

<수평>

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{총}}}{\Delta V_{\text{총}}}$$

↓ 증명

$$P = P^* + \frac{\Delta V_{\text{총}}}{\Delta V_{\text{총}} T^*} \Delta T (\equiv T - T^*)$$

② 금속 결정의 예

① 입방 격자

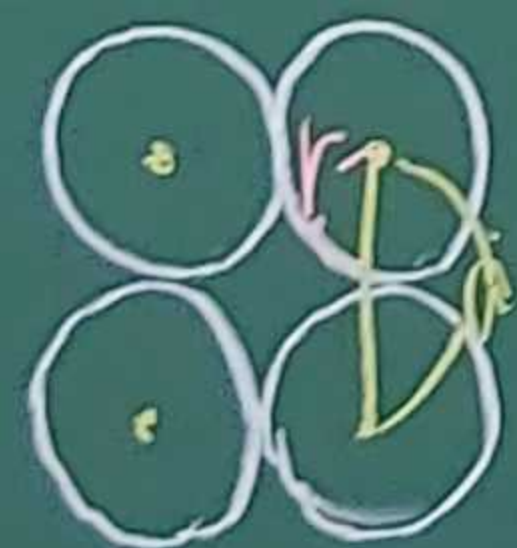
① 단순 입방 격자 구조 (PC=SC)

1) 격자점의 수 = $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ 개

2) 배위수 = 6개

3) 크기의 길이 = 격자 상수

$= a = b = c = a = 2r$



↑
금속 원자
반지름
∴ $r = \frac{a}{2}$

4) 배위 방향

∴ AA ... 배위

(AA 배위 = aa 배위)

5) 예: P_0 (유리)

6) 공간 점유율 (비율 or 백분율)

◦ 52% (약) 점유 (0.52)

◦ 점유 점유 비율
격자점 수 × 한 개가 점유한 부피

≡ 단위 세포의 부피

$$= \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

$$= \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{4\pi}{2 \times 4 \times 3} = \frac{\pi}{6}$$

◦ 점유 점유 (%)

$$= \frac{\pi}{6} \times 10^2 = \frac{50}{3} \pi$$

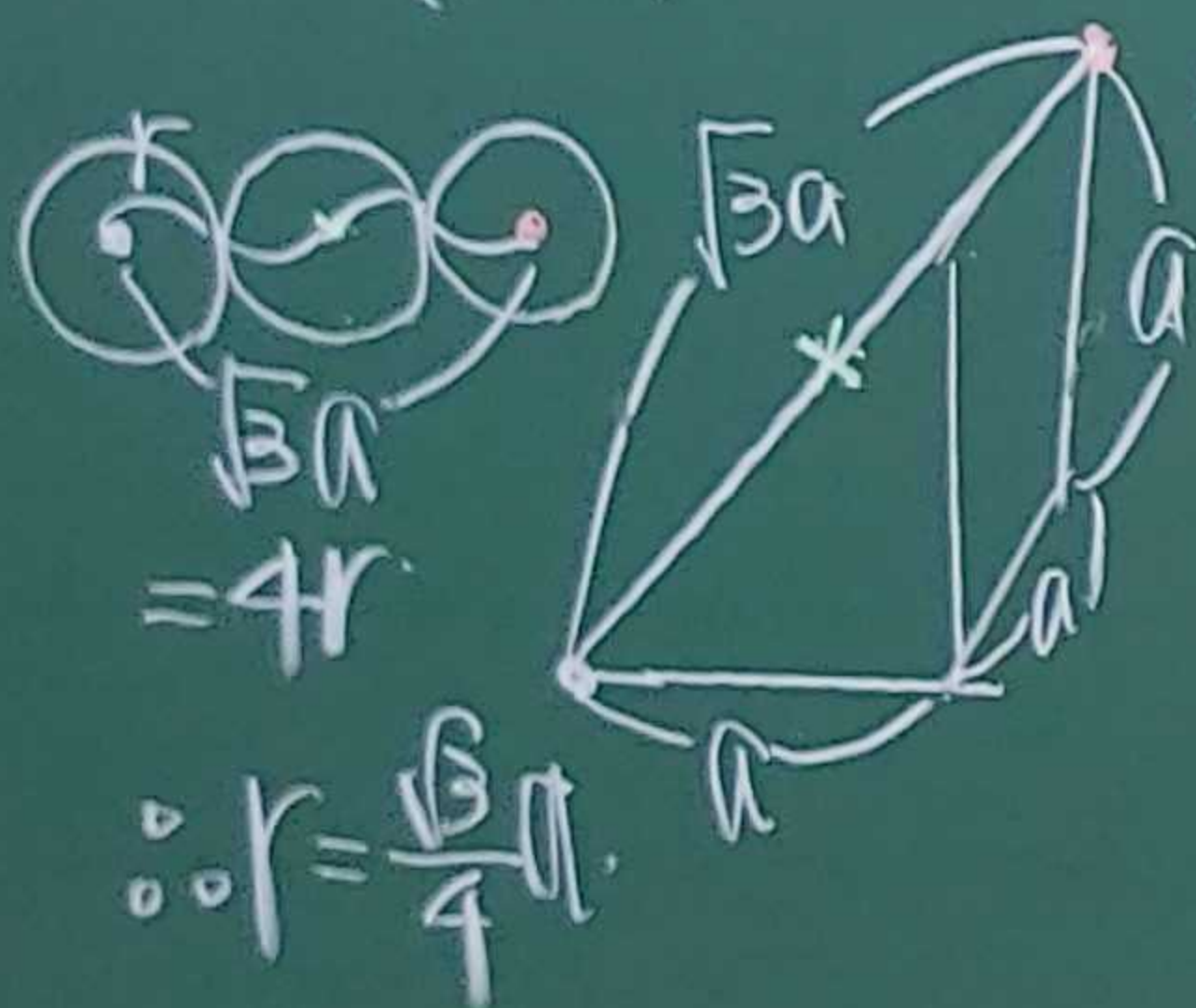
<수평>

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{총}}}{\Delta V_{\text{총}}}$$

