

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

原子の「半径」には、いくつかの種類がある。

■ ファンデルワールス半径

結合を作っていない原子同士が近づく距離。

■ 共有結合半径 & 金属結合半径

共有結合、または金属結合を作っている原子間の距離

■ イオン半径

イオン同士が近づく距離

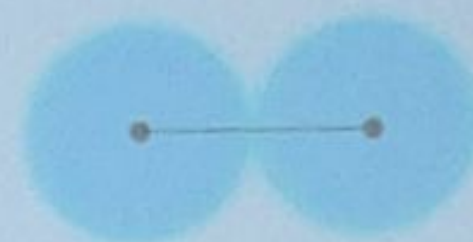
Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

(1) 原子半径

① ファンデルワールス半径

- 原子間に結合が無いときの最近接距離の半分
- 原子間距離 < ファンデルワールス半径の和



原子間に結合が無い

表2.5 ファンデルワールス半径 (Å) (pp. 43)

H 1.20					He 1.40
	C 1.70	N 1.55	O 1.52	F 1.47	Ne 1.54
	Si 2.10	P 1.80	S 1.80	Cl 1.75	Ar 1.88
	Ge 2.10	As 1.85	Se 1.90	Br 1.85	Kr 2.02
	Sn 2.17		Te 2.06	I 1.98	Xe 2.16



Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

ファンデルワールス半径は、何で決まるのか？

原子の電子同士が強く反発する距離

→ 原子の一番外側、最外殻電子の広がりで決まる。

最外殻電子が遠くまで広がる → 半径が大きい

最外殻電子が原子核に近い → 半径が小さい

と予想することができる。

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

では、最外殻電子の広がりは何で決まるのか？

→ 最外殻の主量子数と有効核電荷と考えることができる

1. 主量子数が大きい = 原子核から遠い軌道

- 周期表を下がると、最外殻の電子配置は同じで最外殻の主量子数だけ増える。

例) C: $1s^2 2s^2 2p^2$, Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

2. 有効核電荷が大きい = 原子核に強く引っ張られる

- 同じ周期なら、右にいくほど最外殻電子からみた有効核電荷が大きい。
- 同じ軌道なら、最外殻電子からみた有効核電荷が大きいほど原子は小さい。

例) C: 3.25, N: 3.90, O: 4.55, F: 5.20

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

共有結合半径、金属結合半径

結合している原子同士は、**最外殻電子を一部共有**。
→ ファンデルワールス半径よりもっと近づける

結合に使われている**最外殻電子は、両方の原子の軌道に広がって存在する**。反発が減り、もっと近づける。

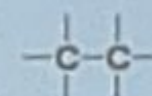
- 共有結合：隣の原子との間で電子を共有
- 金属結合：金属の塊全体で電子を共有
(電子は広い範囲で広がる)

Ⅱ 元素の性質と周期性

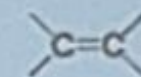
4. 原子半径とイオン半径

(1) 原子半径

② 共有結合半径



単結合



二重結合



三重結合

- 同じ原子が単結合で共有結合した分子の核間距離の半分

多重結合半径 < 共有結合半径

- 「異なる2原子の共有結合半径の和＝原子間結合距離」が成立するように決定

化合物によって結合距離は多少異なるため

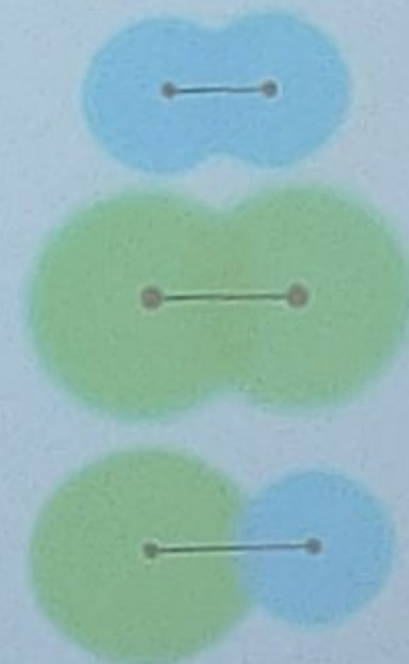
同周期元素：族番号が増えると半径は収縮

(Z^* の増加、希ガスは除く)

