

## 第3回 イオン結晶 (ionic crystal)

3.1 結合のイオン性

3.2 イオン結合

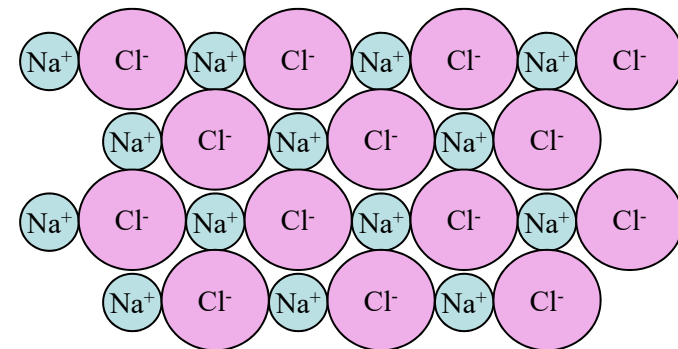
3.3 イオン半径

3.4 イオン結晶

3.5 イオン半径と配位数

3.6 イオン結晶の格子エネルギー

3.7 イオン結晶の性質

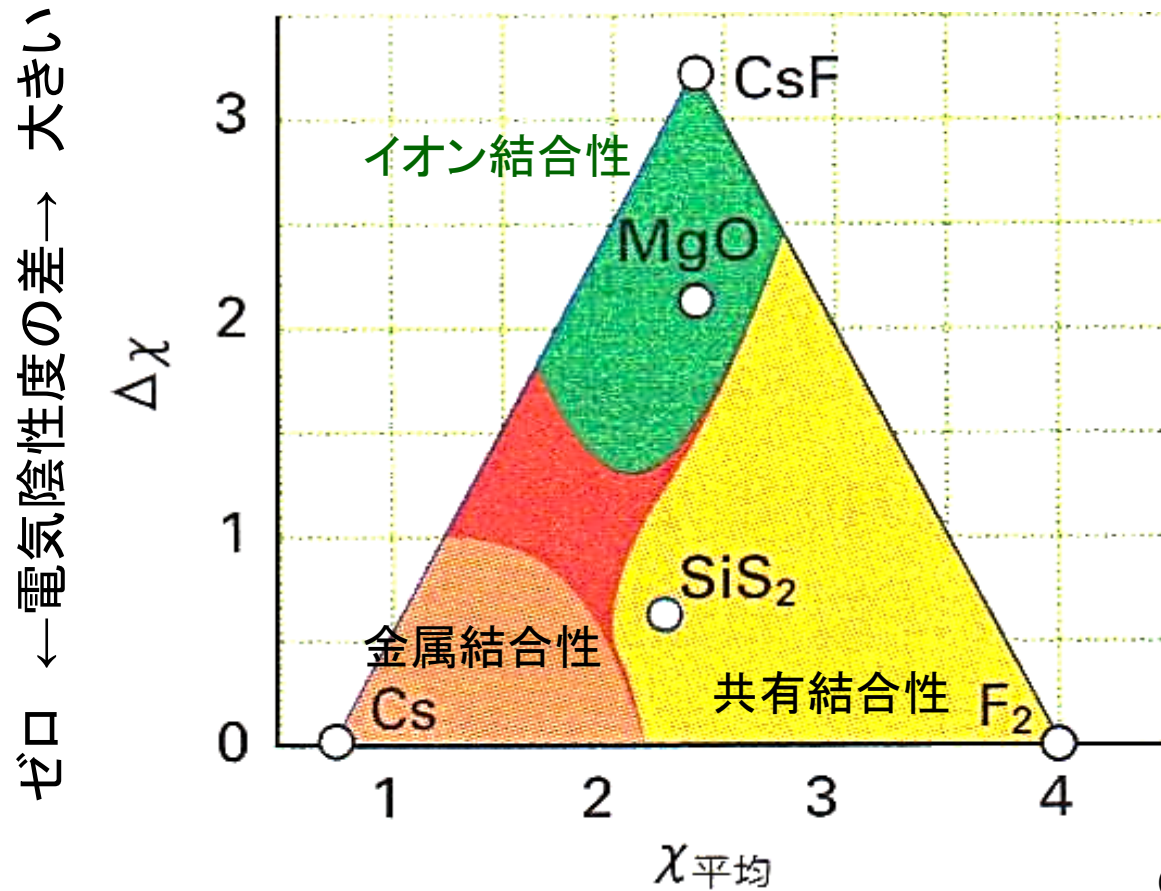


### 3.1 結合のイオン性

#### ●ケテラーの三角形

ポーリングによるイオン性の指標

(イオン性)= \_\_\_\_\_



(シュライバー・アトキンス無機化学)

低い ← 平均電気陰性度 → 高い

**【演習】**

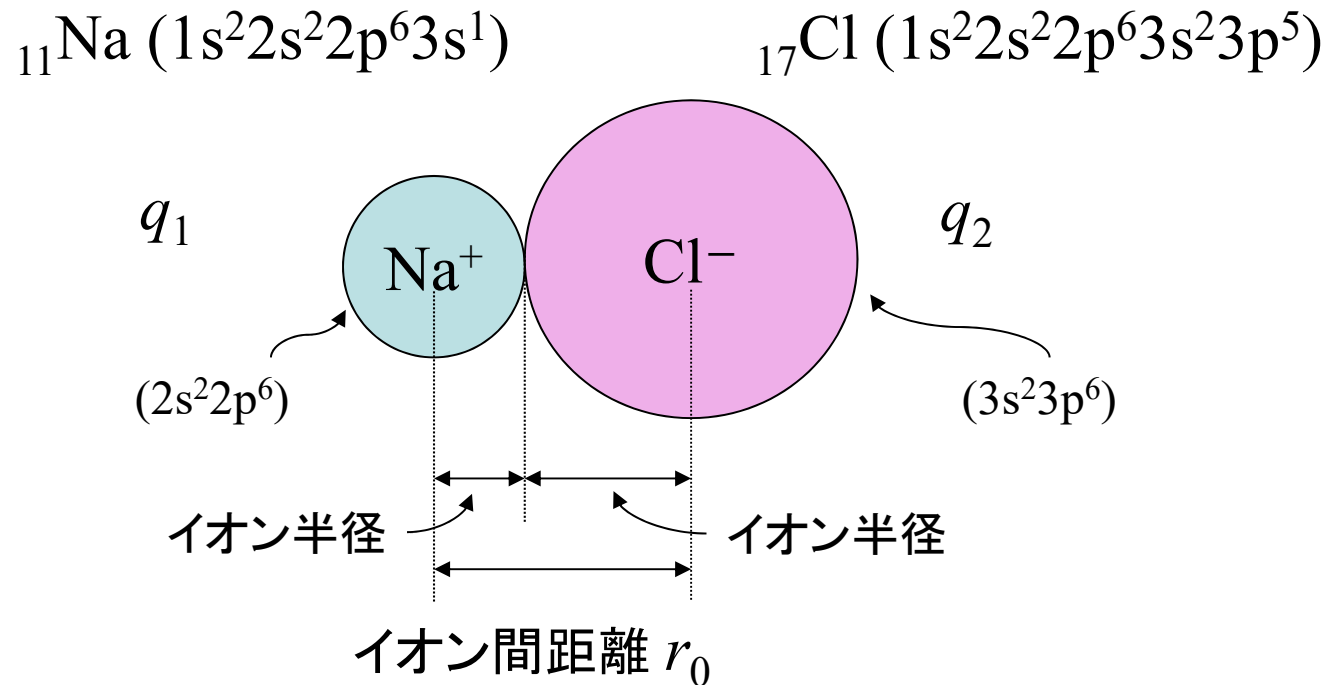
MgO と  $\text{SiS}_2$  の結合性をケテラーの三角形より調べよ。  
また、イオン性を計算せよ。

$$\chi_{\text{Mg}}: \quad \chi_{\text{O}}:$$

$$\chi_{\text{Si}}: \quad \chi_{\text{S}}:$$

## 3.2 イオン結合

原子間の電子の授受によって生じた陽イオンと陰イオン間の  
静電引力による化学結合



静電引力  
(クーロン力)  $F_{\text{引力}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$