↓ 수평

$$P = P^* + \frac{\Delta V_{\text{총}}}{\Delta V_{\text{총}} T^*} \Delta T (= T - T^*)$$

(bcc)



② 금속 결정의 예

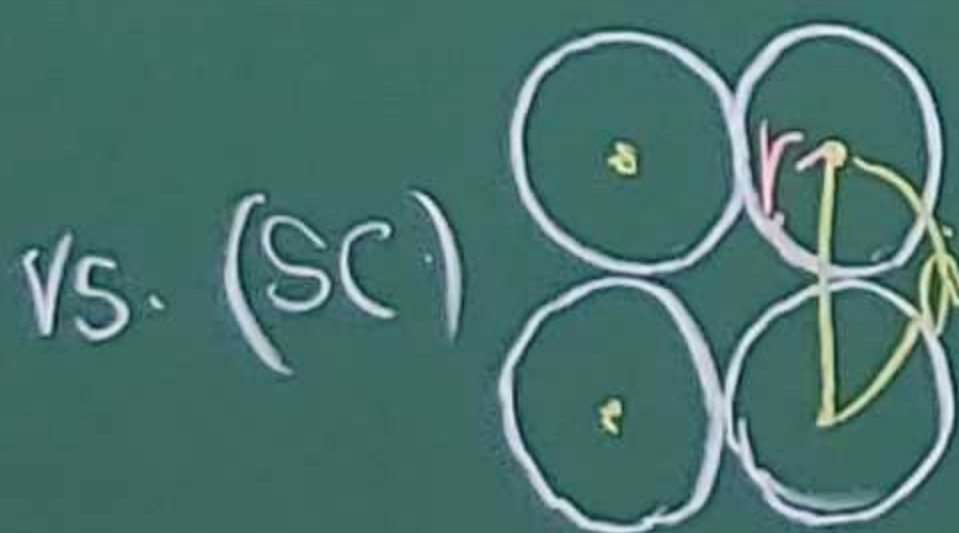
① 입방 결정

② 체심 입방 격자 구조 (bcc)

1) 격자점의 수 = $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ 개

중심과 꼭짓점의 결합 → 2) 배위수 = 8개

3) 크기의 길이 = 격자 상수
 $= a = b = c = a = 2r$



vs. (SC)

중심 원자 반지름
 $\therefore r = \frac{a}{2}$

4) 배열 방식

∴ ABAB... 배열

(AB 배열 = a_b 배열)

5) 예: 알루미늄 (시금 종류 X)

6) 공간 점유율 (비율 or 백분율)

∴ 52% (약) 점유 (0.52) vs.

bcc

68% (약: 0.68)

∴ 공간 점유율 (%)

$$= \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 10^2 = \frac{25\sqrt{3}}{2} \pi (\%)$$

∴ 공간 점유 비율

격자점 수 × 한 개 구가 점유한 부피

= 단위 세포의 부피

$$= \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{4\pi}{2 \times 4 \times 3} = \frac{\pi}{6}$$

∴ 공간 점유율 (%)

$$= \frac{\pi}{6} \times 10^2 = \frac{50}{3} \pi (\%)$$

SC

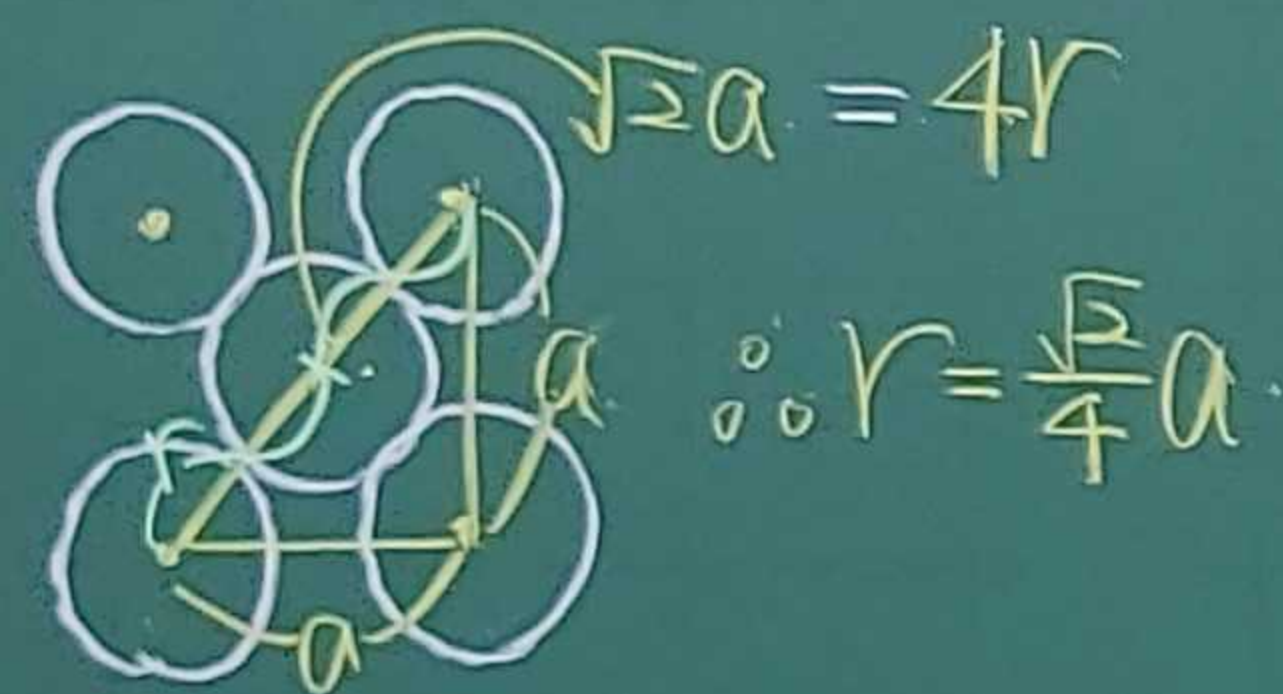
$$\begin{aligned} \text{공간 점유 비율} &= \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} \\ &= \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{a^3} \\ &= \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \times \frac{3\sqrt{3}a^3}{64}}{a^3} \\ &= \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \end{aligned}$$