同族元素：周期番号が増えると半径は増大

(n の増加により核から離れた分布)

ex. 配位数が異なる場合など



③ 金属結合半径

金属結晶中の原子間距離から半径を求める

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

イオン半径

陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)で大きく異なる。

陽イオン: 原子から、(最外殻)電子が引き抜かれたもの

→ 電子同士の反発(=遮蔽)が減る

→ 有効核電荷が増える

→ 引力が増え、小さくなる

価電子が全部引き抜かれたイオンの場合(例えば、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} など)

→ 最外殻が一つ下の主量子数の軌道に
($\text{Ca}:4s \rightarrow \text{Ca}^{2+}:3p$ 、 $\text{Al}:3p \rightarrow \text{Al}^{3+}:2p$)

→ 主量子数が小さい軌道は、一段小さい

→ 原子のサイズは小さくなる

陽イオン(カチオン)は、元の原子より小さい

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

陰イオン: 原子に電子を付け加えたもの

- 他の最外殻電子との反発(遮蔽)が増える
- 有効核電荷が減る
- 引力が減り, 大きくなる



II 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

(2) イオン半径

イオン結晶: 最近接イオン間距離 = 両イオン半径の和 (仮定)

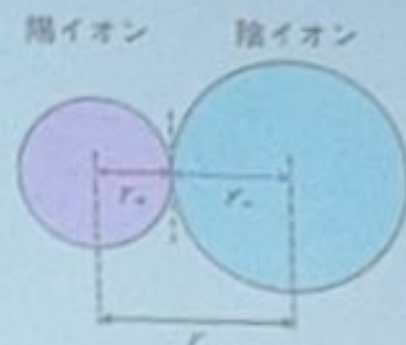
成分イオンに半径を割り当て

基準: O^{2-} (配位数 6) のイオン半径 (0.140 nm) (Shannonの値)

配位数: イオンを取り囲む反対電荷の数

増加 → イオン間距離増大 → イオン半径増大
(配位イオン間の反発)

例えば、 O^{2-} (配位数:4) のイオン半径は、0.124 nm



r : 両イオン間最短距離 (実測値)
 r_+ : 陽イオン半径 (計算値)
 r_- : 陰イオン半径 (計算値)

X線回折測定より
イオン間の距離を
決定

大学の無機化学
理科年表
0.126 nm

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

(2) イオン半径

陽イオン半径 < 原子半径 → Z^* の増大による電子雲の収縮

陰イオン半径 > 原子半径 → Z^* の減少 + 電子間反発による電子雲の膨張

同一元素 → 正電荷が大きいほど小

S 2- : 0.170 nm, 0 : 0.102 nm, 4+ : 0.051 nm, 6+ : 0.043 nm

表2.7 典型元素のイオン半径 (Å) (pp. 46)

Li ⁺ 0.90 0.73(4)	Be ²⁺ 0.59 0.41(4)	B ³⁺ 0.41 0.25(4)	C ⁴⁺ 0.30 0.29(4)	N ³⁺ 0.30 N ³⁻ 1.32(4) N ⁵⁺ 0.27	O ²⁻ 1.26 1.24(4)	F ⁻ 1.19 1.17(4)
Na ⁺ 1.16 1.13(4)	Mg ²⁺ 0.86 0.71(4)	Al ³⁺ 0.675 0.53(4)	Si ⁴⁺ 0.540 0.40(4)	P ³⁺ 0.58 P ⁵⁺ 0.52 0.31(4)	S ²⁻ 1.70 S ⁴⁺ 0.51 S ⁶⁺ 0.43	Cl ⁻ 1.67 Cl ⁷⁺ 0.22(4)
K ⁺ 1.52 1.65(8)	Ca ²⁺ 1.14 1.26(8)	Ga ³⁺ 0.760 0.61(4)	Ge ⁴⁺ 0.670 0.530(4)	As ³⁺ 0.72 As ⁵⁺ 0.60	Se ²⁻ 1.84 Se ⁴⁺ 0.64	Br ⁻ 1.82 Br ⁷⁺ 0.39(4)
Rb ⁺ 1.66 1.75(8)	Sr ²⁺ 1.32 1.40(8)	In ³⁺ 0.94 0.76(4)	Sn ⁴⁺ 0.83 0.69(4)	Sb ³⁺ 0.90 Sb ⁵⁺ 0.74	Te ²⁻ 2.07 Te ⁴⁺ 1.11	I ⁻ 2.06 I ⁷⁺ 0.56(4)
Cs ⁺ 1.81 1.88(8)	Ba ²⁺ 1.49 1.56(8)	Tl ³⁺ 1.025 Tl ⁺ 1.64	Pb ⁴⁺ 0.915 Pb ²⁺ 1.33	Bi ³⁺ 1.17 Bi ⁵⁺ 0.90	Po ⁴⁺ 1.08 Po ⁶⁺ 0.81	At ⁷⁻ 0.76

