

無機化学1 第13回

イオン固体の構造(2): イオンの限界半径比とマーデルング定数

本日のポイント

- ・正イオンは、より多くの負イオンと接したほうがエネルギーが低い
(同様に、負イオンは多くの正イオンと接するとエネルギーが低い)
→できるだけ多くのイオンと接しようとする
- ・小さな正イオンが多数の負イオンに囲まれると負イオン同士が接触
→エネルギーが高くなる
→いくつかのイオンに接せられるかは、イオンの半径比で制限
- ・イオン結晶のエネルギー
≡原子を単体のイオンにするエネルギー+格子エネルギー
→ある元素の組み合わせでイオン結晶を作れるか、概算可能
- ・ボルン・マイヤーの式とマーデルング定数
ある結晶構造の格子エネルギーを簡単に計算可能

イオン結晶における配位数と半径比

イオン結晶がどんな構造になりやすいかは、正イオンと負イオンの半径の比(イオン半径比)が重要な指標となる。

今日の講義では、まずこの「イオン半径比」について見ていこう。

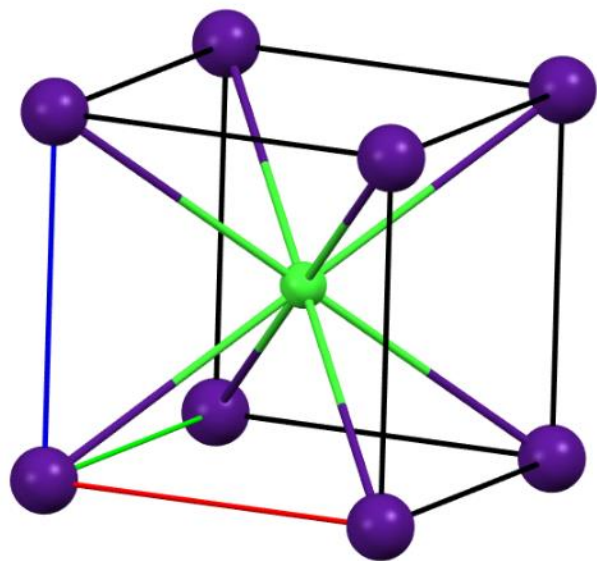
イオン結晶では、正イオン・負イオンそれぞれを剛体球だと近似して、それが詰まって結晶になっている、とみなすことができる。

正イオンと負イオンとには電気的な引力が生じる。このため、正イオンは多くの負イオンと接するほうがより強い引力を受け、エネルギーが低下する。よって結晶構造は「正イオンが可能な限り多くの負イオンと接する構造」(≡エネルギーができるだけ低い構造)になりやすいはずである。

では1つのイオンは、最大でいくつの対イオンに接することができるのだろうか？

まずは、8配位のCsCl構造 (A^+B^-) を考えてみる.

※以下の説明では正イオンの方が小さいと仮定する. 負イオンの方が小さい場合には、以下の説明でのイオンの正負を逆にすれば良い. 正イオンの半径 = r_c , 負イオンの半径 = r_a と置く.

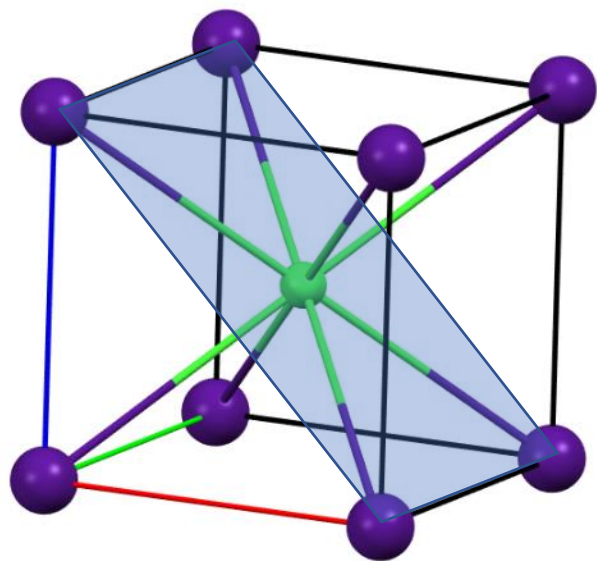


CsCl構造

A^+ と B^- が接する距離と、 B^- 同士の最短距離が同時にわかる面で切り出してみると.....

まずは、8配位のCsCl構造 (A^+B^-) を考えてみる.