真空の誘電率

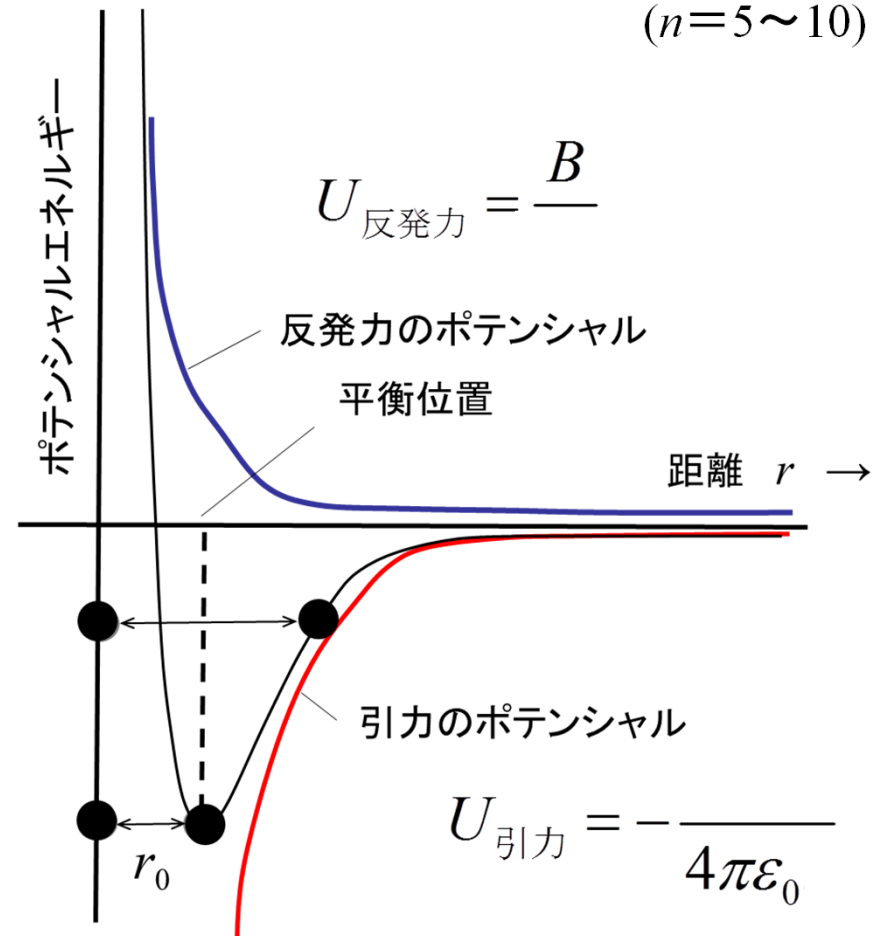
# ●イオンペアのポテンシャルエネルギー

$$U = U_{\text{引力}} + U_{\text{反発力}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} + \frac{B}{r^n}$$

$B$  は定数  
 $n$  はボルン指数  
 ( $n=5\sim 10$ )

$$\frac{\partial U}{\partial r} = 0 \quad \text{から}$$

平衡イオン間距離  $r_0$   
 が与えられる。



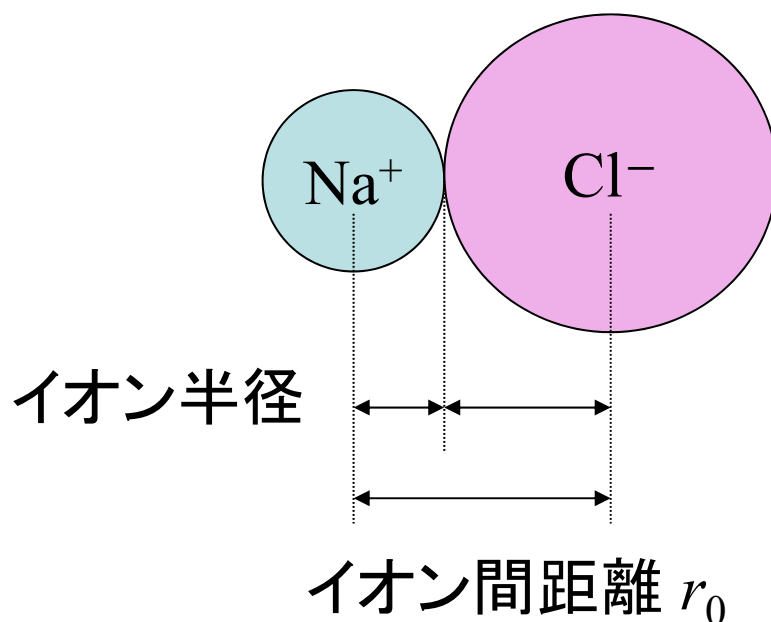
### 3.3 イオン半径 (ionic radius)

化学C-3-6

$\begin{cases} r(\text{M}^+): \text{陽イオン}\text{M}^+\text{のイオン半径} \\ r(\text{X}^-): \text{陰イオン}\text{X}^-\text{のイオン半径} \end{cases}$

イオン結晶 MX のイオン間距離

$$r(\text{M}^+) + r(\text{X}^-) = r_0$$



	$r_0$		$r_0$
KCl	314 pm	NaCl	276 pm
KF	269 pm	NaF	231 pm
$\Delta$	pm	$\Delta$	pm

$$\Delta = r(\text{Cl}^-) - r(\text{F}^-)$$

基準を決定すれば、  
イオン半径を求められる

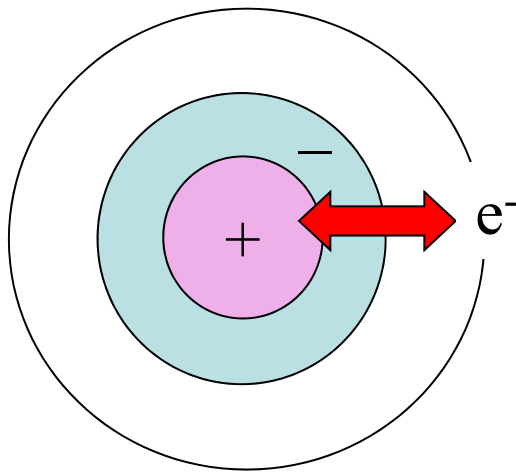
## ●イオン半径の決定

ポーリングは有効(核)電荷に逆比例するように  
イオン間距離を分けてイオン半径  $r$  を決定

### •有効(核)電荷 ( $Z - \sigma$ )

最外殻電子が感じる原子核の正電荷の値

原子番号  $Z$  からしゃへい定数  $\sigma$  を差し引いたもの



しゃへい:

ある部分を外部の場の影響から  
遮断すること

イオン半径は .....  
で決まる

有効電荷が大きいと .....  
= 電子雲が小さい  
= イオン半径が小さい

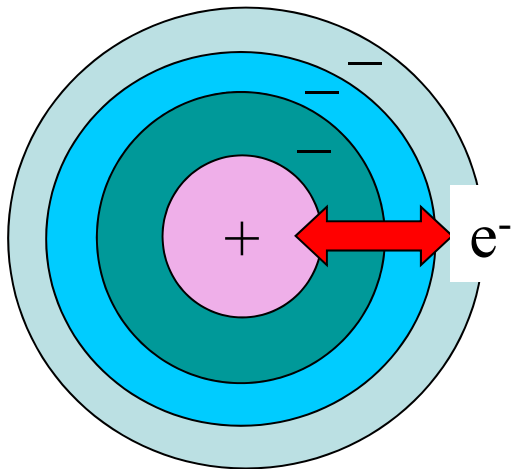
•しゃへい定数  $\sigma$  の求め方(スレーター則)

(ハウスクロフト無機化学)

価電子殻にある量子数  $n$  の電子  $ns, np$  の寄与は:0.35

$n-1$  の量子数の電子では:0.85

それより内側の電子では:1.00



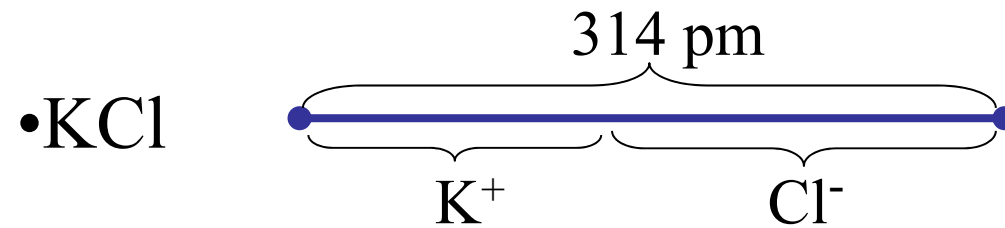
( $K^+$ 、 $Cl^-$ の場合) 電子数はArと同じ18個

$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p$	$3d$	$4s, 4p$
2	8	8		

$\sigma =$



【演習】下記のイオン半径を求めよ。



$$\text{K}^+ \quad Z - \sigma =$$

$$\text{Cl}^- \quad Z - \sigma =$$

$$r_{\text{K}^+} = 314 \times$$

$$r_{\text{Cl}^-} = 314 \times$$



$$r_{\text{Na}^+} =$$

## ●イオン半径

O<sup>2-</sup>の半径を140 pmとして算出

(シュライバー・アトキンス無機化学)