③ 면심 입방 격자 구조 (fcc) = 입방 조밀 쌓임 구조 (ccp 구조)

1) 격자점의 수 = $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 개

2) 배위수 = 12개

3) 면과 꼭지점(4개)가 서로 접함



4) 배열 방식: 새로운 관점

→ ABC ABC ... (ABC 배열, abc 배열)
안병천 노트

5) 공간 점유 비율 (74% (약), 0.74)

$$= \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

$$= \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3}{a^3}$$

$$= \frac{4 \times 4 \times \sqrt{2} \times \pi}{3 \times 4 \times 4 \times 4}$$

$\frac{1.414 \times \pi \times 3.14}{6} \approx 0.74$

6) 공간 점유율 (%)

$$= \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \times 10^2 = \frac{50\sqrt{2}}{3} \pi$$

7) 공극률 = $100\% - \text{공간 점유율}(\%)$

	단순	체심	면심
r	$\frac{a}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{\sqrt{2}}{4}a$
공간 점유율 (%)	$\frac{\pi}{6} \times 10^2$	$\frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 10^2$	$\frac{\sqrt{2}\pi}{6} \times 10^2$
공극률	$10^2 \left(1 - \frac{\pi}{6}\right)$	$10^2 \left(1 - \frac{\sqrt{3}\pi}{8}\right)$	$10^2 \left(1 - \frac{\sqrt{2}\pi}{6}\right)$

배열 방식

배열 방식	AA 배열	AB 배열	ABC 배열
격자점의 수	1개	2개	4개

④ 입방 조밀 쌓임 (입방 구조)

1) 입방 구조의 단위 세포 x 3

+ 3개 격자점의 수

= 입방 조밀 쌓임 구조 (hcp) 구조

2) 배위수 = 12개

3) 격자점의 수 = $\frac{1}{2} \times 2 + 3$

$+ \frac{1}{6} \times 12 = 6$ 개

4) 공간 점유율 (%)

= 면심 입방 구조와 동일

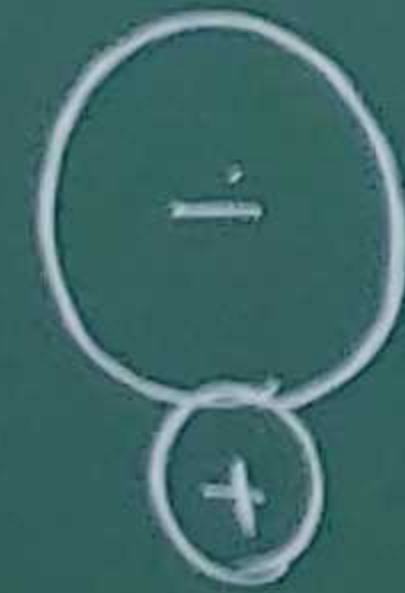
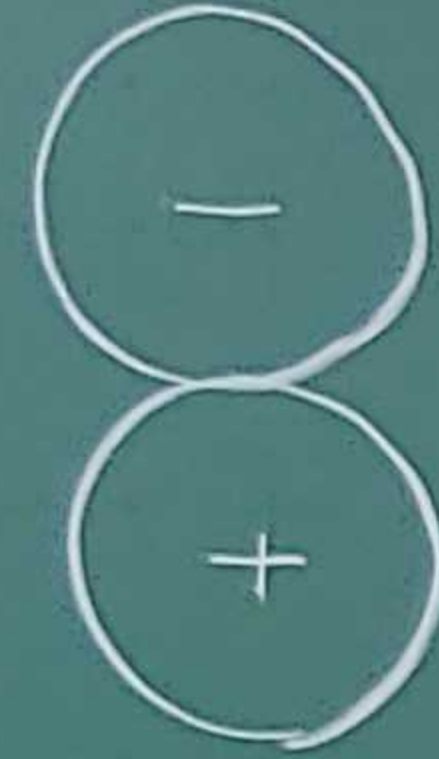
(5) 대표적인 이온 결정의 예

① NaCl

② NaCl 결정

- ① 동일한 원소
- ② 전하적으로 중성
- ③ 크기가 동일

④ $\frac{r_{\text{양이온}}}{r_{\text{음이온}}} = 1 \Rightarrow$ 배위수(최대) = 12개



③ 이온 결정

- ① 상이한 원소
- ② 양이온과 음이온으로 구성
- ③ 크기가 다름 (양이온 < 음이온)

④ $\frac{r_{\text{양이온}}}{r_{\text{음이온}}} < 1$ (1종: 6개 결합, 2종: 8개 결합)
 이온 결정의 배위수 = 8개 < 12개

② 예 MX

① NaCl 형 결정 입방 구조

② 기본형: $\frac{r_{\text{양이온}}}{r_{\text{음이온}}}$ 결정에 입방해
 그러 (입방정 = 음이온)
 $\Rightarrow$ 결정 입방 구조 (각각: 8개, 변: 6개)
 - 음이온의 수: $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 개 Cl^-

③ 양이온 배치: $\frac{r_{\text{양이온}}}{r_{\text{음이온}}}$ 크기 (= 정방 배치)를
 보.

