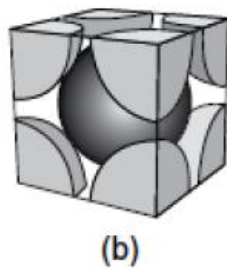
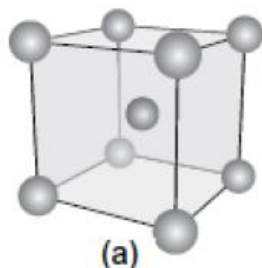


4章 固体

練習 4.1

体心立方構造の単位格子を示す。単位格子を占める空間をわかりやすくするために、(a) は原子の『空間充填』を示した。(b) は、bcc 構造で原子の位置が立方体の角（頂点）と中心にあることを示している。



▶ bcc 構造は単純立方構造から立方体の中心に原子を置くことである。すると中心の原子は格子の頂点では接触しないが、体対角線で接触している。

bcc 単位格子の充填率を計算するには、次式を使う。

$$\text{充填率} = \text{原子が占める体積} / \text{空間の全体積} \times 100\%$$

単位格子の原子の体積および単位格子の体積は、以下のように表せる。

$$\text{充填率} = \frac{V_{\text{Atoms}}}{V_{\text{Unit cell}}} \times 100\%$$

ここで単位格子の一辺の長さを a とすると（図 4.11 参照）、立方体の体積、すなわち空間の体積は a^3 で表せる。

原子により占められた体積を求めるためには、まず単位格子の全原子数を考える。bcc 構造には、角（頂点）の原子と中心の原子の、2 種類がある。角の原子は 8 個あり、各々は 8 個の単位格子に共有されている。したがって角の原子の数は $8 \times 1/8 = 1$ 個。

中心の原子はちょうど 1 個で、これはほかの単位格子に共有されていない。

したがって単位格子中の原子の合計個数は $1 + 1 = 2$ 個。

原子の体積は $4/3\pi r^3$ で与えられるので、単位格子中の原子に占められる全体積は $2 \times 4/3\pi r^3$ 。

充填率を求めるためには、単位格子の長さ a を原子の半径 r で表す必要がある。そのためには、単位格子中の 2 個の直角三角形を用いる。

一つ目の三角形は単位格子 2 辺と面对角線がつくる三角形で、単位格子と面对角線の長さに関係する。面对角線の長さを b とすれば、単位格子長さ a と b のあいだには以下が成り立つ（図 4.11, 4.12 参照）。

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

したがって

$$b = \sqrt{2a^2} = a\sqrt{2}$$

二つ目の三角形は、体対角線の長さ c 、面对角線の長さ b 、および単位格子の辺にかかわる三角形である。体心単位格子では、体対角線に沿って原子が接触し、体対角線の長さが $4r$ である。

この三角形にピタゴラスの定理を適用すれば、

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

したがって

$$(4r)^2 = a^2 + (a\sqrt{2})^2 = 3a^2$$

$$a^2 = \frac{(4r)^2}{3}$$

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

ゆえに、単位格子の体積は

$$a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3$$

充填率の式に代入すれば,

$$\text{充填率} = \frac{V_{\text{Atoms}}}{V_{\text{Unit cell}}} \times 100\% = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100\%$$

R^3 を約分して整

理すると,

$$\text{充填率} = \frac{2 \times 4\pi}{3} \times \frac{(\sqrt{3})^3}{4^3} \times 100\% = \frac{2\pi 3\sqrt{3}}{3 \times 4^2} \times 100\% = \frac{2\pi\sqrt{3}}{16} \times 100 = 68\%$$

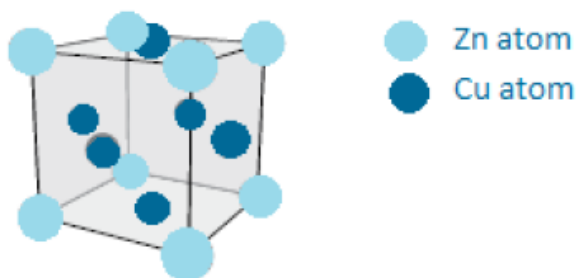
したがって体心

構造の

充填率は 68%.

練習 4.2

このタイプの問題では、次のように単位格子を描くとよい。問題から角に Zn 原子および面の中心に Cu 原子があることがわかる。まず単位格子 1 個のなかにそれぞれの原子がいくつあるか、決定する。



Zn 原子：8 個の単位格子に 8 原子が共有されている。したがって格子あたりの全 Zn 原子の数は

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ 個.}$$

Cu 原子：2 個の単位格子 6 原子が共有されている。したがって格子あたりの全 Cu 原子の数は

$$6 \times 1/2 = 3 \text{ 個.}$$

以上より単位格子 1 個あたりに Zn 原子 1 個と Cu 原子 3 個が含まれることがわかる。

したがって

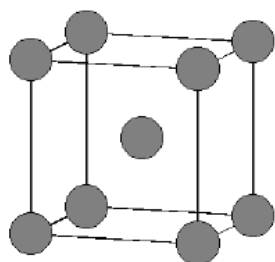
$$\begin{aligned}
 1 \text{ モルの真鍮合金の質量} &= 1 \text{ モルの Zn 原子の質量} + 3 \text{ モルの Cu 原子の質量} \\
 &= 65.39 \text{ g mol}^{-1} + 3 \times 63.55 \text{ g mol}^{-1} \\
 &= 256.04 \text{ g mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