イオン半径,  $r/\text{pm}^\dagger$ 

<b>Li<sup>+</sup></b> 59(4) 76(6)	<b>Be<sup>2+</sup></b> 27(4)	<b>B<sup>3+</sup></b> 12(4)		<b>N<sup>3-</sup></b> 132	<b>O<sup>2-</sup></b> 135(2) 138(4) <b>140(6)</b> 142(8)	<b>F<sup>-</sup></b> 128(2) 131(4) 133(6)
<b>Na<sup>+</sup></b> 99(4) 102(6) 116(8)	<b>Mg<sup>2+</sup></b> 49(4) 72(6) 89(8)	<b>Al<sup>3+</sup></b> 39(4) 53(6)		<b>P<sup>3-</sup></b> 212	<b>S<sup>2-</sup></b> 184(6)	<b>Cl<sup>-</sup></b> 167(6)
<b>K<sup>+</sup></b> 138(6) 151(8) 159(10) 160(12)	<b>Ca<sup>2+</sup></b> 100(6) 112(8) 128(10) 135(12)	<b>Ga<sup>3+</sup></b> 62(6)		<b>As<sup>3-</sup></b> 222	<b>Se<sup>2-</sup></b> 198(6)	<b>Br<sup>-</sup></b> 196(6)
<b>Rb<sup>+</sup></b> 149(6) 160(8) 173(12)	<b>Sr<sup>2+</sup></b> 116(6) 125(8) 144(12)	<b>In<sup>3+</sup></b> 79(6) 92(8)	<b>Sn<sup>2+</sup></b> 83(6) 93(8)	<b>Sn<sup>4+</sup></b> 74(6)	<b>Te<sup>2-</sup></b> 221(6)	<b>I<sup>-</sup></b> 206(6)
<b>Cs<sup>+</sup></b> 167(6) 174(8) 188(12)	<b>Ba<sup>2+</sup></b> 149(6) 156(8) 175(12)	<b>Tl<sup>+</sup></b> 164(6)	<b>Tl<sup>3+</sup></b> 88(6)			

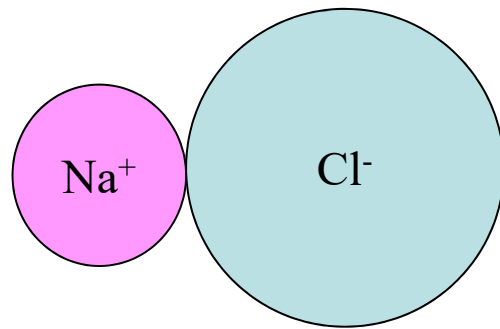
† ( ) 内はイオンの配位数.

## ●イオン半径の性質

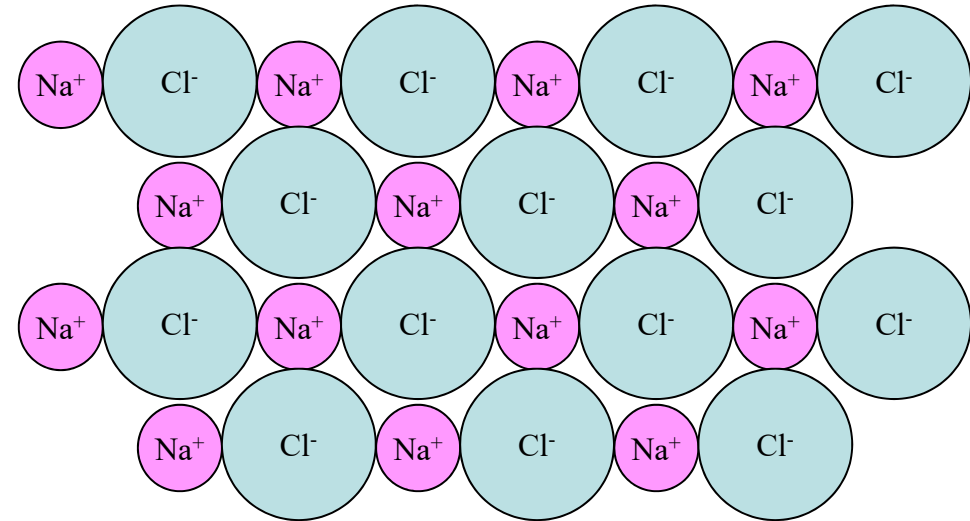
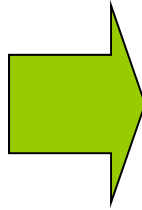
- ・アニオンはその原子より大きく、カチオンは小さい
- ・同周期では  
右へいくほど( $Z - \sigma$ )が増加するのでイオン半径が減少
- ・同族では  
原子番号が大きくなるとイオン半径も大きくなる  
 $r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Rb}^+) < r(\text{Cs}^+)$   
 $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$
- ・イオンの\_\_が大きいほど  
陽イオンでは小さく、陰イオンでは大きくなる  
 $r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$
- ・\_\_\_\_\_が増えたとイオン半径は大きくなる

## 3.4 イオン結晶

●イオン結晶はどのような配列をしているのか？



正負のイオンが1ペアで  
存在するわけではない

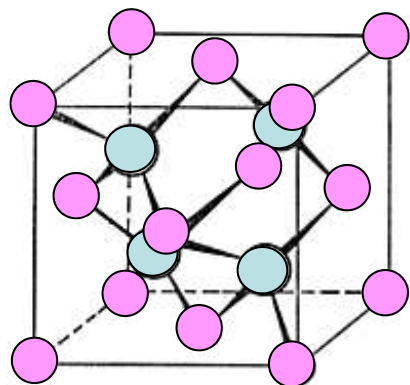


集合している→イオン結晶

# ●イオン結晶の単位格子

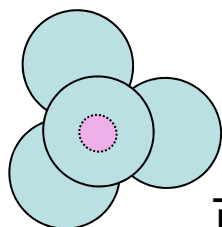
● 陽イオン: ● 陰イオン = 1:1

AB型

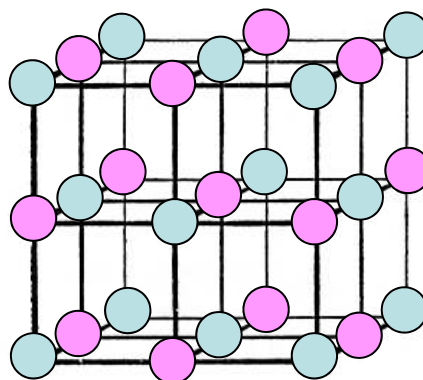


ZnS型  
セン亜鉛鉱型

$Z =$   
 $C.N. =$

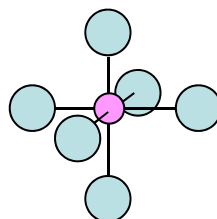


正四面体

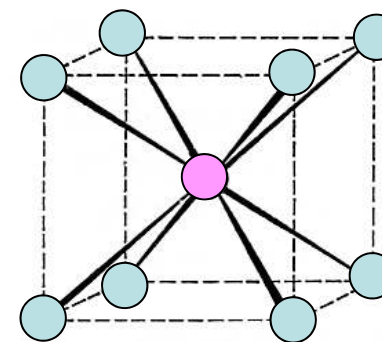


NaCl型  
岩塩型

$Z =$   
 $C.N. =$

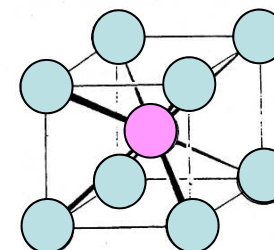


正八面体



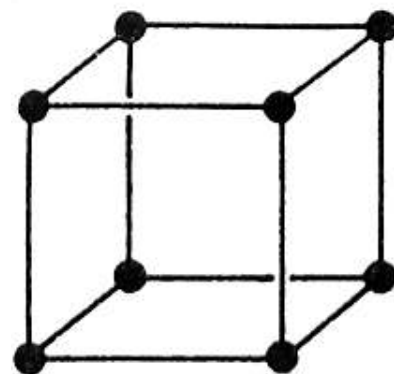
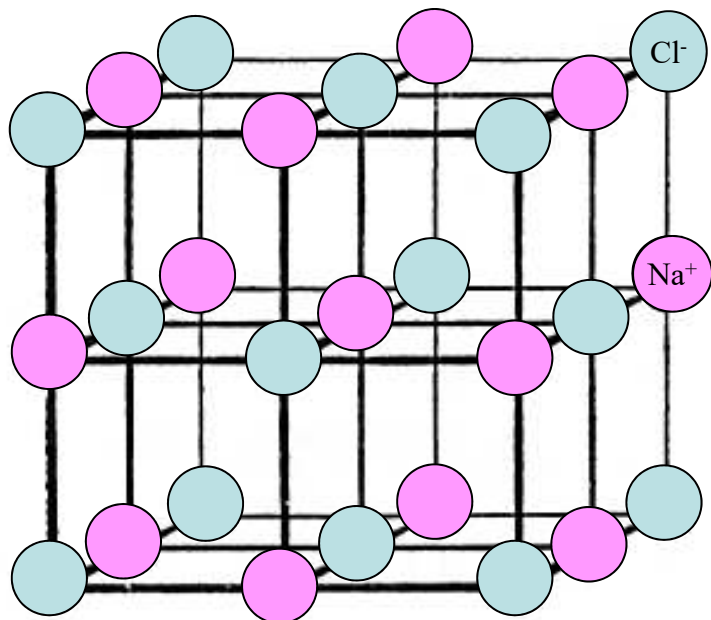
CsCl型  
塩化セシウム型