- 양이온의 수 = 4개 (?)

정방 배치 $\Rightarrow \text{Na}^+$ = 중심(1개) + 각 변의 중간(2) × 2
 = 1 + 3

1) $\sqrt{2}a = 4r_-$

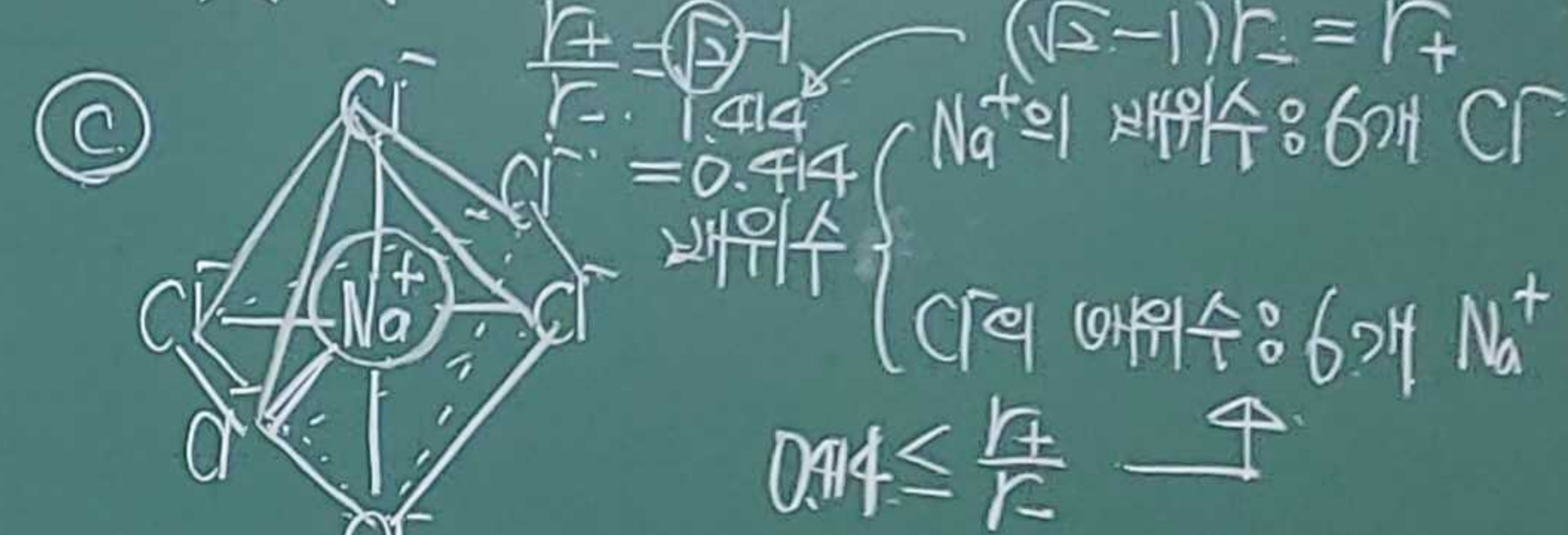
$2\sqrt{2}(r_+ + r_-) = 4r_-$

2) $a = 2r_+ + 2r_-$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(r_+ + r_-) = r_-$