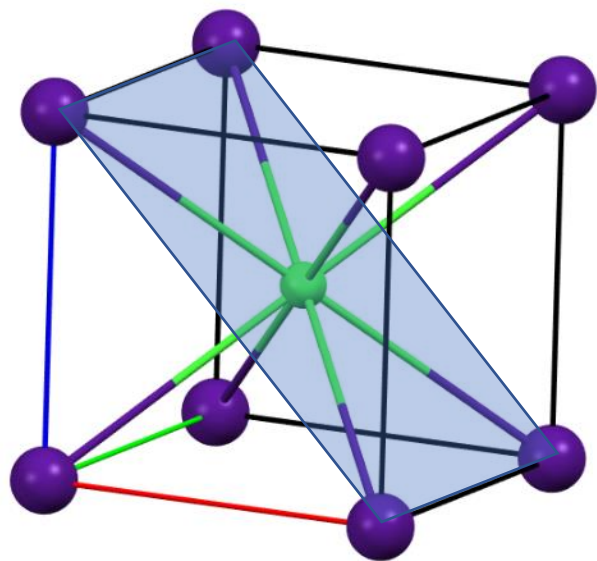
A^+ と B^- が接する距離と、 B^- 同士の最短距離が同時にわかる面で切り出してみると.....



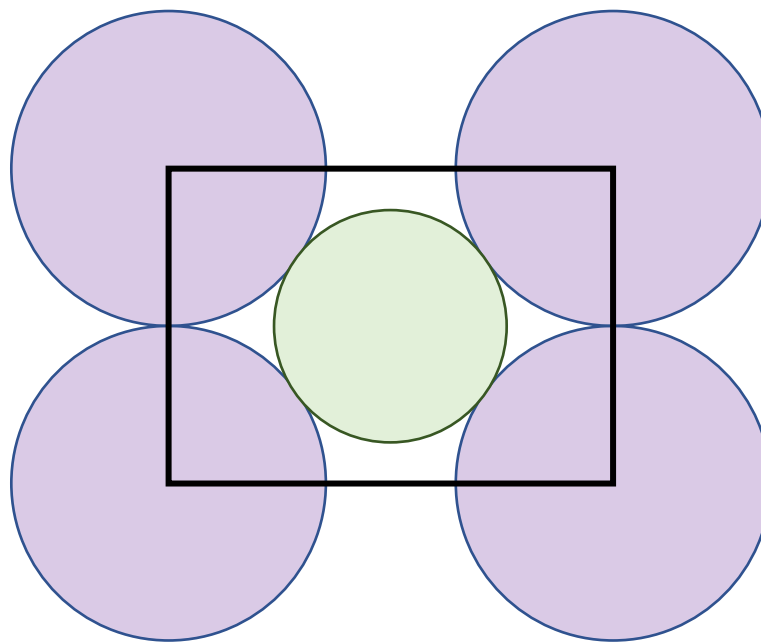
CsCl構造

まずは、8配位のCsCl構造 (A^+B^-) を考えてみる.

A^+ と B^- が接する距離と、 B^- 同士の最短距離が同時にわかる面で切り出してみると.....



