

固体化学 演習問題 No.2 解答例

1.

$$K^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6, Z^*_{K^+} = Z - \sigma = 19 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 - 1.0 \times 2) = 7.75$$

$$Cl^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6, Z^*_{Cl^-} = Z - \sigma = 17 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 - 1.0 \times 2) = 5.75$$

理想的 NaCl 構造では、 $r_K + r_{Cl} = a$ である。また、 $r = C/Z^*$ であるので、

$$C/Z^*_{K^+} + C/Z^*_{Cl^-} = a, C = a / (1/Z^*_{K^+} + 1/Z^*_{Cl^-}) = 3.14 / (1/7.75 + 1/5.75) = 10.36$$

$$r_K = C/Z^*_{K^+} = 1.34 \text{ \AA}, r_{Cl} = C/Z^*_{Cl^-} = 1.80 \text{ \AA}$$

$$Ca^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6, Z^*_{Ca^{2+}} = Z - \sigma = 20 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 - 1.0 \times 2) = 8.75$$

$$S^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6, Z^*_{S^{2-}} = Z - \sigma = 16 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 - 1.0 \times 2) = 4.75$$

$$r_{Ca^{2+}} = C/Z^*_{Ca^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}, r_{S^{2-}} = C/Z^*_{S^{2-}} = 2.18 \text{ \AA}$$

よって、 $r_{Ca-S} = r_{Ca^{2+}} + r_{S^{2-}} = 3.36 \text{ \AA}$

2.

NaH と LiH はいずれも NaCl 構造を持つ。まず、LiH について、

$$Li^+ : 1s^2, Z^*_{Li^+} = Z - \sigma = 3 - (0.30 \times 1) = 2.7$$

$$H^- : 1s^2, Z^*_{H^-} = Z - \sigma = 1 - (0.30 \times 1) = 0.7$$

$$C/Z^*_{Li^+} + C/Z^*_{H^-} = a/2, C = a / (1/Z^*_{Li^+} + 1/Z^*_{H^-})/2 = 4.08 / (1/2.7 + 1/0.7)/2 = 1.134$$

$$r_{Li^+} = C/Z^*_{Li^+} = 0.42 \text{ \AA}, r_{H^-} = C/Z^*_{H^-} = 1.62 \text{ \AA}$$

Na のイオン半径は、 $r_{Na^+} = a_{NaH} - r_{H^-} = 4.88/2 - 1.62 = 0.82 \text{ \AA}$

3.

$$\text{反発ポテンシャル: } E_{\text{rep}} = B e^{-r/\rho}$$

$$\text{静電ポテンシャル: } E_c = -N_A z_+ z_- e^2 M / (4\pi\epsilon_0 r)$$

全エネルギーは

$$E_t = E_c + E_{\text{rep}} = -N_A z_+ z_- e^2 M / (4\pi\epsilon_0 r) + B e^{-r/\rho}$$

$$0 = \frac{\partial E_t}{\partial r} = \frac{N_A z_+ z_- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{B}{\rho} e^{-r/\rho}$$

$$B = \frac{N_A z_+ z_- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r^2} \rho e^{r/\rho}$$

よって、

$$E_t = \frac{N_A z_+ z_- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{\rho}{r} - 1 \right)$$

格子エネルギー $U_0 = -E_t(r=r_0)$ より、

$$U_0 = \frac{N_A z_+ z_- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{\rho}{r} \right)$$

4.

ここでは、

$$U_0 = \frac{N_A z_+ z_- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \text{ を用いる。}$$

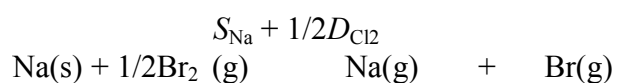
n に関しては、He 殻—5、Ne 殻—7、Ar 殻—9、Kr 殻—10、Xe 殻—12、

を用いる。NaBr の場合、 $n = (7+10)/2 = 8.5$ 。

その他、 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $z_+ = z_- = 1$, $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $M = 1.748$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$,

$$r = 2.9 \times 10^{-10} \text{ m},$$

$$U_0 = \frac{N_A z_+ z_- e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = 734.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

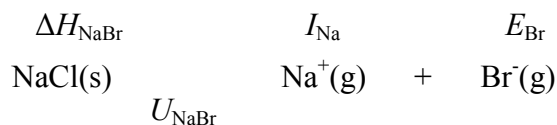


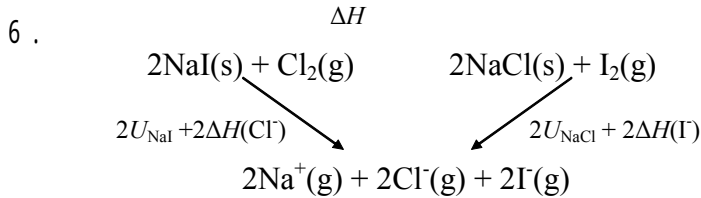
5.