したがって真鍮の単位格子 1 個の質量を求めるには、アボガドロ数で割ればよいので、

$$\text{真鍮単位格子 1 個分の質量} = 256.04 \text{ g mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 4.252 \times 10^{-22} \text{ g}$$

練習 4.3

(a) 体心単位格子を下に示す。



(b) 単位格子中の鉄原子の数は次のように求められる。

角の鉄原子の数：8 個だが、角の原子はそれぞれ 8 個の単位格子に共有されるので、単位格子あたりの全鉄原子の数は $8 \times 1/8 = 1$ 個。

中心の鉄原子の数：1 個。

したがって、鉄原子の合計個数は $1 + 1 = 2$ 個。

(c) 密度は (原子の質量) ÷ (単位格子の全体積) で求められる。2 個の Fe 原子が単位格子中にある場合、1 モルの原子の質量は $2 \times 55.85 \text{ g mol}^{-1} = 111.7 \text{ g mol}^{-1}$ となる。

単位格子あたりの Fe 原子の質量は $111.7 \text{ g mol}^{-1} / N_A = 111.7 \text{ g mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 18.55 \times 10^{-23} \text{ g}$ 。

単位格子の体積は格子定数 a を使って、 $a^3 = (287 \text{ pm})^3 = 23639909 \text{ pm}^3 = 23639909 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$ 。

したがって、(鉄の密度) = 質量 / 体積 = $18.55 \times 10^{-23} \text{ g} / 2.364 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 7.85 \text{ g cm}^{-3}$ 。

▶ $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m} = 10^{-10} \text{ cm}$ なので、 $1 \text{ pm}^3 = 10^{-30} \text{ cm}^3$ 。

練習 4.4

(a) イオン構造の原子配置を説明するときは、最初にイオンの配置を考えるとよい。単位格子の図から、 Ca^{2+} イオンは頂点および面の中心にある。したがって、 Ca^{2+} イオンは、面心立方 (fcc) の配列である。

Ca²⁺イオンの配置を決定したら、次にフッ化物イオンが八面体孔を占めるのか、あるいは四面体孔を占めるかを決定する。この場合には、フッ化物イオンは、Ca²⁺イオンの fcc 格子のすべての四面体の孔に入る。四面体孔にあるイオンは4個の最近接隣接イオンをもつので、フッ化物イオンは4配位となる。Ca²⁺イオンは8配位である（頂点のCa²⁺イオンは、共有されている8個の単位格子から、それぞれ1個のF⁻イオンに配位される。面のCa²⁺イオンは、共有されている2個の単位格子において、それぞれ4個のF⁻イオンに配位される）。

▶ ふつう陰イオンが構造を決定づけるので、最初に陰イオンの配列を考える。陽イオンは陰イオンが形成した孔に入る。しかしホタル石型構造では、陽イオンがABC（立方最密充填）配列に従って配列し、陰イオンが四面体孔に入る。逆ホタル石型構造の場合は逆で、陰イオンがABC配列に従い、陽イオンは四面体孔を占める。

(b) CaF₂ 組成式単位の数を決めるには、イオンごとに、単位格子全体のイオン数を決定する。

Ca²⁺イオン；頂点の8個のCa²⁺イオンはそれぞれ8個の単位格子に共有されているので、頂点のイオンは $8 \times 1/8 = 1$ 個。面の6個のCa²⁺イオンはそれぞれ2個の単位格子に共有されているので、 $6 \times 1/2 = 3$ 個。したがってCa²⁺イオンの合計数は $1 + 3 = 4$ 個。

F⁻イオン；8個のF⁻イオンはすべて単位格子の四面体孔にあるので8個。

したがってCa²⁺イオン : F⁻イオン = 4 : 8 = 1 : 2。

以上より組成式はCaF₂で、単位格子中には4個のCaF₂ユニットが存在する。

練習 4.5

このような問題においては、次の関係式を使って、物質の密度および単位格子の体積から単位格子のイオンの質量を計算できる。

$$\text{密度} = \text{質量} / \text{体積}$$

格子中のCd²⁺イオンとO²⁻イオンの数を求められているので、CdO 1個の質量がわかれば、単位格子にユニットがいくつあるかがわかる。

ここでCdOが岩塩（NaCl）構造をもつとすれば、立方単位格子をもつはずである。つまりその体積は、長さ × 幅 × 高さ で求められる。

$$\text{単位格子の体積} = 470 \text{ pm} \times 470 \text{ pm} \times 470 \text{ pm} = 1.03823 \times 10^8 \text{ pm}^3$$

$$\text{CdO の 1 ユニットあたりの質量} = 128 \text{ g mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2.125 \times 10^{-22} \text{ g}$$