カッコ内の数値は配位数を示す。カッコがついていない場合は6配位。

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

(3) イオン半径

同電子配置イオン



第2周期 Li^+ (0.076 nm) > Be^{2+} (0.045 nm) > B^{3+} (0.027 nm) > C^{4+} (0.016 nm)

6配位 O^{2-} (0.140 nm) > F^- (0.133 nm)

4配位 N^{3-} (0.146 nm) > O^{2-} (0.138 nm) > F^- (0.131 nm)

表2.7 典型元素のイオン半径 (Å) (pp. 46)

Li^+ 0.90 0.73(4)	Be^{2+} 0.59 0.41(4)	B^{3+} 0.41 0.25(4)	C^{4+} 0.30 0.29(4)	N^{3-} 0.30 N^{3-} 1.32(4) N^{5+} 0.27	O^{2-} 1.26 1.24(4)	F^- 1.19 1.17(4)
Na^+ 1.16 1.13(4)	Mg^{2+} 0.86 0.71(4)	Al^{3+} 0.675 0.53(4)	Si^{4+} 0.540 0.40(4)	P^{3+} 0.58 P^{5+} 0.52 0.31(4)	S^{2-} 1.70 S^{4+} 0.51 S^{6+} 0.43	Cl^- 1.67 Cl^{7+} 0.22(4)
K^+ 1.52 1.65(8)	Ca^{2+} 1.14 1.26(8)	Ga^{3+} 0.760 0.61(4)	Ge^{4+} 0.670 0.530(4)	As^{3+} 0.72 As^{5+} 0.60	Se^{2-} 1.84 Se^{4+} 0.64	Br^- 1.82 Br^{3+} 0.39(4)
Rb^+ 1.66 1.75(8)	Sr^{2+} 1.32 1.40(8)	In^{3+} 0.94 0.76(4)	Sn^{4+} 0.83 0.69(4)	Sb^{3+} 0.90 Sb^{5+} 0.74	Te^{2-} 2.07 Te^{4+} 1.11	I^- 2.06 I^{7+} 0.56(4)
Cs^+ 1.81 1.88(8)	Ba^{2+} 1.49 1.56(8)	Tl^{3+} 1.025 Tl^+ 1.64	Pb^{4+} 0.915 Pb^{2+} 1.33	Bi^{3+} 1.17 Bi^{5+} 0.90	Po^{4+} 1.08 Po^{6+} 0.81	At^{3+} 0.76

カッコ内の数値は配位数を示す。カッコがついていない場合は6配位。

Ⅱ 元素の性質と周期性

4. 原子半径とイオン半径

(4) イオン半径

同周期・同電荷

→ 族番号が増加するほど減少
 Z^* の増大

同族・同電荷

→ 周期番号が増加するほど増大
外殻軌道（価電子）の主量子数 n が増大

両方とも他の原子半径と同じ理由・挙動

表2.7 典型元素のイオン半径 (Å) (pp. 46)

