในสมการ

$$(2)(1.90 \times 10^{-10} \text{ m}) = 2(2.03 \times 10^{-10} \text{ m}) \sin \theta$$

$$\sin \theta = 0.936$$

$$\therefore \theta = 69.4$$

ดังนั้น รังสีเอกซ์จะต้องต่ำกระแทบของผลักโลหะเป็นมุม 69.4 องศา เพื่อให้การสะท้อนมีอันดับดิฟเฟρากชันเท่ากับสอง

4.4 ชนิดของแข็ง (Types of Solid)

ของแข็งมีคุณสมบัติสำคัญ 2 ประการคือ เป็นพากแอนิโซทรอยิก (anisotropic) และมีรูปทรงทางเรขาคณิตที่แน่นอน จากการศึกษาแรงดึงดูดระหว่างโครงผลัก (crystal lattice) ทำให้เราแบ่งของแข็งผลักออกเป็น 4 ชนิด หรือจะพูดอีกง่ายหนึ่งได้ว่า เราแบ่งตามชนิดของหน่วยอนุภาคที่อยู่ตามจุดแลตทิชของโครงผลัก โดยหน่วยอนุภาคนั้นอาจเป็น อิออน อะตอมหรือโมเลกุล

ก) ผลักอิオนิก (Ionic Crystals)

ของแข็งผลักประเภทนี้ ประกอบด้วยอิオンบวกและอิออนลบเรียงตัวกัน เช่น ผลัก NaCl ประกอบด้วย Na^+ และ Cl^- เป็นหน่วยอนุภาค และแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคในของแข็งประเภทนี้คือ แรงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) หรือแรงคูลومบิก (coulombic force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดที่แรงมาก ทำให้ของแข็งประเภทนี้มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง นอกจากนี้ผลักอิอันิก มักจะแข็งและเปราะ ที่อุณหภูมิปกติอ่อนหักตัวจะอยู่ตามจุดแลตทิชที่แน่นอนและเป็นระเบียบ ทำให้อ่อนเคลื่อนที่ได้ยาก ถ้าให้ความร้อนต่อของแข็งผลักนี้จนหลอมเหลว จะพบว่าอ่อนเหล่านี้จะเคลื่อนที่อย่างกระฉับกระชากและสามารถนำไปไฟฟ้าได้ด้วย เช่น ผลักของ $\text{NaCl}, \text{CaF}_2, \text{AgCl}$ เป็นต้น

ข) ผลักโมเลกุล (Molecular Crystals)

ผลักพวทนี้ประกอบด้วย อะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีประจุ แต่ชิดกันอยู่ด้วยแรงวนดอ瓦ลล์ (vander Waals force) หรือ แรงดึงดูดไดโอล-ไดโอล (dipole-dipole interaction) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดที่อ่อนกว่าแรงคูลومบิก ผลักพวทนี้จะมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่ำ นอกจากนี้ยังไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ เพราะโมเลกุลหรืออะตอมไม่มีประจุ เช่น $\text{Ar}, \text{Xe}, \text{Cl}_2, \text{I}_2, \text{C}_6\text{H}_8$ น้ำตาลทราย เป็นต้น

ค) ผลึกโคมะเวลน์ท์ (Covalent Crystals)

ผลึกชนิดนี้ประกอบด้วยอะตอมที่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโคเวเลนท์ (covalent bond) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดที่แข็งแรงมาก จึงทำให้ผลึกพวกลึมมีจุดหลอมเหลวสูงมากและแข็ง เพราะการทำลายพันธะโคเวเลนท์ทำได้ยากและไม่ละลายในตัวทำลายใด ๆ นอกจากนี้แล้วยังไม่สามารถนำไฟฟ้าเนื่องจากอิเล็กตรอนจะอยู่ประจำตำแหน่งภายในพันธะโคเวเลนท์ ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้จึงไม่นำไฟฟ้า เช่น เพชร (diamond), ซิลิโคนการไบต์ (SiC), ซิลิโคน (Si) เป็นต้น

๙) ผงถีกໂຄหະ (Metallic Crystals)

ผลึกพวกระบบที่มีหน่วยอนุภาคเป็นอิオันบวกของโลหะที่มีเวลน์ซิเลกตรอนเคลื่อนที่ไปมาได้โดยรอบ (delocalized electron) นั่นคืออิเลกตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังอะตอมอื่น ๆ ได้โดยไม่อู้ปะจำกับอะตอมใดอะตอมหนึ่ง และเป็นสมบัติส่วนรวมของทุกอะตอมทั่วทั้งผลึก ดังนั้นแรงยึดเหนี่ยวในผลึกพวน์คือ พันธะเมตัลลิก (metallic bond) ซึ่งเป็นแรงระหว่างอิเลกตรอนกับอิオันบวกโดยที่อิเลกตรอนจะยึดเอาอิอันบวกทั้งหมดมารวมกัน โดยทั่ว ๆ ไปแรงยึดเหนี่ยว (metallic bond) แบบนี้จะแข็งแรงกว่าแรงยึดเหนี่ยวในผลึกโมเลกุล (van der Waals force) แต่อ่อนกว่าแรงยึดเหนี่ยวในผลึกอิอันนิก (coulombic force) และผลลัพธ์โคแอลันท์ (covalent bond)

ผลึกโลหะมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ เปลี่ยนรูปได้ ซึ่งสามารถถูกหุ้นให้เป็นแผ่นบางหรือดึงให้เป็นสันได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากพันธะเเมตัลลิกไม่มีพิเศษทางเเพหะเเม่ยอนพันธะโคเวเลนท์ นอกจากรูปผลึกโลหะยังมีประกายแเรวๆ เช่น เงิน ทอง ทองคำขาว เป็นต้น