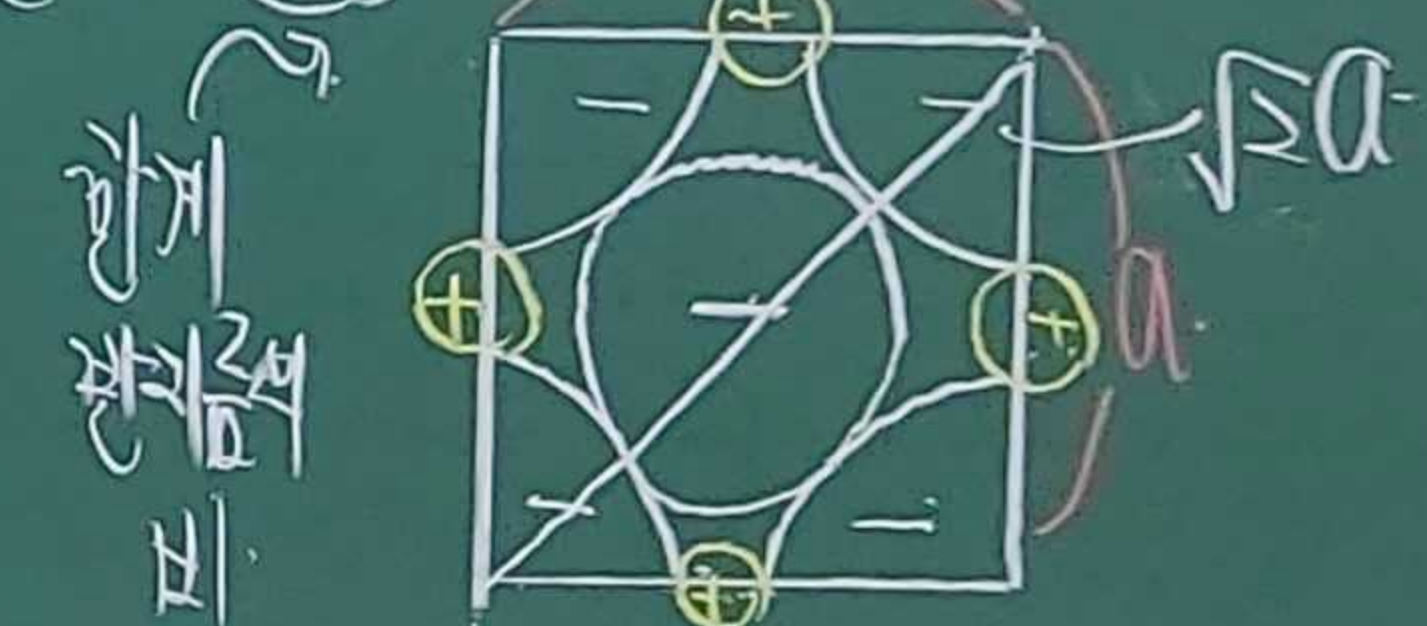
3) $\sqrt{2}(2r_+ + 2r_-) = 4r_-$

$r_+ + r_- = \sqrt{2}r_-$



⑤ 1:1 비율로 양이온과 음이온 구성
 $\Rightarrow$ 양이온과 음이온의 자리 교환 가능

⑥ $\left(\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}\right) = 0.414$ (정방 배치)
 (음이온끼리 결합)



① CsCl형 결정 입방 구조 (단순: 개화형)

① 기본틀: 양이온 배열 (단순 입방 구조) $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ 개 Cs^+

② 음이온 배위: 양이온 배위 (입방체 음이온 배위) $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ 개 Cl^-

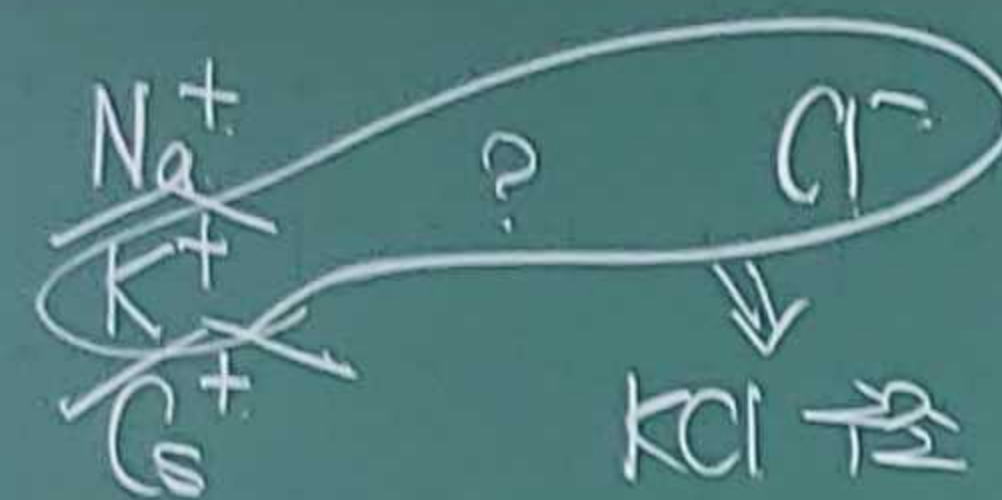
③ 단위 세포 속의 최하위 배위수 = 1개. $\frac{r_+}{r_-} \geq 0.732$

④ 배위수 { Cs^+ 의 배위수: 8개 Cl^- $\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1$ Cl^- 의 배위수: 8개 Cs^+ $\frac{r_-}{r_+} = \sqrt{3} - 1$ } $\frac{r_+}{r_-} = 1.732$

⑤ $\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$ 의 형제 관계의 비 (체심: 양이온 중심, 양이온끼리 접촉 (체심-꼭지))

1) $\sqrt{3}a = 2r_- + 2r_+$
2) $a = 2r_-$

3) $\sqrt{3} \cdot 2r_- = 2r_- + 2r_+ \rightarrow (\sqrt{3}-1)r_- = r_+$
 $\sqrt{3}r_- = r_- + r_+ \rightarrow (\sqrt{3}-1)r_- = r_+$



② 예 MX

① NaCl형 결정 입방 구조

① 기본틀: 양이온 배열 (단순 입방 구조) $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ 개 Na^+
 $\Rightarrow$ 결정 입방 구조 (꼭지: 8개, 면: 6개)
- 음이온의 수: $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 개 Cl^-

(Na_4Cl_4)
이 수
= 4개

② 양이온 배위: 음이온 배위 (= 체심 배위)를
음.