したがって

$$8.2 \text{ g cm}^{-3} = \frac{n \times 2.125 \times 10^{-22} \text{ g}}{1.03823 \times 10^8 \text{ pm}^3} = \frac{n \times 2.125 \times 10^{-22} \text{ g}}{1.03823 \times 10^8 \times 10^{-30} \text{ cm}^3} = n \times 2.0467 \text{ g cm}^{-3}$$

$$n = \frac{8.2 \text{ g cm}^{-3}}{2.0467 \text{ g cm}^{-3}} = 4$$

▶ 単位格子の体積は pm³ で与えられている。1 pm = 1 × 10⁻³ cm を利用して、体積の単位を cm³ に変換する。

練習 4.6

構造が半径比則に従うかどうかを決めるには、陽イオン（の半径）で陰イオンの半径を割り、その比を表 4.3 の限界半径比と比較する。表 4.4 に与えられた半径を使う。

$$(a) \quad \text{CsBr} = \frac{181 \text{ pm}}{182 \text{ pm}} = 0.995.$$

立方体構造と 8 配位 Cs^+ イオンがあると予想される

$$(b) \quad \text{ZnO} = \frac{74 \text{ pm}}{126 \text{ pm}} = 0.587.$$

八面体構造と 6 配位の Zn^{2+} イオンがないと予想される。実際には配位数は 4.

$$(c) \quad \text{CuO} = \frac{87 \text{ pm}}{126 \text{ pm}} = 0.690.$$

八面体構造と 6 配位 Cu^{2+} イオンがないと予想される。実際には配位数は 4.

$$(d) \quad \text{AgCl} = \frac{129 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0.772.$$

立方体構造で 8 配位の Ag^+ イオンと予想される。実際には配位数は 6.

$$(e) \quad \text{MgF}_2 = \frac{86 \text{ pm}}{119 \text{ pm}} = 0.723.$$

八面体構造と 6 配位 Mg^{2+} イオンと予想される。実際の Mg^{2+} イオンのルチル構造での配位数は 6.

練習 4.7

格子エンタルピーは、主に固体を形成するイオンの電荷とサイズの比によって決まる。一般的に陽イオンから陰イオンまでの距離が小さいとき、静電引力は強くなり、格子エンタルピーも大きくなる。

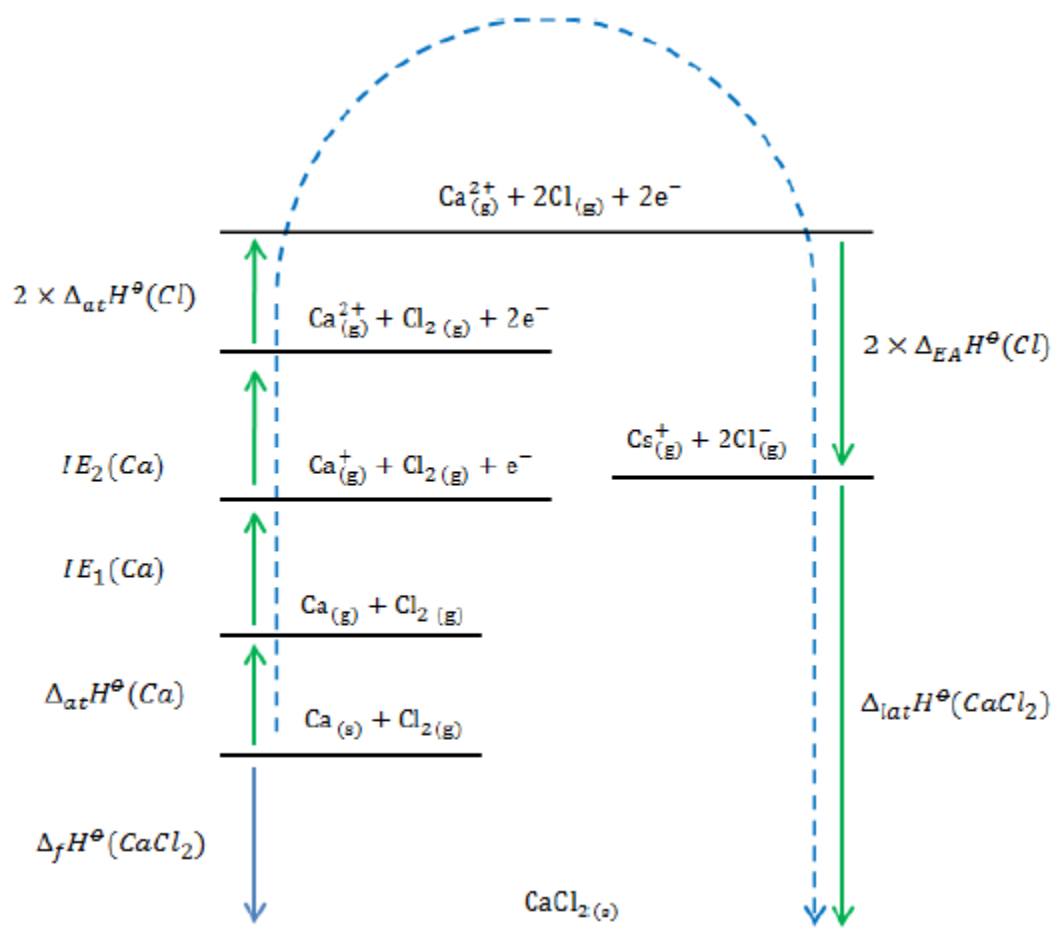
- Br^- イオン (196pm) は、 Cl^- イオン (181pm) よりも大きいので、 NaBr と NaCl はともに 1 価だが、 NaBr のほうが小さい格子エンタルピーをもつ。
- Mg^{2+} イオンおよび O^{2-} イオンはともに二価の陰イオンなので、 MgO は NaCl よりも高い格子エンタルピーをもつ。
- ボルン・ハーバーサイクルを用いて生成エンタルピーを計算するときは、格子エンタルピーと併せて多くのエネルギー項が必要である。これらの項は、気体状のイオンの生成と関連したエンタルピー変化と対応している。したがって、たとえば MgO は非常に大きい格子エンタルピーをもつが、気体状の Mg 原子 ($2188.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) から Mg^{2+} イオンを生じるには、気体状のナトリウム原子 ($495.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) から Na^+ イオンを生じるときよりも、多くのエネルギーを必要とする。そのため、これらのエネルギー項がある程度「相殺」されて、結果的に観測される変化量は小さくなる。

