



## 問題 2. イオン性化合物の格子エネルギーの計算

1. リチウムは最も軽い金属である。リチウムは水や湿気、酸素等に対する高い反応性のために、天然には単体として産出しない。リチウムは非金属と反応して+1 価の電荷を持ったイオンになりやすい。以下の反応について、その化学反応式を書け：

**1.1** リチウムが水と反応する

**1.2** リチウムがハロゲン（例：Cl<sub>2</sub>）と反応する

**1.3** リチウムが希硫酸、及び濃硫酸と反応する

2. ヘス（Hess）の法則によれば、化学反応に対するエンタルピー変化は、その反応が一段階で進行しても多段階で進行しても変わらない。以下のデータを用いて、次の間に答えよ：

Li(s)の昇華エンタルピー,  $\Delta_s H = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Li(g)のイオン化エネルギー,  $I = 5.40 \text{ eV}$

Cl<sub>2</sub>の解離エンタルピー,  $\Delta_D H = 242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cl(g)の電子親和力,  $E = -3.84 \text{ eV}$

LiCl(s)の生成エンタルピー,  $\Delta_f H = -402.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Li<sup>+</sup>のイオン半径,  $r_{\text{Li}^+} = 0.62 \text{ \AA}$

Cl<sup>-</sup>のイオン半径,  $r_{\text{Cl}^-} = 1.83 \text{ \AA}$

$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- 2.1** 塩化リチウム結晶について、ボルン-ハーバーサイクル（Born-Haber cycle）を描け。
- 2.2** ボルン-ハーバーサイクルを用いて、格子エネルギー  $U_0$  (kJ·mol<sup>-1</sup>)を計算せよ。
3. 格子エネルギーを求めるには、ボルン-ハーバーサイクルばかりでなく、実験データを用いることもできる。カプスチンスキー（Kapustinskii）が提唱した、イオン性化合物の格子エネルギー  $U_0$  を求めるための半経験的な式の一つは、以下のように書ける：



$$U_0 = -287.2 \frac{Z_+ Z_- \sum v}{r_+ + r_-} \left( 1 - \frac{0.345}{r_+ + r_-} \right)$$

ここで、 $v$ はイオン性化合物の実験式に表れるイオンの数、 $r_+$ はカチオンの半径（Å 単位）、 $r_-$ はアニオンの半径（Å 単位）、 $Z_+$ はカチオンの電荷、 $Z_-$ はアニオンの電荷、 $U_0$ は格子エネルギー（ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  単位）である。カプスチンスキーの経験式を用いて、LiCl 結晶の  $U_0$  を  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  単位で求めよ。1 cal = 4.184 J とせよ。

4. 問 2, 3 で得た 2 つの計算結果に基づいて、次の中から適切な選択肢を選べ：

---

塩化リチウム型結晶構造に対するカプスチンスキー式およびボルン-ハーバーサイクルは、いずれも実験値に近い値を与える

---

ボルン-ハーバーサイクルによる計算結果のみが、実験値に近い値を与える

---

カプスチンスキー式による計算結果のみが、実験値に近い値を与える

---

※データ：LiCl の格子エネルギーの実験値は 849.04 kJ/mol とせよ。

5. LiCl の結晶を形作るにあたって、リチウムイオンの半径は塩化物イオンの半径よりも小さいことが分かる。従って、リチウムイオンは 6 つの塩化物イオンに囲まれた八面体空隙を占有するであろう。また、LiCl の立方単位格子の一辺の長さは 5.14 Å である。以下では、 $\text{Li}^+$  イオンは、塩化物イオンが作る最密充填格子の八面体空隙にぴったり嵌まっているものとせよ。

**5.1**  $\text{Li}^+$  および  $\text{Cl}^-$  のイオン半径を計算せよ。

**5.2** 上で計算したイオン半径の値（理論値）を以下に示した実験値と比較し、次の中から適切な選択肢を選べ：

---

リチウムイオンおよび塩化物イオンの半径の計算値は、いずれも実験値に近い

---

リチウムイオンの半径の計算値のみが、実験値に近い

---

塩化物イオンの半径の計算値のみが、実験値に近い

---

※ $\text{Li}^+$  のイオン半径の実験値は 0.62 Å、 $\text{Cl}^-$  のイオン半径の実験値は 1.83 Å である。