$Z =$   
 $C.N. =$

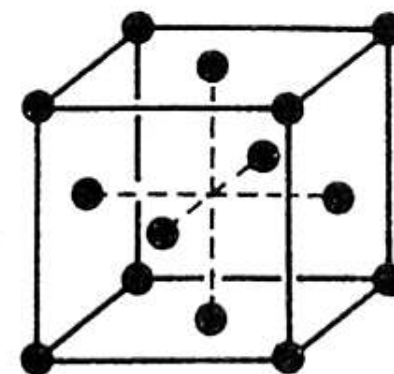


立方体

• NaCl(岩塩)型結晶



単純 P



面心 F

単純立方配列

Cl<sup>-</sup>: 面心立方格子

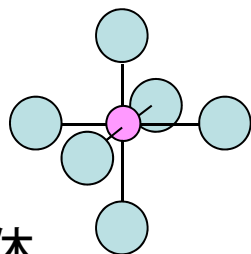
Na<sup>+</sup>: 面心立方格子

$$\text{Cl}^-: Z = (1/2) \times 6 + (1/8) \times 8 = 4$$

$$\text{C.N.} = 6$$

$$\text{Na}^+: Z = (1/4) \times 12 + 1 = 4$$

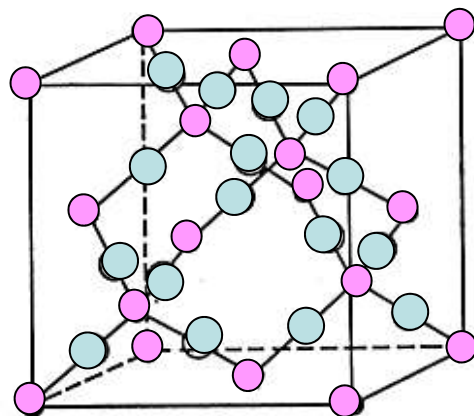
$$\text{C.N.} = 6$$



正八面体

# AB<sub>2</sub>型

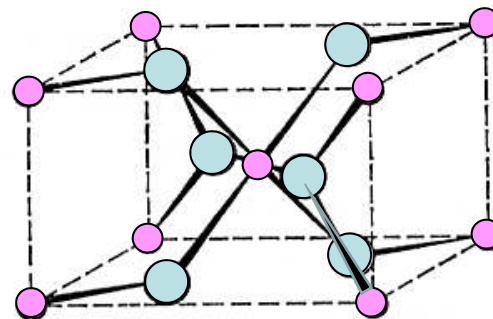
● 陽イオン: ● 陰イオン = 1 : 2



SiO<sub>2</sub>(クリストバライト)型

Z = :

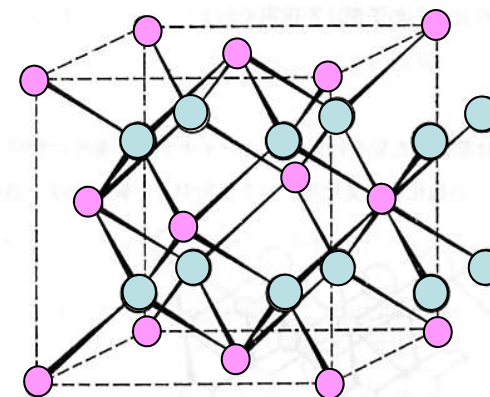
C.N. = :



TiO<sub>2</sub>(ルチル)型

Z = :

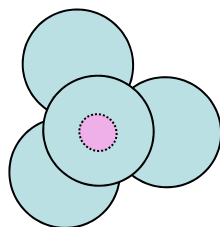
C.N. = :



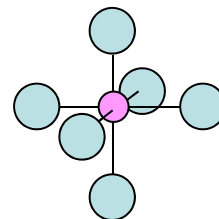
CaF<sub>2</sub>(蛍石)型

Z = :

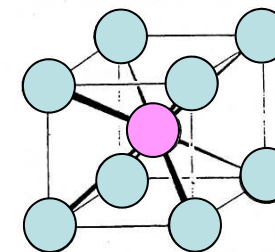
C.N. = :