Li ⁺ 0.90 0.73(4)	Be ²⁺ 0.59 0.41(4)	B ³⁺ 0.41 0.25(4)	C ⁴⁺ 0.30 0.29(4)	N ³⁺ 0.30 N ³⁻ 1.32(4) N ⁵⁺ 0.27	O ²⁻ 1.26 1.24(4)	F ⁻ 1.19 1.17(4)
Na ⁺ 1.16 1.13(4)	Mg ²⁺ 0.86 0.71(4)	Al ³⁺ 0.675 0.53(4)	Si ⁴⁺ 0.540 0.40(4)	P ³⁺ 0.58 P ⁵⁺ 0.52 0.31(4)	S ²⁻ 1.70 S ⁴⁺ 0.51 S ⁶⁺ 0.43	Cl ⁻ 1.67 Cl ⁷⁺ 0.22(4)
K ⁺ 1.52 1.65(8)	Ca ²⁺ 1.14 1.26(8)	Ga ³⁺ 0.760 0.61(4)	Ge ⁴⁺ 0.670 0.530(4)	As ³⁺ 0.72 As ⁵⁺ 0.60	Se ²⁻ 1.84 Se ⁴⁺ 0.64	Br ⁻ 1.82 Br ⁷⁺ 0.39(4)
Rb ⁺ 1.66 1.75(8)	Sr ²⁺ 1.32 1.40(8)	In ³⁺ 0.94 0.76(4)	Sn ⁴⁺ 0.83 0.69(4)	Sb ³⁺ 0.90 Sb ⁵⁺ 0.74	Te ²⁻ 2.07 Te ⁴⁺ 1.11	I ⁻ 2.06 I ⁷⁺ 0.56(4)
Cs ⁺ 1.81 1.88(8)	Ba ²⁺ 1.49 1.56(8)	Tl ²⁺ 1.025 Tl ³⁺ 1.64	Pb ⁴⁺ 0.915 Pb ²⁺ 1.33	Bi ³⁺ 1.17 Bi ⁵⁺ 0.90	Po ⁴⁺ 1.08 Po ⁶⁺ 0.81	At ⁷⁺ 0.76

カッコ内の数値は配位数を示す。カッコがついていない場合は6配位。

Ⅱ 元素の性質と周期性

5. 結合エネルギー

(1) 定義

分子A-Bの結合を切断するのに必要なエネルギー



分子ABの解離

結合エネルギー大 ➡ 結合力が強い

実用: 25°Cでの結合解離エンタルピー ΔH^\ominus

化合物の平均単結合エネルギーを使用

(例) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}$ (解離反応)

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ (開裂反応) : 494 kJ/mol

$\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}$ (開裂反応) : 424 kJ/mol



O-Hの結合エネルギー : 平均459 kJ/mol



Ⅱ 元素の性質と周期性

5. 結合エネルギー

(2) 典型元素の傾向

① 典型元素の同核原子間結合 共有結合

同族では周期番号が増加するほど小

同周期では、明確な傾向は無い

原子径：大

結合距離：増大

原子価軌道：広

軌道の重なり：減少

第2周期15-17族
(N, O, F)は例外

原子径：小

孤立電子対間の
静電反発→大

分子軌道法で議論

表2.9 原子間の単結合エネルギー (kJ/mol) (pp. 48)

	H	C	Si	Ge	N	P	As	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H	436	414	318	285	389	326	297	459	347	317	569	432	366	298
C		347	305	245	305	268	201	358	272	243	490	326	272	240
Si			226	176	335	—	—	370	226	—	598	402	310	234
Ge				188	255	—	—	360	—	—	473	339	280	213
N					159	-200	—	163	—	—	280	188	—	—
P						239	—	368	—	—	498	322	268	184
As							180	331	—	—	464	310	255	180
O								142	—	—	185	205	—	201
S									264	—	326	255	213	—
Se										172	285	243	—	—
F											158	255	238	278
Cl												242	218	209
Br													192	176
I														151

多重結合

C=C 598, C≡C 813, C=O 1072, C=O 800^{a)}, C=N 616,

C≡N 866, N=N 418, N≡N 946, Si=Si 315, Si=O 640,

Ge=Ge 272, P=P 310, P≡P 481, O=O 495, S=S 431

a) 有機物では 745 kJ/mol.