練習 4.8

この問題では、まず表を完成させて利用可能な熱力学のデータをはっきりさせる。

物理量	物理変化過程	数値 / kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{at}}H^\ominus(\text{Ca})$	$\text{Ca}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{g})}$	+178
$IE_1(\text{Ca})$	$\text{Ca}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{g})}^+ + \text{e}^-$	+590
$IE_2(\text{Ca})$	$\text{Ca}_{(\text{g})}^+ \rightarrow \text{Ca}_{(\text{g})}^{2+} + \text{e}^-$	+1146
$\Delta_{\text{at}}H^\ominus(\text{Cl})$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Cl}_{(\text{g})}$	+122
$\Delta_{\text{EA}}H^\ominus(\text{Cl})$	$\text{Cl}_{(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_{(\text{g})}^-$	-349
$\Delta_{\text{f}}H^\ominus(\text{CaCl}_2)$	$\text{Ca}_{(\text{s})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{s})}$	-795.8

完成された表から、塩化カルシウムの格子エンタルピーを計算できる。そのうえで、ボルン・ハーバーサイクルを組み立てる。エネルギー軸は、この図では省略した。



生成エンタルピーは青色の実線矢印で示した。これを計算するために、青色の破線矢印で示す過程が利用できる。つまり、以下の方程式を組み替えて CaCl_2 の格子エンタルピーを求めることができる。

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CaCl}_2) = \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{Ca}) + \text{IE}_1(\text{Ca}) + \text{IE}_2(\text{Ca}) + 2 \times \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{Cl}) \\ + 2 \times \Delta_{\text{EA}} H^\ominus + \Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{CaCl}_2)$$

$$\Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{CaCl}_2) = \Delta_f H^\ominus(\text{CaCl}_2) - (\Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{Ca}) + \text{IE}_1(\text{Ca}) + \text{IE}_2(\text{Ca}) \\ + 2 \times \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{Cl}) + 2 \times \Delta_{\text{EA}} H^\ominus)$$

$$\Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{CaCl}_2) = (-795.8) - (178 + 590 + 1146 + (2 \times 122) + (2 \times -349))$$

$$\Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{CaCl}_2) = -795.8 - 1460$$

$$\Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{CaCl}_2) = -2255.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -2260 \text{ kJ mol}^{-1}$$

練習 4.9

ボルン・ランデの式は下記の通り.