正四面体



正八面体

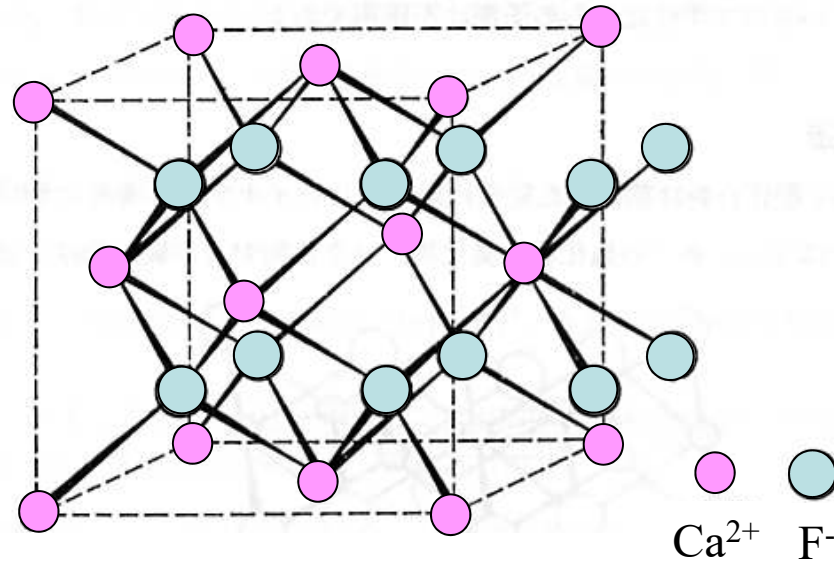


立方体

● 陽イオン: ● 陰イオン = 1:2

化学C-3-16

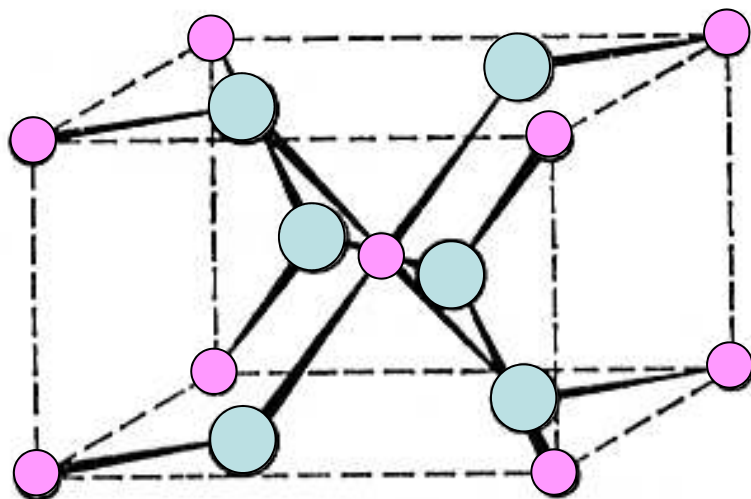
•  $\text{CaF}_2$  型結晶



Ca<sup>2+</sup>: Z =  
C.N. =

F<sup>-</sup>: Z =  
C.N. =

•  $\text{TiO}_2$  型結晶



Ti<sup>4+</sup>: Z =  
C.N. =

O<sup>2-</sup>: Z =  
C.N. =

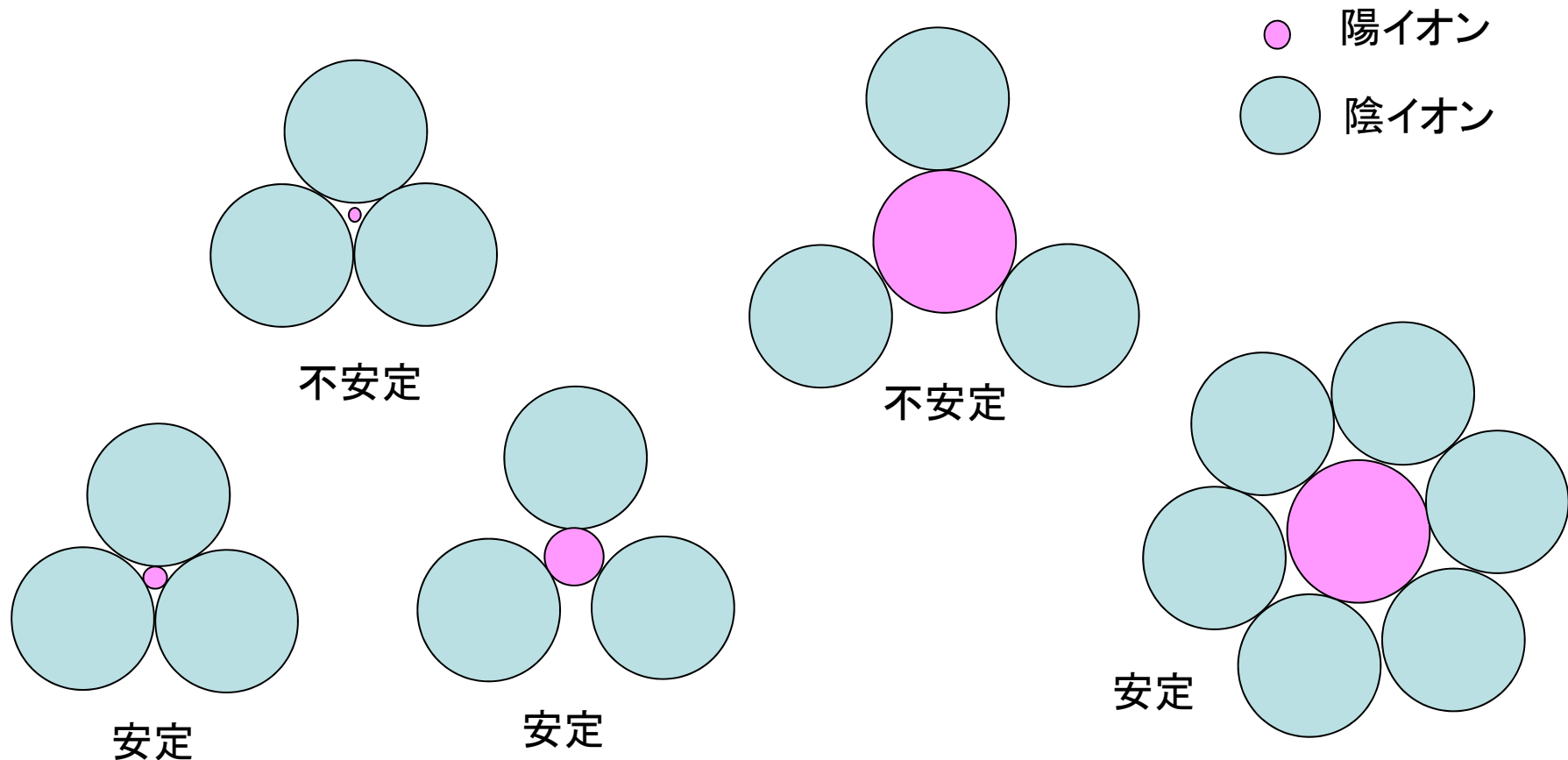


### 3.5 イオン半径と配位数

●結晶中のイオンの配列は何によって決定されるのか？

①陰イオンは陽イオンに .....

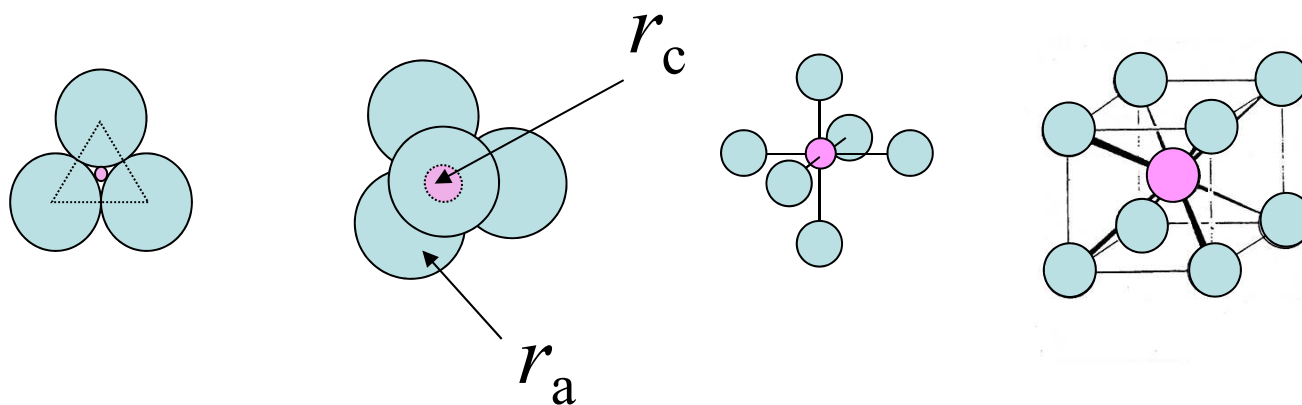
②陽イオンの配位数は①の条件で .....



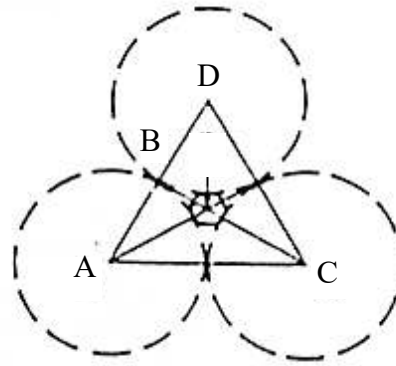
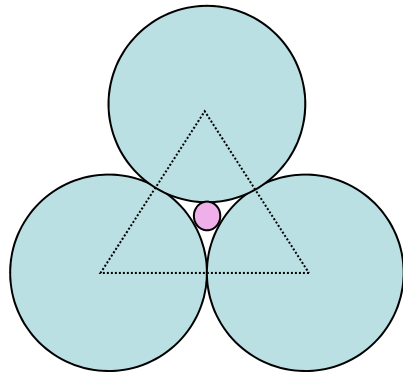
# ● 限界半径比 ( $r_c/r_a$ )

● 陽イオン    ● 陰イオン

陽イオンの配位数	形	限界半径比 ( $r_c/r_a$ )	例
3	正三角形	→	
4	正四面体	→	
6	正八面体	→	
8	立方体	→	



- 陰イオンによって形成される正三角形中に入れる陽イオンの大きさ

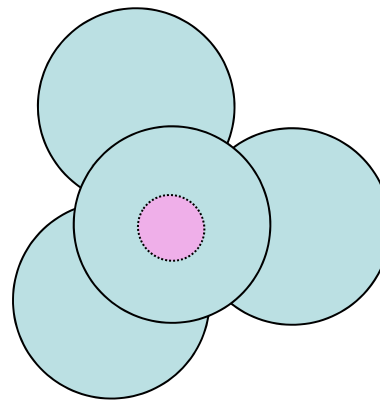
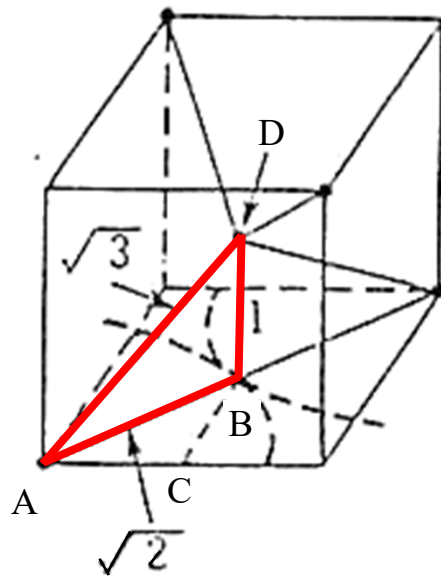