- 양이온 수 = 4개 (?)
 $\Rightarrow \text{Na}^+$ = 중심(1개) + 꼭지(3) $\times \frac{1}{8}$
= 1 + 3

$\frac{r_+}{r_-} = \frac{160}{200} = 0.8$
 $\text{M}^+ 160 \text{ pm}$
 $\text{X}^- 200 \text{ pm} = 2a \text{ pm}$ MX의 구조

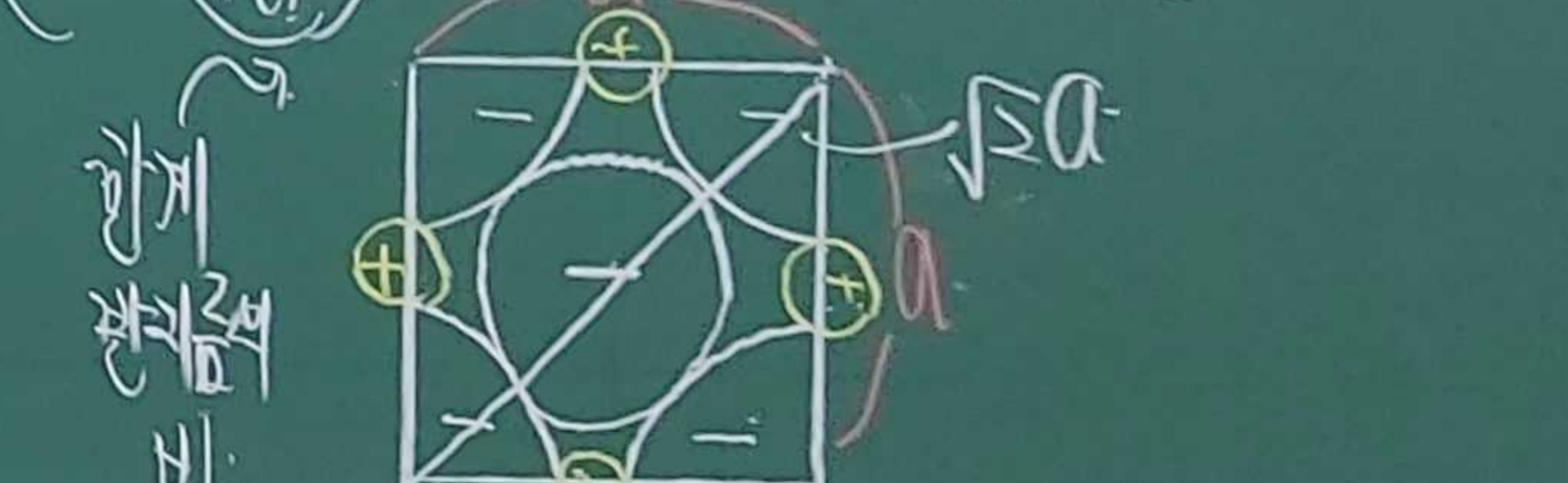
$\frac{r_+}{r_-} = \frac{a}{2a} = 0.5$

1) $\sqrt{2}a = 4r_-$
2) $a = 2r_+ + 2r_-$
3) $\sqrt{2}(2r_+ + 2r_-) = 4r_-$
 $\frac{1}{\sqrt{2}}(r_+ + r_-) = r_-$
 $r_+ + r_- = \sqrt{2}r_-$
 $(\sqrt{2}-1)r_- = r_+$
 $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$

③ Na^+ 의 배위수: 6개 Cl^-
 Cl^- 의 배위수: 6개 Na^+
 $0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.732$

④ 1:1 비율로 양이온과 음이온 구성
 $\Rightarrow$ 양이온과 음이온의 거리 교환 가능

⑤ $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0.414$ (전체 고려, 음이온끼리 접촉)

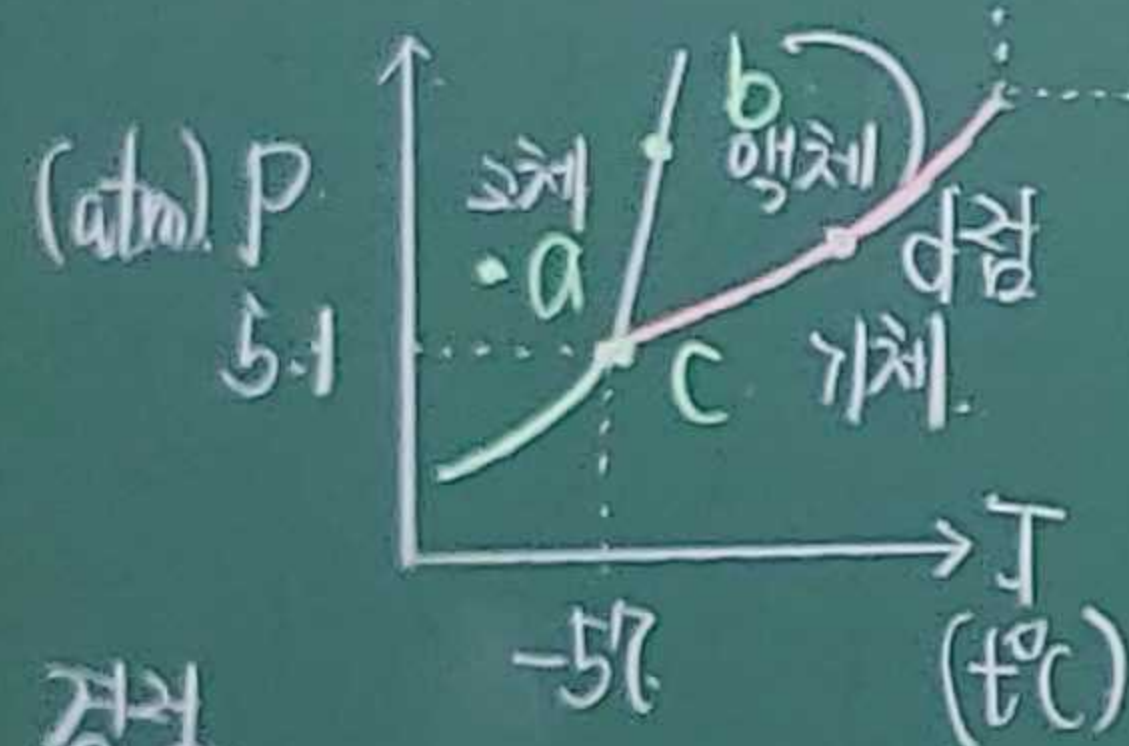


3 상평형 그림 (phase diagram)