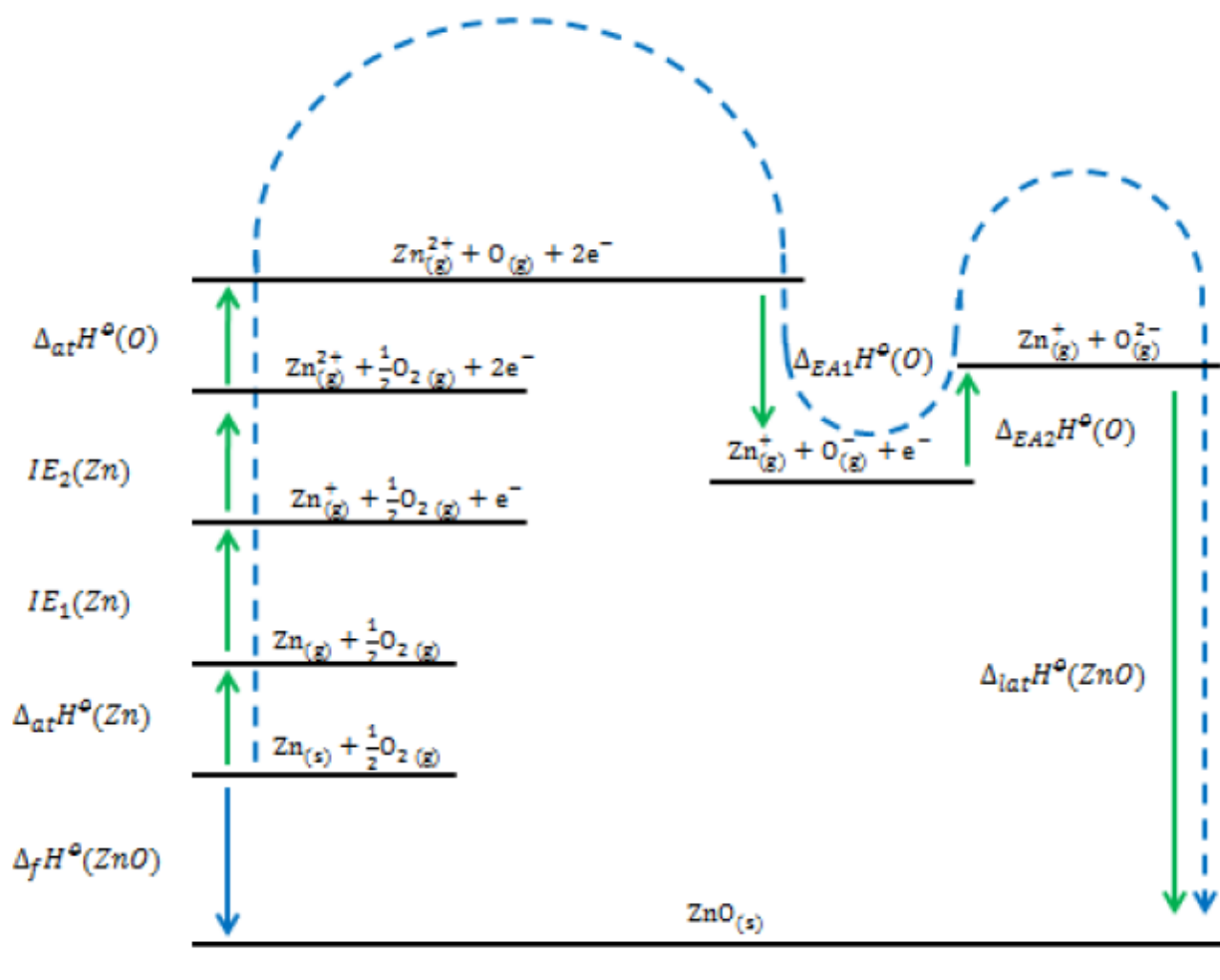
$$\Delta U = - \left(N_A \times A \times \frac{|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \times \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

まず表 4.4 からボルン指数を決定する. ボルン指数は Na^+ ; 7, Cl^- ; 9 なので, $n = (7 + 9) / 2 = 8$.
これらの値をボルン・ランデの式に代入し, r について整理する.

$$\begin{aligned} & -771 \text{ kJ mol}^{-1} \\ & = - \left(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.74756 \times \frac{1 \times 1 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times \pi \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ r}} \right) \times \left(1 - \frac{1}{8} \right) \\ & -771 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = - \left(\frac{2.363 \times 10^{-14} \text{ C}^2 \text{ mol}^{-1}}{1.1127 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \times r} \right) \\ & \quad = - \frac{2.124 \times 10^{-4} \text{ J m mol}^{-1}}{r} \\ & r = \frac{2.124 \times 10^{-4} \text{ J m mol}^{-1}}{771 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 2.754 \times 10^{-10} \text{ m} = 275 \text{ pm} \end{aligned}$$

練習 4.10

- (a) ウルツ鉱型構造は O^{2-} イオンが hcp 配列 (ABAB) をつくり, その四面体孔の半分に Zn^{2+} イオンが入ってできている.
- (b) ZnO のボルン・ハーバーサイクルを次に示す.



ZnO の生成エンタルピーは青色の実線矢印で示す．これを求めるためには，青色の破線矢印の経路を使って，与えられたデータから計算すればよい．矢印の向きに従って，すべての熱化学的数値を加える．

$$\Delta_f H^\ominus(\text{ZnO}) = \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{Zn}) + \text{IE}_1(\text{Zn}) + \text{IE}_2(\text{Zn}) + \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{O}) + \Delta_{\text{EA}1} H^\ominus(\text{O}) + \Delta_{\text{EA}2} H^\ominus(\text{O}) + \Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{ZnO})$$

与えられた値を代入して，

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{ZnO}) &= 130 \text{ kJ mol}^{-1} + 906 \text{ kJ mol}^{-1} + 1733 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad + 248 \text{ kJ mol}^{-1} + (-141 \text{ kJ mol}^{-1}) + 844 \text{ kJ mol}^{-1} + (-4003 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -283 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(c) ボルン・ランデの式は次のようになる．

$$\Delta U = - \left(N_A \times A \times \frac{|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \times \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