$$\Delta H_{\text{NaBr}} + U_{\text{NaBr}} = S_{\text{Na}} + 1/2 D_{\text{Cl}_2} + I_{\text{Na}} + E_{\text{Br}}$$

$$U_{\text{NaBr}} = S_{\text{Na}} + 1/2 D_{\text{Cl}_2} + I_{\text{Na}} + E_{\text{Br}} - \Delta H_{\text{NaBr}}$$

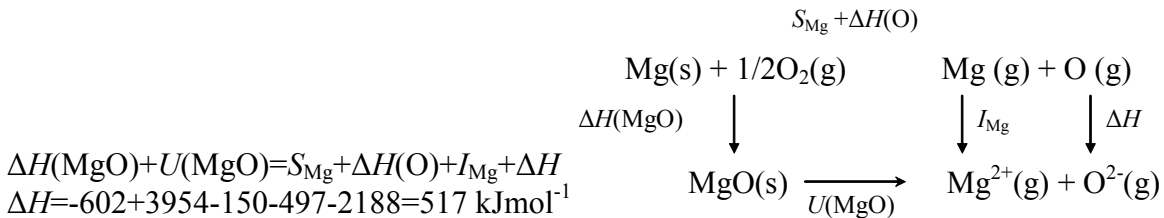
$$= 109 + 0.5 \times 190 + 496 - 338 + 361 = 723 \text{ kJ mol}^{-1}$$





図より、 $\Delta H = 2U_{\text{NaI}} + 2\Delta H(\text{Cl}^-) - 2U_{\text{NaCl}} - 2\Delta H(\text{I}^-) = 2 \times 702 - 2 \times 246 - 2 \times 776 + 2 \times 197 = -246 \text{ kJmol}^{-1}$

7 .
Mg-O を 2.105 \AA として、4問と同じ方法で $U(\text{MgO})$ を求めると、 $U(\text{MgO}) = 3954 \text{ kJmol}^{-1}$ 。



8 .

	M-X 距離	M-M 距離	X-X 距離
NaCl	$a/2$	$a/\sqrt{2}$	$a/\sqrt{2}$
ZnS(c)	$a\sqrt{3}/4$	$a/\sqrt{2}$	$a/\sqrt{2}$
ZnS(h)	$a\sqrt{3}/\sqrt{8}$	a	a (理想の場合、 $c/a=1.633$)
CaF ₂	$a\sqrt{3}/4$	$a/\sqrt{2}$	$a/2$
NiAs	$a/\sqrt{2}$	a	$a\sqrt{2}/3$ (理想の場合、 $c/a=1.633$)

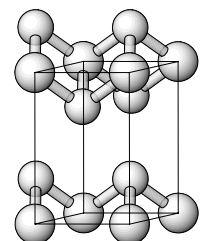
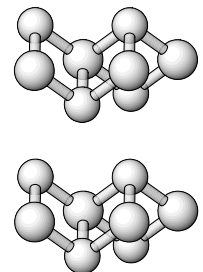
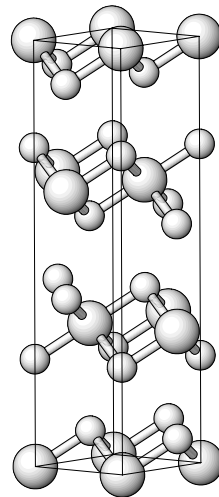
9 .
ReO₃ 構造は、ペロブスカイト構造から A サイトイオンを除いたもの。

10 .
CdCl₂ 構造 : hexagonal
 $a=3.846(0)$, $b=3.846(0)$, $c=17.493(0)$, 90.0 , 90.0 , 120 .

Atom	x	y	z
Cd	0	0	0
Cd	2/3	1/3	1/3
Cd	1/3	2/3	2/3
Cl	0	0	0.252
Cl	0	0	0.748
Cl	2/3	1/3	0.0813
Cl	1/3	2/3	0.4147
Cl	2/3	1/3	0.5853
Cl	1/3	2/3	0.9187

CdI₂ 構造 : hexagonal
 $a=4.245(0)$ $b=4.245$ $c=6.864(0)$, 90.0 , 90.0 , 120 .

Atom	x	y	z
Cd	0	0	0
I	1/3	2/3	0.2492
I	2/3	1/3	0.7508



互いの類似点と相違点については各自考えること。