(1) 상평형 그림 개관

① 대표적인 예

② CO₂



③ 자유도 (F) = 상을 유지하면서 변화시킬 수 있는 변수(세기 변수)의 수

$$F = C - P + 2$$

(1) 상변화 시

④ a점: P 또는 T

$$F = 2$$

b점: P와 T

$$F = 1$$

(c) 점: 임계점 (삼중점)

$$F = 0$$

⑤ 임계점 (critical point)

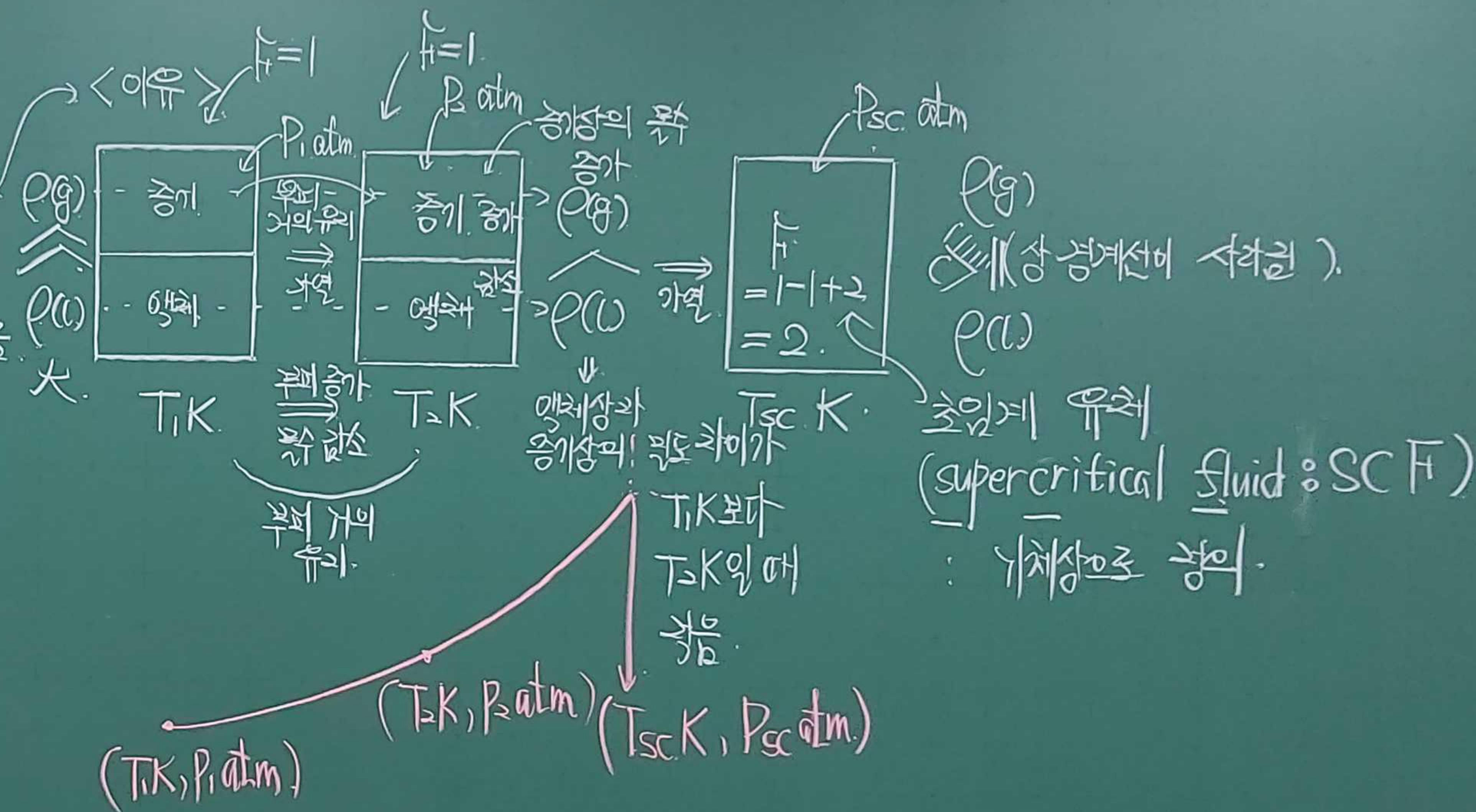
: 액체 온도와 액체 압력 이상에서는 액체상과 기체상을 구분할 수 없음
⇒ 공액상 기체상으로 표현