ZnO については，

$$|z_+| = |z_-| = 2$$

$$n(\text{Zn}^{2+}) = 9 \quad n(\text{O}^{2-}) = 7$$

したがって

$$n = (9 + 7)/2 = 8$$

ここで r は陽イオンと陰イオン間の距離を表す。ZnO が示すウルツ鉱型では Zn^{2+} イオンと O^{2-} イオンはともに四面体状に配位されているので、 $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ で、 $r(\text{O}^{2-}) = 126 \text{ pm}$ 。したがって

$$r = r_+ + r_- = 74 + 126 = 200 \text{ pm}$$

ボルン・ランデの式に値を代入して、

$$\begin{aligned} \Delta U &= - \left(6.0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6381 \right. \\ &\quad \times \frac{2 \times 2 \times (1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times \pi \times 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \times 200 \times 10^{-12} \text{ m}} \left. \right) \times \left(1 - \frac{1}{8} \right) \\ &= -3982 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

この $-3982 \text{ kJ mol}^{-1}$ という数値は、理論値の -4003 kJ と一致する。非常に大きい格子エンタルピーになるのは、陽イオンと陰イオンが高い電荷をもつことと、 Zn^{2+} イオンのサイズが小さいからである。

練習 4.11

ボルン・ランデの式は下記の通り。

$$\Delta U = - \left(N_A \times A \times \frac{|z_+||z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \times \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

ボルン指数 n は、 $n = (10(\text{Ag}^+) + 9(\text{Cl}^-)) / 2 = 9.5$ 。

$r_{(\text{Ag})} = 129 \text{ pm}$ で、 $r_{(\text{Cl})} = 167 \text{ pm}$ だから、 $r_+ + r_- = 296 \text{ pm}$ 。

AgCl について値を代入すると、

$$\begin{aligned} \Delta U &= -7.3389 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = -734 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta U &= - \left(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.7476 \times \frac{1 \times 1 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times \pi \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \times 296 \times 10^{-12} \text{ m}} \right) \times \left(1 - \frac{1}{9.5} \right) \end{aligned}$$

カプスチンスキーの式を用いて、適切な値を代入する必要がある。

$$\begin{aligned} \Delta U &= - \frac{kv|z_+||z_-|}{r_+ + r_-} = - \frac{107900 \text{ pm kJ mol}^{-1} \times 2 \times 1 \times 1}{129 \text{ pm} + 167 \text{ pm}} \\ &= -729 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

これらの計算で得られた値はよく一致していることがわかる。しかし、どちらの値もボルン・ハーバーサイクルで得られた -915 kJ mol^{-1} とは一致しない。この数値の差は、共有結合性をもたらす AgCl の分極（ボルン・

ランデの式でもカプスチンスキーの式でも考慮されない) のために生じるものである。

練習 4.12

カプスチンスキーの式では、イオンを硬い弾性球、固体中の結合を純粋なイオン性のものと仮定している。したがって、これらの値は、ハロゲンが周期表の下にいくほど、ハロゲン化銀は純粋なイオンモデルから解離していく。フッ化物は最も小さいイオンで、ハロゲン化物イオンで最大のサイズ／電荷比をもつ。ヨウ化物イオンは最も大きく、ゆえに最も分極しやすい。そのため AgF はイオン結合性が強いのにに対し、AgI は共有結合性が強いと考えられる。したがって、AgI の格子エンタルピーは、純粋なイオンモデルを仮定して計算したものとの差は最も大きくなるだろう。

▶ 共有性とは電子を共有することであり、最も分極した金属イオン、すなわち小さくて、高く荷電している金属イオンと／あるいは、最も分極した、すなわち大きい非金属とのあいだの金属－非金属結合で最大となる。

練習 4.13

この問題は二つの部分に分けられる。最初の部分では、Cs₃N の解離格子エンタルピーを計算するために、カプスチンスキーの式を用いなければならない。このエンタルピー変化がわかれば、Cs₃N の生成エンタルピーを求めるために、ボルン・ハーバーサイクルが使える。

カプスチンスキーの式を利用するには、それぞれのイオン半径 ($r(\text{Cs}^+) = 181 \text{ pm}$, $r(\text{N}^{3-}) = 132 \text{ pm}$) が必要になる。