$$r_a = AB = 1, AC = 2 \rightarrow BC =$$

$$CD = \quad \rightarrow r_c =$$

$$r_c / r_a =$$

- 陰イオンによって形成される正四面体に入れる陽イオンの大きさ

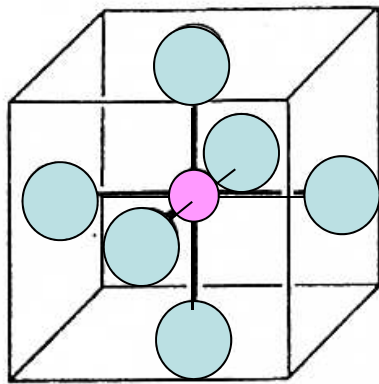


$$AC = BC = 1 \rightarrow AB = \quad = r_a$$

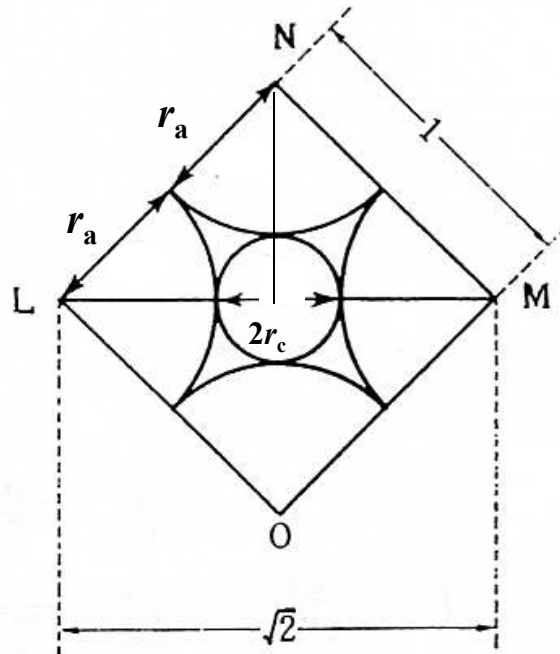
$$AD = \quad \rightarrow r_c =$$

$$r_c / r_a =$$

- 陰イオンによって形成される八面体中に入れる陽イオンの大きさ



NaCl(岩塩)型



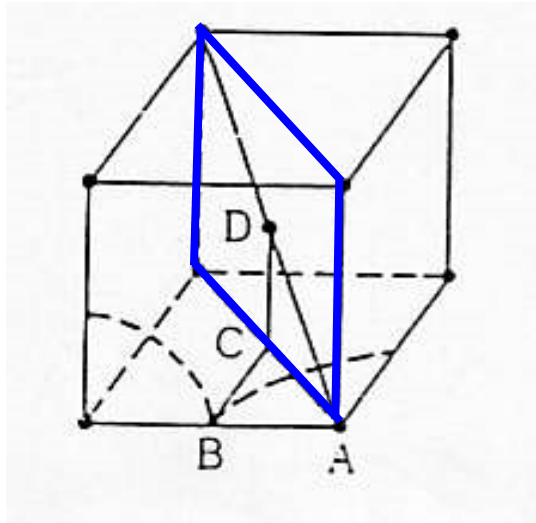
$$2(r_a + r_c)^2 =$$

$$r_a + r_c =$$

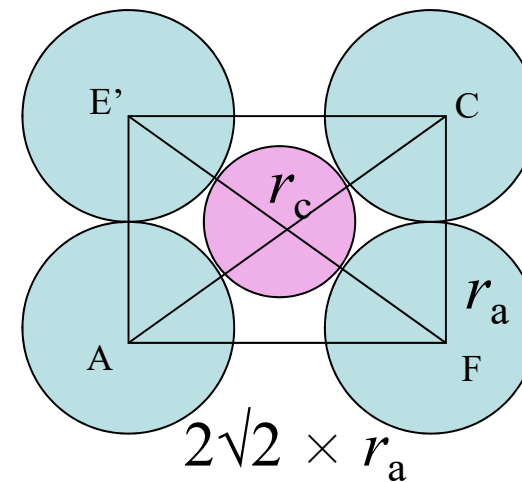
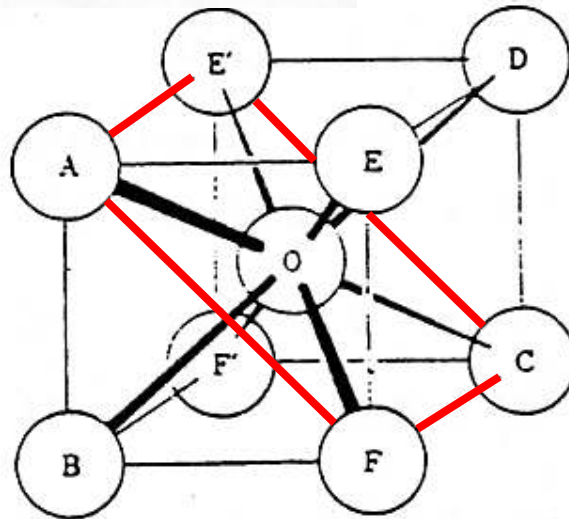
$$r_c =$$

$$r_c / r_a =$$

- 陰イオンによって形成されるCsCl構造中に入れる陽イオンの大きさ

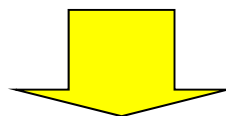
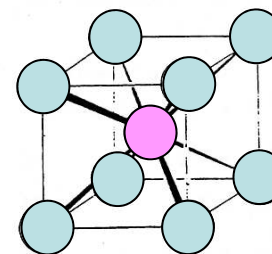
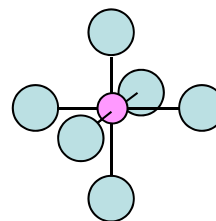
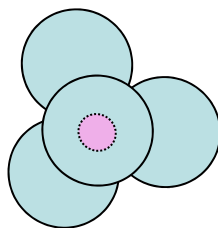
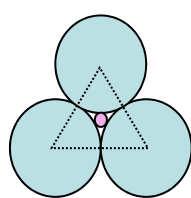


$$AB = BC = CD = 1 \rightarrow AD = \rightarrow r_c =$$



$$(2\sqrt{2} \times r_a)^2 + (2r_a)^2 = (2r_a + 2r_c)^2$$

$$r_c / r_a =$$

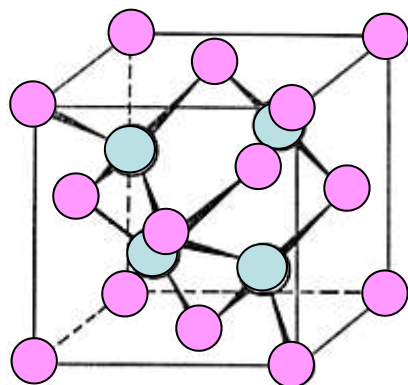


$r_c / r_a$	0.22~	0.41~	0.73~
陽イオンの配位数	4	6	8
陽イオンの周囲	正四面体	正八面体	立方体
結晶構造(AB型)	ZnS 型	NaCl 型	CsCl型
結晶構造(AB <sub>2</sub> 型)	SiO <sub>2</sub> 型	TiO <sub>2</sub> 型	CaF <sub>2</sub> 型

## AB型

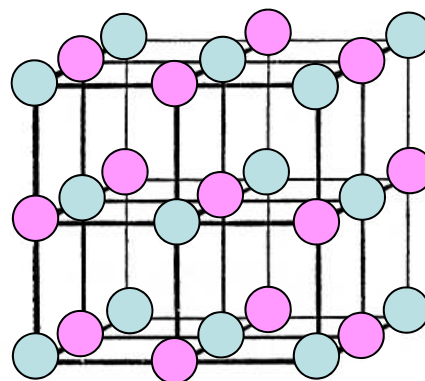
$r_c / r_a$	0.22~	0.41~	0.73~
陽イオンの配位数	4	6	8
陽イオンの周囲	正四面体	八面体	立方体
単位格子	面心立方	面心立方	単純立方

ZnS型



$$r(\text{Zn}^{2+}) / r(\text{S}^{2-}) = 0.402$$

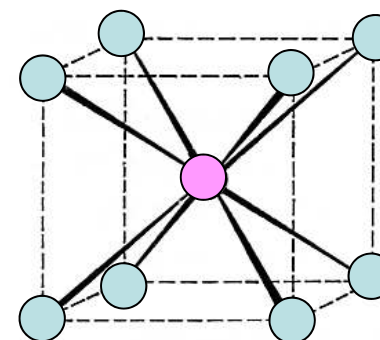
NaCl型



$$r(\text{K}^+) / r(\text{Cl}^-) = 0.735$$

$$r(\text{Na}^+) / r(\text{Cl}^-) = 0.525$$

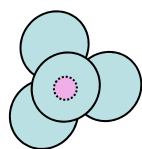
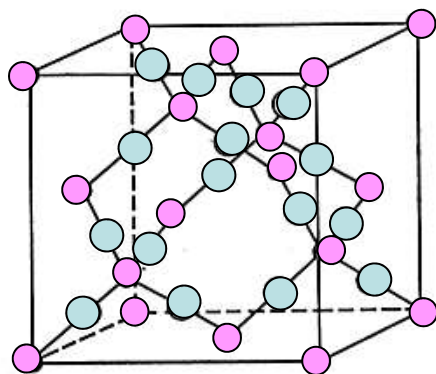
CsCl型



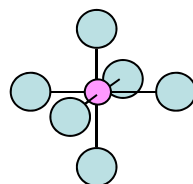
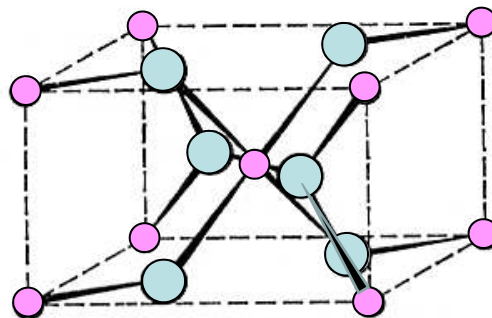
$$r(\text{Cs}^+) / r(\text{Cl}^-) = 0.934$$