$$= -1 \leftarrow \text{부정}$$

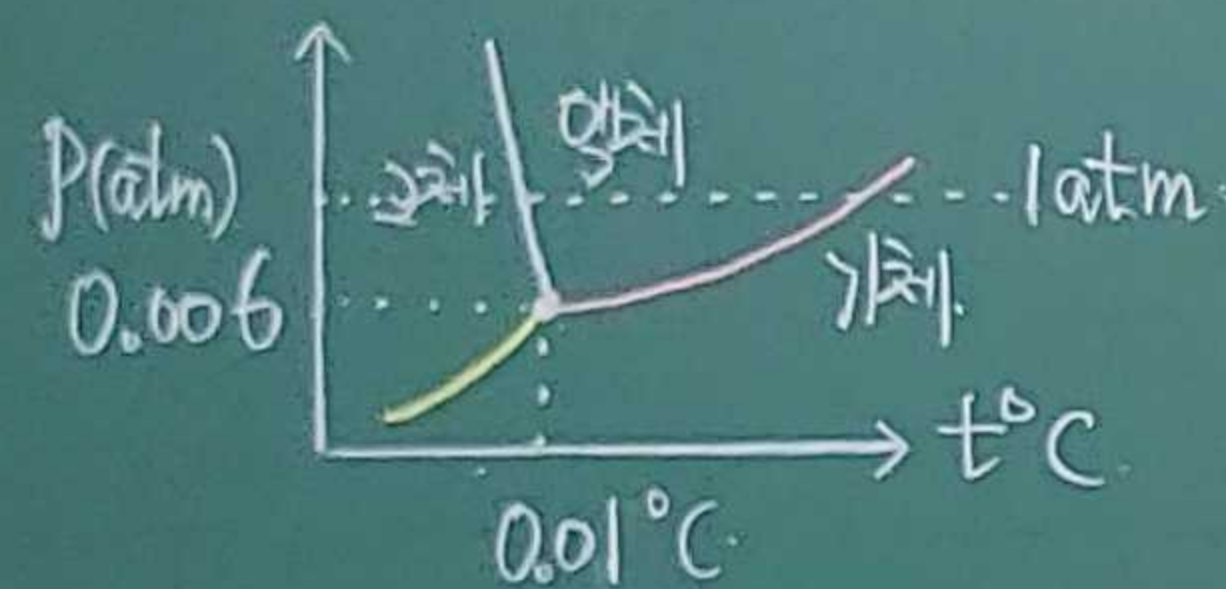
$$F = C - P + 2 \quad (F \geq 0)$$

상변화
상평형
가변수

있다



① H₂O



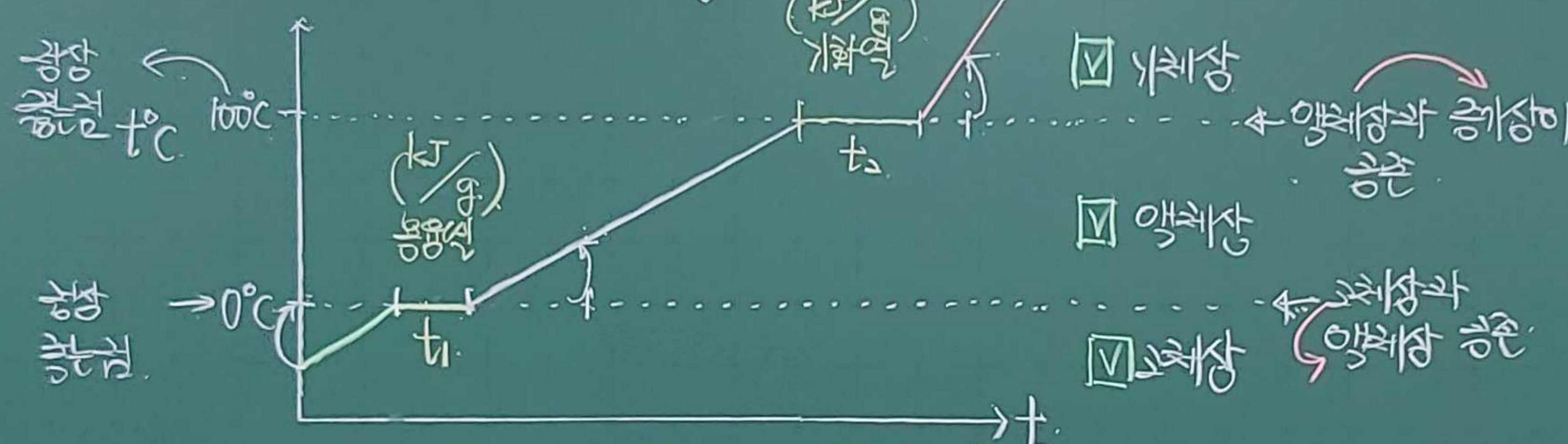
② 물의 삼중점 이용

: 절대 온도 측정

⇒ 삼중점 온도 = 273.16 K

③ 가열 곡선 (흡열하는 열 $\frac{J}{s}$ = 양) $\times$ 시간
 (변화 과정 곡선 (방열하는 열 $\frac{J}{s}$ = 양))

1) 그래프 (1 atm) 1g H₂O



2) 가열기 (각 상의 가열 성분 (비열))

$$= \text{비열 } J(\text{or kJ})/g \cdot K \cdot (C(l) > C(s) > C(g))$$

관측: $(V_f \neq 0) \rightarrow V_g = 0$
 + 외관: $V_f = V_l + V_g$
 비열: $\frac{J}{g \cdot K}$

3) 상 전이에 필요한 시간 $\times$ (가열기의 흡열률 $\frac{J}{s}$)

• $t_1 < t_2 \Rightarrow$ 대략 $t_2 \approx 7t_1$

알려서 H₂O의 물 기화열 = 40.7 kJ/mol

H₂O의 물 응축열 = $\frac{H_2O \text{ 물 기화열}}{7} = 6 \text{ kJ/mol}$

• 이유

• t_1 : 고체상 $\rightarrow$ 액체상 (분자간 거리 ↑)

• t_2 : 액체상 $\rightarrow$ 기체상 (분자간 거리 ↑)

(20 ~ 50 kJ/mol)
 $\Rightarrow 40.7 \text{ kJ/mol}$