カプスチンスキー定数 k は、 $k = 107900 \text{ pm kJ mol}^{-1}$ 。

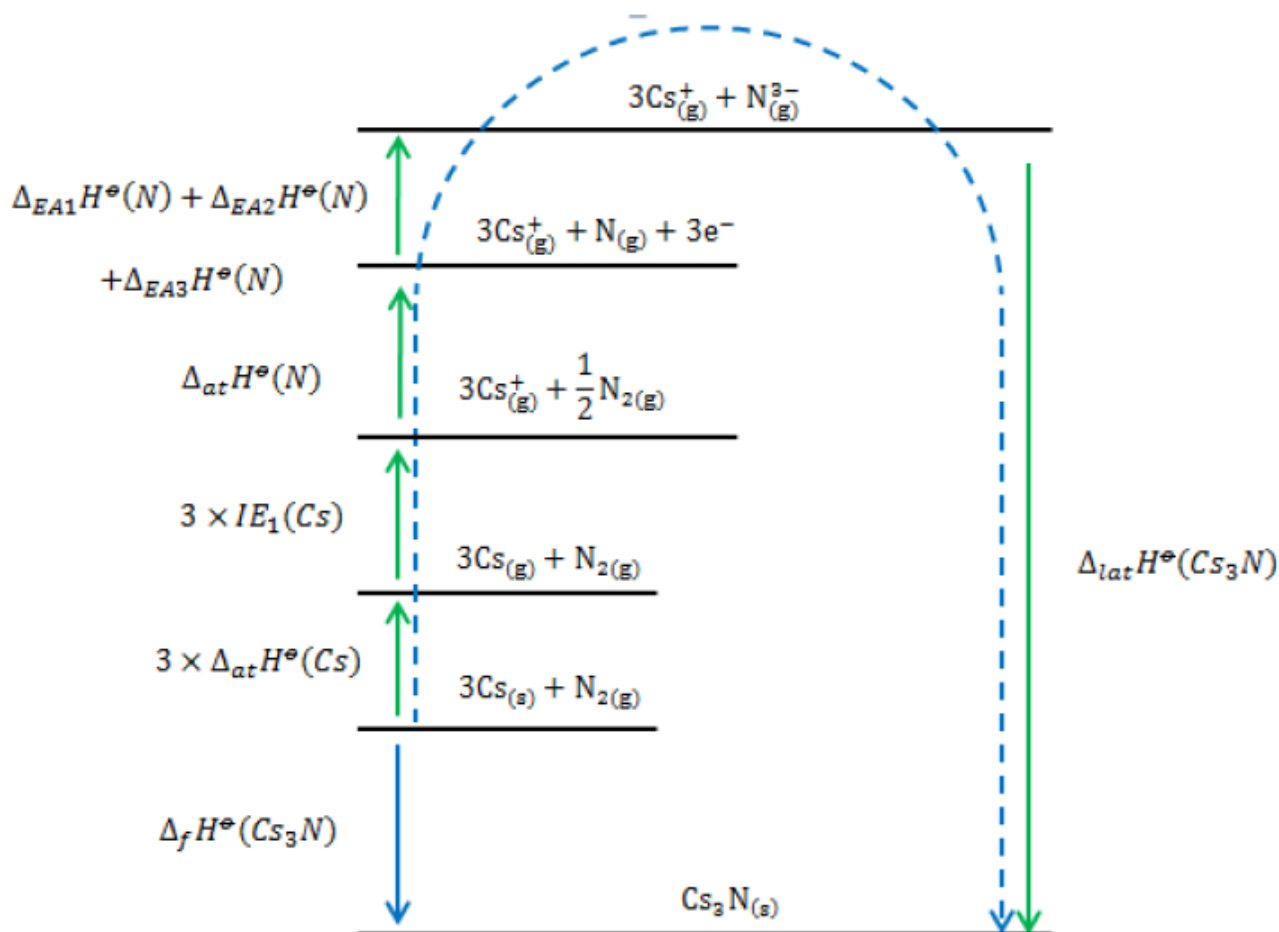
カプスチンスキーの式に値を代入すれば、

$$\Delta U = - \frac{kv|z_+||z_-|}{r_+ + r_-}$$

$$\Delta U = - \frac{107900 \text{ pm kJ mol}^{-1} \times 4 \times 1 \times 3}{181 \text{ pm} + 132 \text{ pm}} = -4137 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▶ Cs₃N の式には合計 4 個のイオンがあるので、 $|Z_+| = 1$, $|Z_-| = 3$ である。

そして次に示すボルン・ハーバーサイクルを組み立てる。求めたいのは青色の実線矢印で、これを求めるために、青色の破線矢印で与えられた経路を使う。



ヘスの法則をボルン・ハーバーサイクルに適用すると、次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{Cs}_3\text{N}) &= 3 \times \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{Cs}) + 3 \times \text{IE}_1(\text{Cs}) + \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{N}) \\ &\quad + [\Delta_{\text{EA}3} H^\ominus(\text{N}) + \Delta_{\text{EA}2} H^\ominus(\text{N}) + \Delta_{\text{EA}1} H^\ominus(\text{N})] + \Delta_{\text{latt}} H^\ominus(\text{Cs}_3\text{N}) \\ \Delta_f H^\ominus(\text{Cs}_3\text{N}) &= 3 \times 78.7 + 3 \times 376 + 473 + 2565 + (-4137) \\ &= +265.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

このプロセスの得られた値は吸熱的であり、窒化セシウムが安定な物質ではないことを示す。3章で述べたように、1族金属ではリチウムだけが安定な窒化物を形成する。

練習 4.14

この問題も二つの部分に分けられる。まずは、 Mg_3N_2 の解離格子エンタルピーをカプスチンスキーの式を用いて計算する。このエンタルピー変化がわかれば、ボルン・ハーバーサイクルを使って Mg_3N_2 の生成エンタルピーを求められる。

カプスチンスキーの式を利用するには、 Mg^{2+} イオンと N^{3-} イオンの半径が必要である。表 4.3 から、 Mg^{2+} イオンの半径は 65 pm、 N^{3-} イオンは 171 pm である。