4.5 พลังงานโครงผึ้ก (Crystal Lattice Energy)

พลังงานที่ใช้ในการยึดอิオนบวกและอิโอนลบในผลึกของสารประกอบพ梧กผลึกอิโอนิก (ionic crystals) เรียกว่าพลังงานเลตทิซ (lattice energy) หรือพูดอีกนัยหนึ่งได้ว่าเป็นพลังงานที่ปล่อยออกมากเมื่ออิโอนกําช (ion gas) ที่มีประจุต่างกันรวมกันเป็น 1 โมลของผลึกอิโอนิก ตัวอย่างเช่น



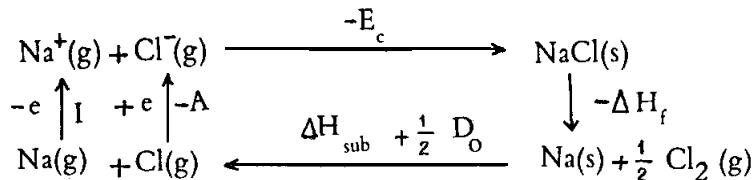
$$\therefore \text{พลังงาน latent} (E_r) = -769.85 \text{ KJ}$$

พลังงานแลตทิซ (E) ของผลึกอิออนิกได้ σ สามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$E_c = - \frac{N_p A e^2 Z^2}{10^{10} r_o} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \dots \dots \dots (4.4)$$

- เมื่อ E_c เป็นพลังงานแลตทิซ (กิโลจูล/โมล)
- N_0 คือ ค่าคงที่อาโวการอนัมเบอร์ ซึ่งเท่ากับ 6.023×10^{23} โมล $^{-1}$
- A คือค่าคงที่มาเดลุง (Madelung constant) ขึ้นอยู่กับชนิดของโครงสร้างผลึก
- e คือประจุของอิเล็กตรอน มีค่าเท่ากับ 1.602×10^{-19} C หรือเท่ากับ 4.803×10^{-10} esu
- Z คือประจุของอิオン ในกรณีที่ประจุของอิออนบวกและอิออนลบมีค่าไม่เท่ากัน ($Z^+ \neq Z^-$) ค่า Z^2 ในสมการ (4.4) จะมีค่าเท่ากับ Z^+Z^-
- r_0 คือ ระยะห่างระหว่างนิวเคลียสของอิออนทั้งสองในผลึก
- n คือ แฟกเตอร์ที่เกี่ยวกับแรงผลักดึงขึ้นกับระยะระหว่างอิออนและ n มักมีค่าอยู่ระหว่าง 6 ถึง 10 สำหรับ NaCl มีค่า $n = 8$

นอกจากนี้ยังสามารถหาพลังงานแลตทิซได้จากการทดลองโดยใช้วัฏจักรบอร์นไฮเบอร์ (Born-Haber cycle) มาคำนวณโดยอาศัยพลังงานที่เปลี่ยนแปลงทั้งหมดในวัฏจักรจะมีค่าเท่ากับศูนย์ ตัวอย่างเช่น หากพลังงานแลตทิซของ NaCl ซึ่งเขียนเป็นวัฏจักรได้ดังนี้



เมื่อ E_c คือพลังงานแลตทิซ (lattice energy)

ΔH_f คือความร้อนของการเกิดสาร (enthalpy of formation)

ΔH_{sub} คือความร้อนของการระเหิด (enthalpy of sublimation)

D_0 คือพลังงานแตกตัว (dissociation energy)

I คือพลังงานอิออนในเซชัน (ionization energy)

A คือพลังงานที่ปล่อยออกมา (electron affinity)

ในขบวนการวัฏจักร จะมีค่าพลังงานรวมในขบวนการเท่ากับศูนย์ (ถูกกฎหมายของเทอร์โน "ไนโอมิกส์ประกอบ") ซึ่งเขียนเป็นสมการได้คือ

$$(-E_c) + (-AH_f) + (\Delta H_{\text{sub}}) + (\frac{1}{2} D_0) + (I) + (-A) = 0 \quad \dots \dots \dots (4.5)$$

$$\text{ดังนั้น } E_c = -AH_f + \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} D_0 + I - A \quad \dots \dots \dots (4.6)$$

เราสามารถคำนวณ E_c ได้เมื่อทราบค่า AH_f , ΔH_{sub} , D_0 , I และ A

แบบฝึกหัดสำหรับบทที่ 4

- 4.1 จงคำนวณหาความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ถูกดิฟเฟρกัด้วยมุม 8.5° องศา จากผลึกที่มีความห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 200 ปีกอเมตร
- 4.2 เมื่อฉายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 200 ปีกอเมตร ลงบนผลึกชนิดหนึ่งที่มีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 300 ปีกอเมตร จงหามุมเบราท์เล็กที่สุดที่เกิดขึ้นจากการดิฟเฟρกัชัน
- 4.3 เมื่อฉายรังสีเอกซ์บนผลึกที่มีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ $2.20 \times 10^{-10} \text{ เมตร}$ จะพบว่าการสะท้อนอันดับที่หนึ่งที่มุม 18° องศา จงคำนวณมุมของการสะท้อนอันดับที่สอง
- 4.4 ใน การฉายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ $1.54 \times 10^{-10} \text{ เมตร}$ บนผลึกโลหะสกรอนเชี่ยม จะพบว่ามุมที่เล็กที่สุดที่เกิดจากดิฟเฟρกัชันมีค่ามุมเท่ากับ 14.7° องศา จงคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกสกรอนเชี่ยม
-