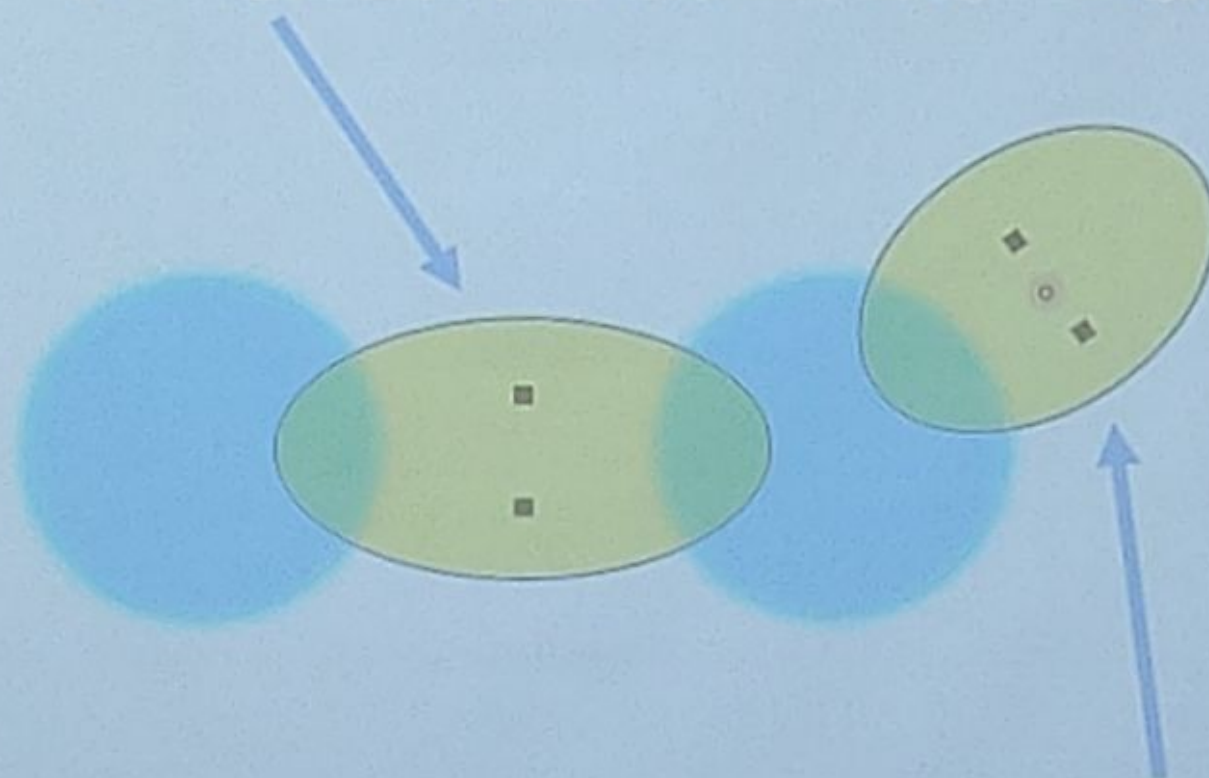
Ⅱ 元素の性質と周期性

5. 結合エネルギー

孤立電子対(非共有電子対)は、むき出しの負電荷

結合の電子対: 2つの核(正電荷)に挟まれている。

核の電荷と合わさる事で、外部への影響は小さい。



孤立電子対: 1つの核だけからの引力

反対側は負電荷がむき出しのため、
近くにきた電子とは強く反発する。

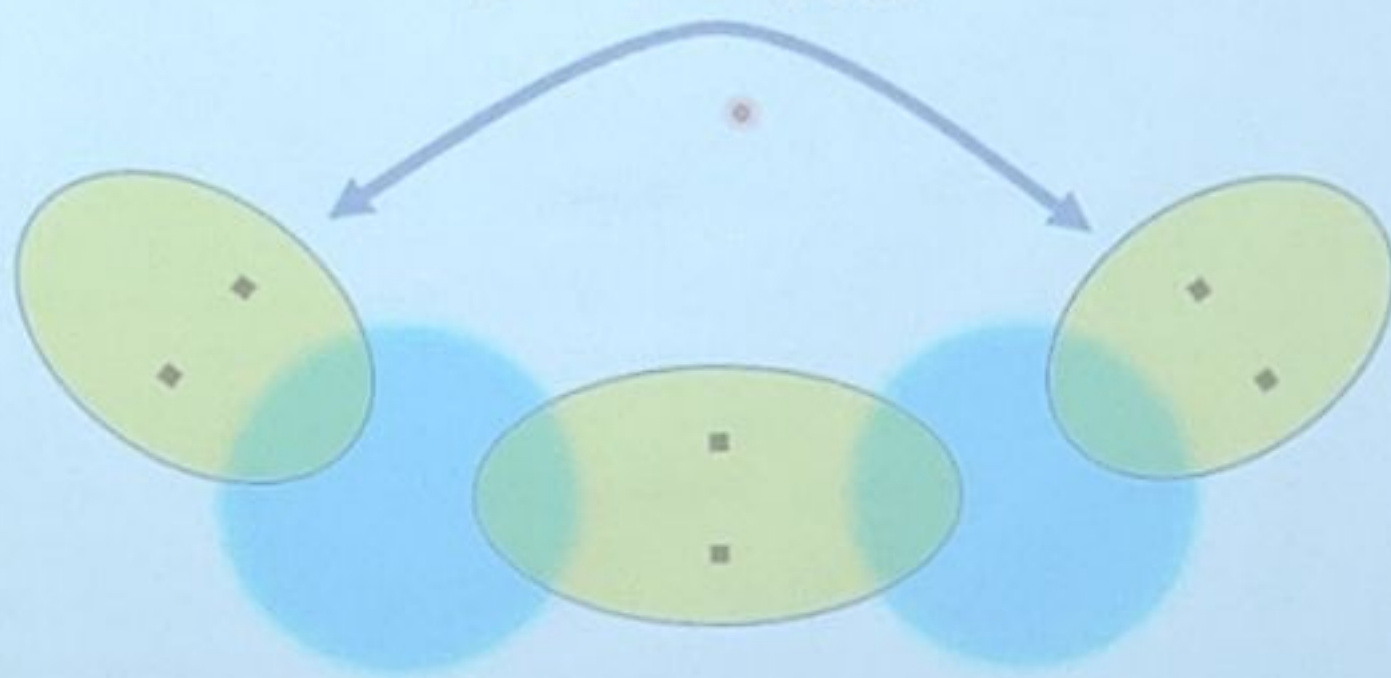
Ⅱ 元素の性質と周期性

5. 結合エネルギー

孤立電子対を持つ原子同士が結合すると、むき出しの負電荷同士が強く反発する。

→ 結合が不安定になる(結合が弱くなる)

クーロン反発



Ⅱ 元素の性質と周期性

5. 結合エネルギー

第15族(窒素等): 価電子5. 結合3本 + 孤立電子対1

第16族(酸素等): 価電子6. 結合2本 + 孤立電子対2

第17族(フッ素等): 価電子7. 結合1本 + 孤立電子対3

このため, N, O, Fの間の結合はかなり弱い。

ただし、周期表の下では原子が大きくなり、結合が伸びる。

→ 孤立電子対同士が遠ざかり反発が弱まる。

→ 結合もそんなに不安定化しない。

第二周期の非共有電子対を持つ原子(N、O、F)と、
他の非共有電子を持つ原子の間の「単結合」は弱い。

(N-N, N-Cl, O-O, F-F, N-O, O-F など)

第三周期以降になると、結合が伸びて反発が弱まるので
この効果は効かなくなる。

(P-P, P-Cl, S-S, Cl-Cl, P-O, S-F など)

Ⅱ 元素の性質

5. 結合エネルギー

(2) 典型元素の傾向

② 典型元素の異核原子間結合

A-B間の単結合エネルギー \geq A-A間, B-B間の単結合エネルギーの平均値

A, Bの電気陰性度の差によるイオン結合性の付加

(例) C-Cl結合E (326 kJ/mol) > 平均値 (相乗 290 kJ/mol, C-C: 347 kJ/mol, Cl-Cl: 242 kJ/mol)

A固定 + B同族で周期番号増加 \Rightarrow 結合E \rightarrow 小

(例) ハロゲン化水素

原子径: 大

結合距離: 増大

原子価軌道: 広

軌道の重なり: 減少

電氣的に陽性

軌道の重なり: 減少

表2.9 原子間の単結合エネルギー (kJ/mol) (pp. 48)

	H	C	Si	Ge	N	P	As	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H	436	414	318	285	389	326	297	459	347	317	569	432	300	298