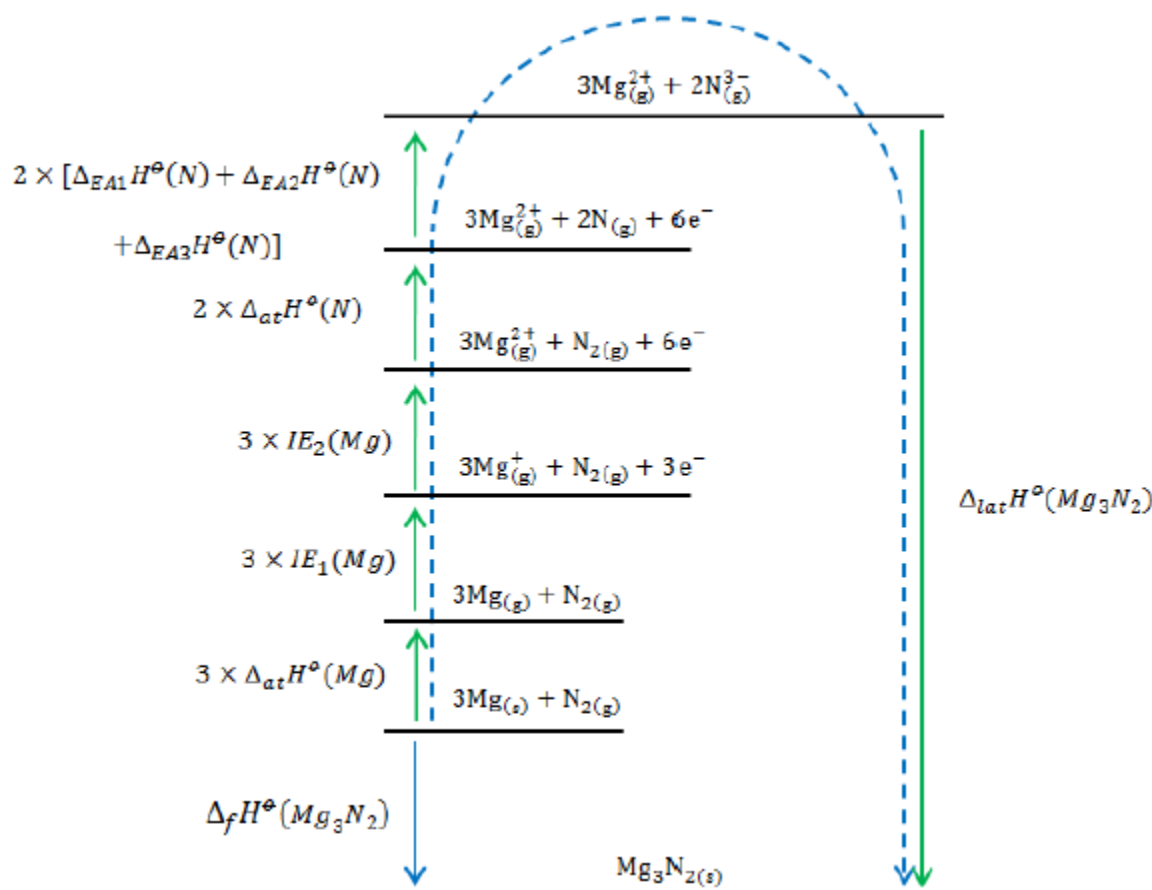
カプスチンスキー定数 k は、 $k = 107900 \text{ pm kJ mol}^{-1}$ だから、カプスチンスキーの式は次のようになる。

$$\Delta U = -\frac{kv|z_+||z_-|}{r_+ + r_-}$$

$$\Delta U = -\frac{107900 \text{ pm kJ mol}^{-1} \times 5 \times 2 \times 3}{65 \text{ pm} + 171 \text{ pm}} = -13716 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▶ Mg_3N_2 の式には合計 5 個のイオンがあり、 $|Z_+| = 2$, $|Z_-| = 3$ である。これは非常に高い値であるので、 Mg_3N_2 の格子エンタルピーも大きくなるとわかる。

次に、下記のようにボルン・ハーバーサイクルを組み立てる。データを使って求めるべき量を青色の実線矢印で示す。これを計算するためには、青色の破線矢印で描かれた経路を用いる。



ヘスの法則をボルン・ハーバーサイクルに適用すると、以下ようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{Mg}_3\text{N}_2) &= 3 \times \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{Mg}) + 3 \times [\text{IE}_1(\text{Mg}) + \text{IE}_2(\text{Mg})] + 2 \times \Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{N}) \\ &\quad + 2 \times [\Delta_{\text{EA}1} H^\ominus(\text{N}) + \Delta_{\text{EA}2} H^\ominus(\text{N}) + \Delta_{\text{EA}3} H^\ominus(\text{N})] + \Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{Mg}_3\text{N}_2) \\ \Delta_f H^\ominus(\text{Mg}_3\text{N}_2) &= 3 \times 150 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times 2186 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \times 473 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad + 2 \times 2565 + (-13716 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -632 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Mg_3N_2 は発熱的生成エンタルピーをもつとわかる。これは既知の 2 族金属の化学と一致し、安定な窒化物を形成する (3 章参照)。