AB<sub>2</sub>型

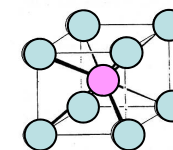
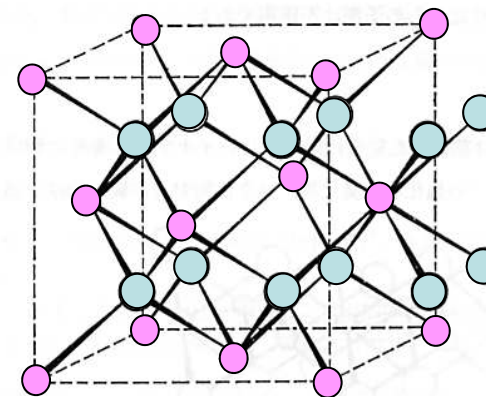
$r_c / r_a$	0.22~	0.41~	0.73~		
陽イオンの配位数	4	6	8		
陽イオンの周囲	正四面体	八面体	立方体		
化合物	BeF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>
$r_c / r_a$	0.23	0.48	0.73	0.83	0.99
陽イオンの配位数	4	6	8	8	8
結晶構造	SiO <sub>2</sub> 型	TiO <sub>2</sub> 型	CaF <sub>2</sub> 型		



正四面体



正八面体



立方体

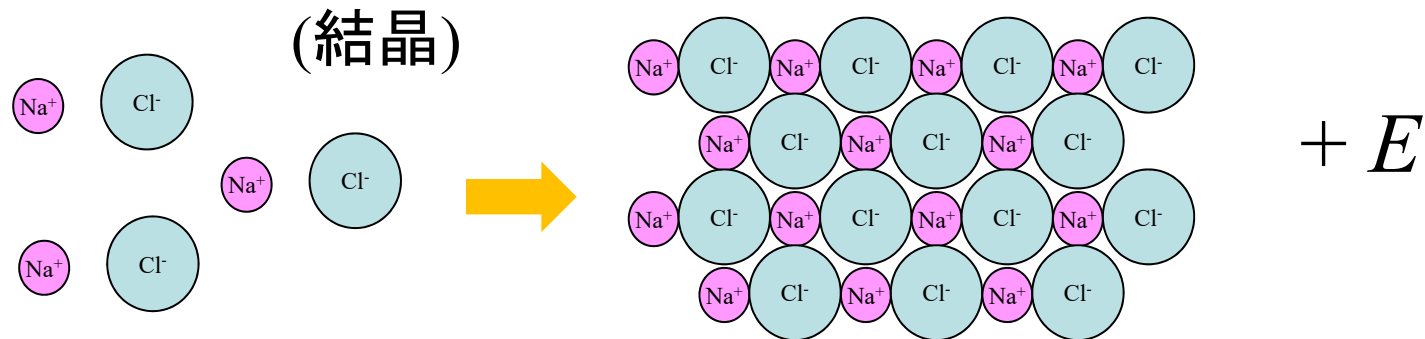
$$r(\text{Si}^{4+}) / r(\text{O}^{2-}) = 0.292$$



### 3.6 イオン結晶の格子エネルギー

#### ● 格子エネルギー $E$ (lattice energy)

陽イオンと陰イオンから1モルのイオン結晶が生成するときに放出されるエネルギー



$E$  は結晶をバラバラのイオンにするときに必要なエネルギー

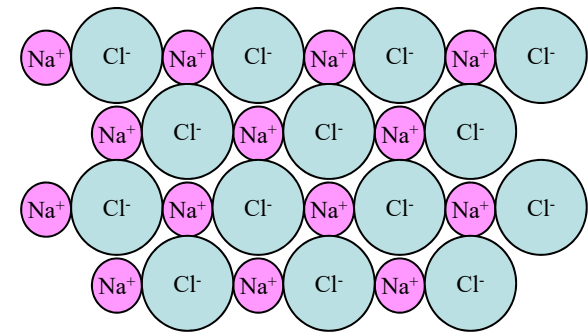
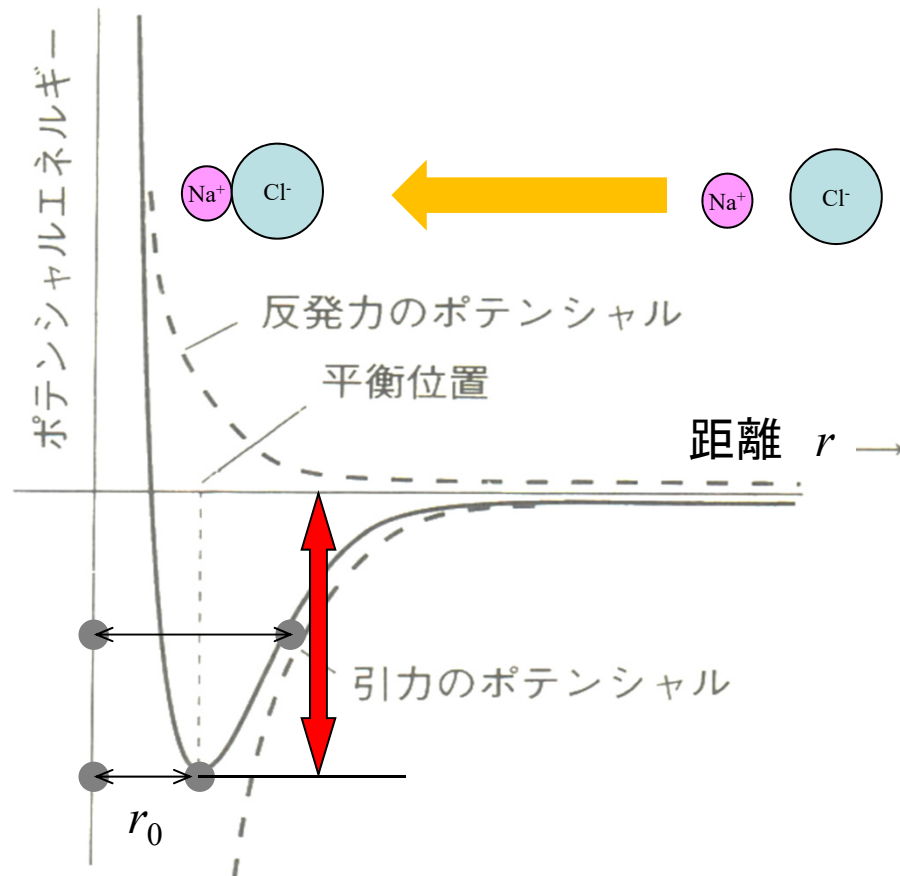
$E = \text{Na}-\text{Cl}$ の結合エネルギー?



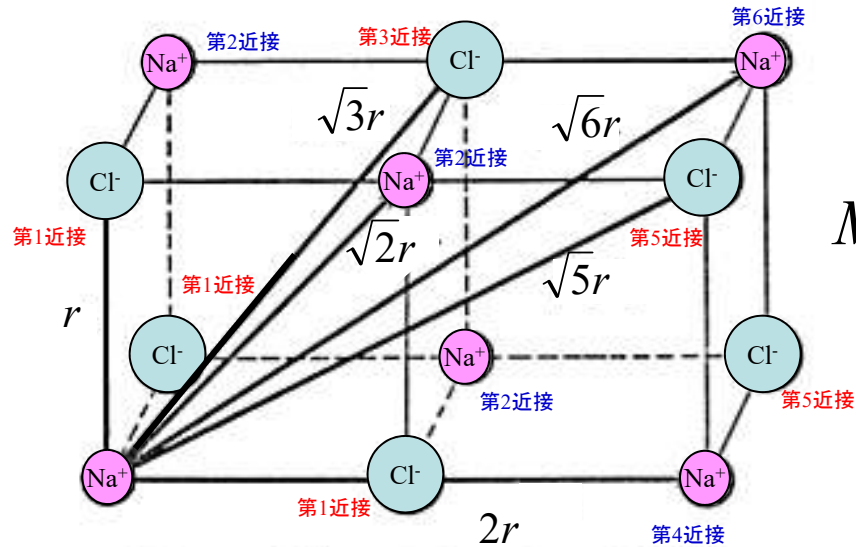
# ● マーデルング (Madelung) 定数

マーデルング定数

$$U_{\text{引力}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \Rightarrow U_{\text{引力}} = -\frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$



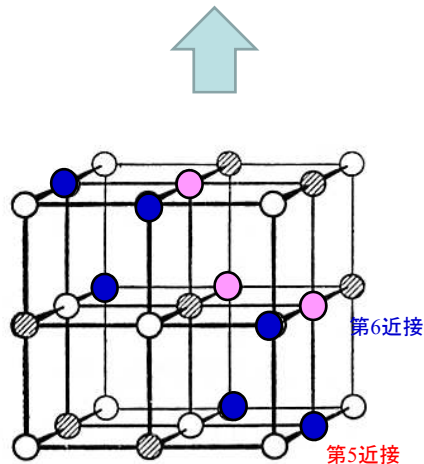
$$U_{\text{引力}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \rightarrow U_{\text{引力}} = -\frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$



NaClの場合の **引力**と**斥力**

$$M = \left( \underset{\text{第1近接}}{6} - \underset{\text{第2近接}}{\frac{12}{\sqrt{2}}} + \underset{\text{第3近接}}{\frac{8}{\sqrt{3}}} - \underset{\text{第4近接}}{\frac{6}{2}} + \underset{\text{第5近接}}{\frac{24}{\sqrt{5}}} - \underset{\text{第6近接}}{\frac{24}{\sqrt{6}}} \dots \right)$$

$$= 1.747558$$



各構造に固有の値

NaCl: 1.748

CsCl: 1.763

ZnS (セン亜鉛鉱型): 1.638

CaF<sub>2</sub>: 2.519

TiO<sub>2</sub> (ルチル): 2.408

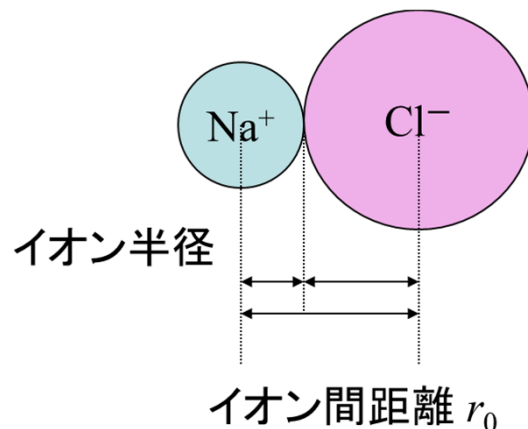
## 3.7 イオン結晶の性質

### (1) 融点・沸点

- イオン結合が強いため、格子エネルギーが大きく、融点・沸点は比較的高い。

NaCl 融点：801 ° C 沸点：1413° C

- イオン結合は静電引力であるので距離に影響を受けるので、イオン半径が大きいものは結合が弱まり、融点・沸点は低下する。



$$U_{\text{引力}} = -\frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

## ●電気伝導性

- イオン結晶の電子状態は希ガスと同じ閉殻構造
  - イオンは強いイオン結合で結ばれているために移動不可
  - イオン結晶の電気伝導性は低い＝絶縁体

NaCl (Solid, 590°C)                      Ag  
 $8.7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$                        $6.3 \times 10^5 \text{ S/cm}$  (S: ジーメンス  $1/\Omega$ )

- 溶融や水に溶解して液体にすると、イオン結合が切断
  - イオンの移動が可能となるので、電気伝導性が増大

NaCl (solid, 590°C)  $8.7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$

NaCl (3%水溶液)                       $4.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

NaCl (liquid, 850°C)                       $3.5 \text{ S/cm}$

## 電気伝導性 (25℃)

物質	比伝導度 (S/cm)
C(diamond)	$10^{-14}$
H <sub>2</sub> O	$6.3 \times 10^{-8}$
NH <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-7}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1.3 \times 10^{-9}$
Si	$5 \times 10^{-6}$
Ge	$2.2 \times 10^{-2}$
Ge (700°C)	$6 \times 10^2$
NaCl (Solid, 590°C)	$8.7 \times 10^{-6}$
NaCl (Liquid, 850°C)	3.5
NaCl (3% aqueous solution, 20°C)	$4.4 \times 10^{-2}$
Graphite (C <sub>  </sub> )	5
Graphite (C <sub>⊥</sub> )	$2 \times 10^4$
Sn	$1 \times 10^4$
Al	$3.5 \times 10^5$
Cu	$5.9 \times 10^5$
Ag	$6.3 \times 10^5$

## 熱伝導性 (27℃)

物質	熱伝導率 (cal/cm·sec·deg)
NaCl	0.017
KCl	0.018
H <sub>2</sub> O	0.0015
Octane	0.035
C(diamond)	1.5
Ag	1.0
Cu	0.94
Hg	0.02

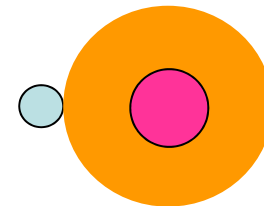
熱伝導度  $\lambda$  (cal/cm·sec·deg)熱伝導による熱移動速度  $q$  (cal/deg)温度勾配  $dT/dx$  (deg/cm)断面積  $A$  (cm<sup>2</sup>)

$$q = -\lambda A \, dT/dx$$

### (3) 熱伝導性

- 熱は電子および結合（格子振動）を通じて伝導  
フォノン伝導 (phonon conductance)

イオン結晶の場合、熱を伝達するための移動できる電子がない  
イオン結合ではイオン間が直接つながっていない  
→ フォノン伝導も小さい  
→ イオン結晶の熱伝導性は小さい



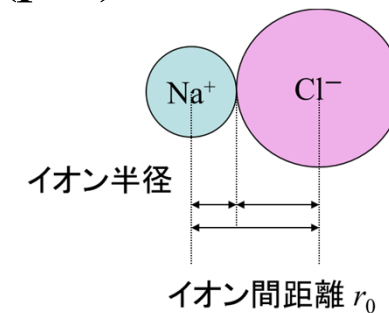
## (4) 機械強度

●イオン結合が強いので硬い。

$$U_{\text{引力}} = -\frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

●イオン間距離が大きくなると、イオン結合が弱まり、硬度は低下する。

	MgO	CaO	SrO	BaO	NaF
イオン間距離	211	241	258	276	229 (pm)
モース硬度	6.5	4.5	3.5	3.2	3.2

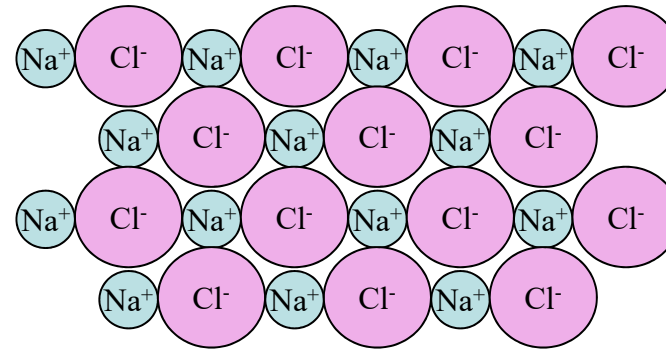


モース硬度 (Moh's scale of hardness)

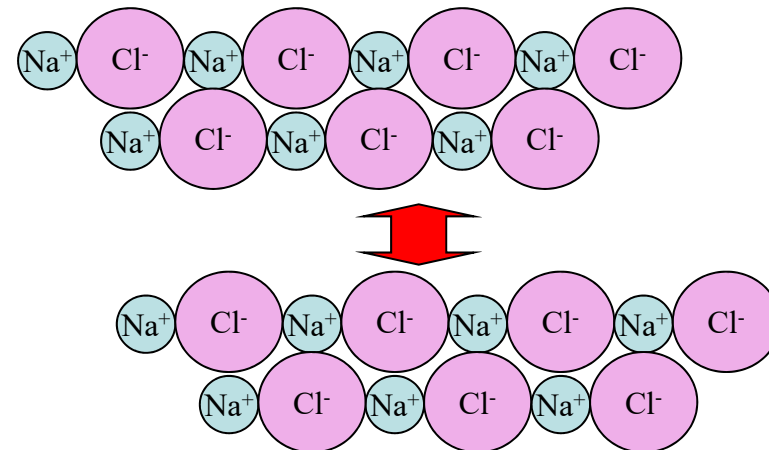
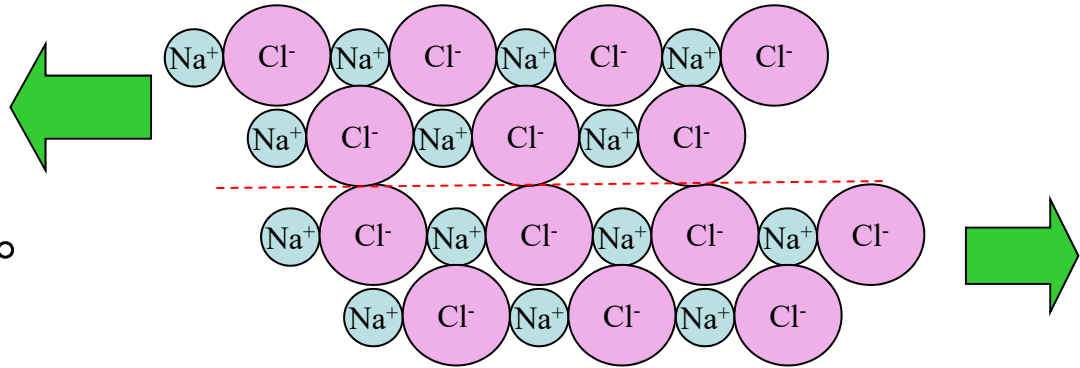
鉱物のキズのつきやすさを相対的に10段階の数値で示した硬さの尺度  
(ダイヤモンド10, 石英7, 蛍石4, 方解石3)



●イオン結晶に外力を印加して、イオンが1個分だけずれると、斥力が働き破壊する。これが脆性(もろさ)の原因である。



このため、劈開性を示す。



## (5) 溶解性

- イオン結晶は極性分子から成る溶媒に可溶  
非極性分子から成る溶媒には不溶
- イオン(NaCl結晶の $\text{Na}^+$ や $\text{Cl}^-$ )に $\text{H}_2\text{O}$ が水和して溶解