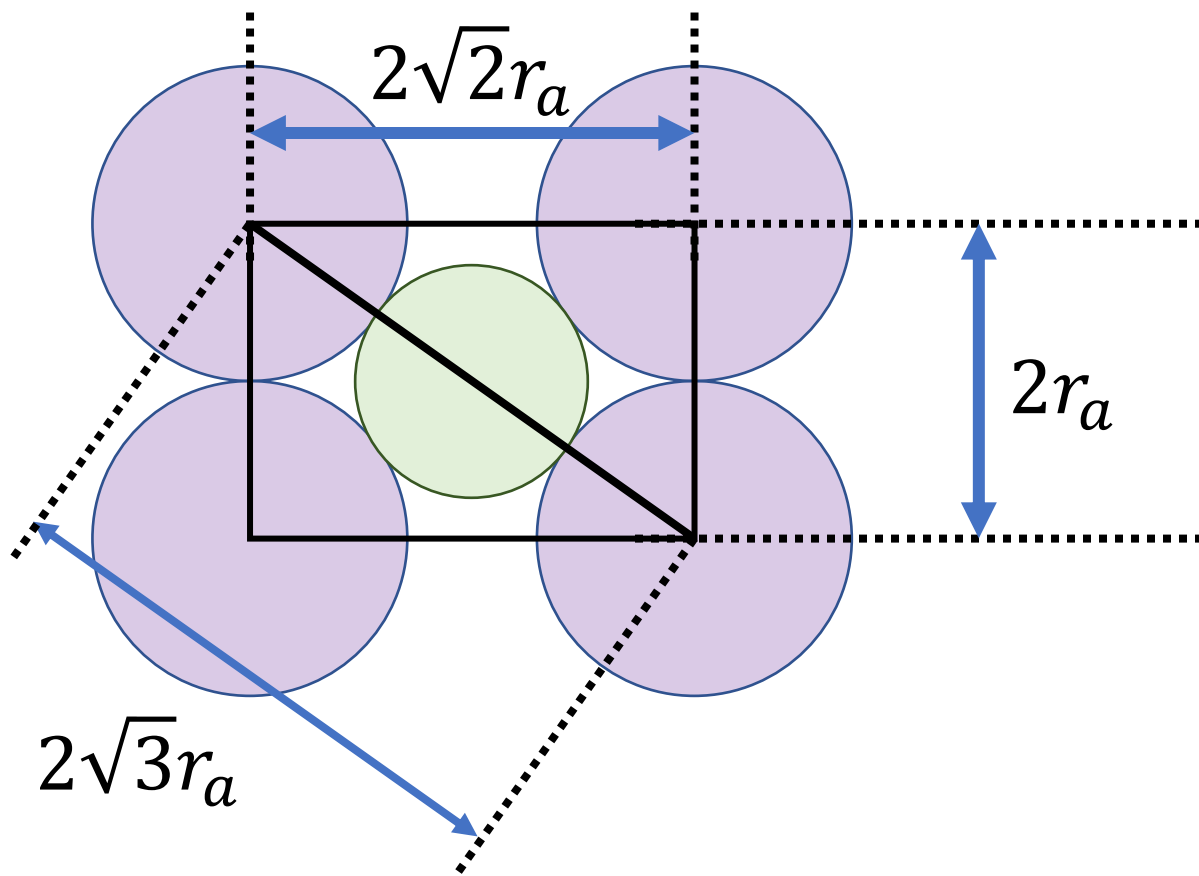
CsCl構造



まずは、8配位のCsCl構造 (A^+B^-) を考えてみる。

下図のようにちょうど負イオン同士が接するとき:

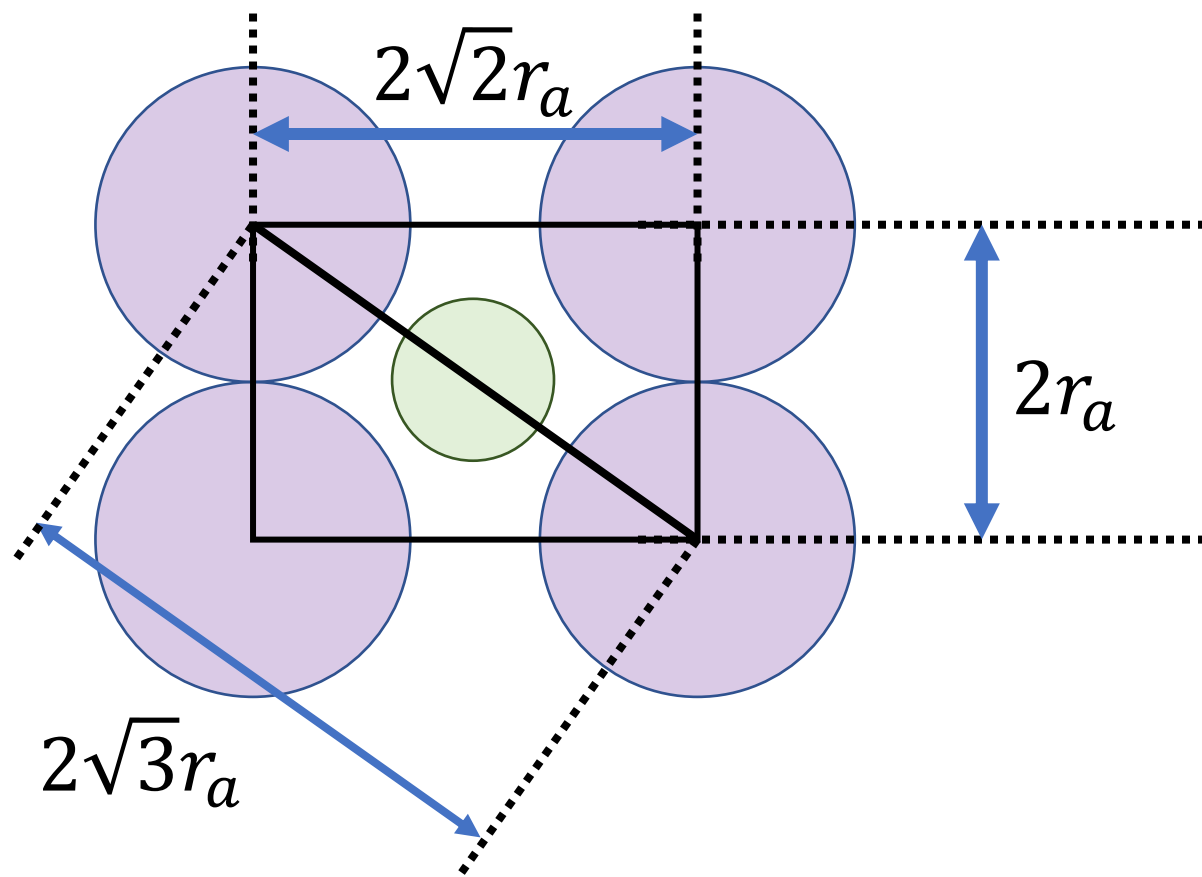
$$2\sqrt{3}r_a = 2r_a + 2r_c, \quad \therefore r_c = (\sqrt{3} - 1)r_a \quad \text{または} \quad \frac{r_c}{r_a} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$



もしも r_c がこの値より小さいと……

まずは、8配位のCsCl構造 (A^+B^-) を考えてみる.

$$\frac{r_c}{r_a} < 0.732 \text{ の場合}$$

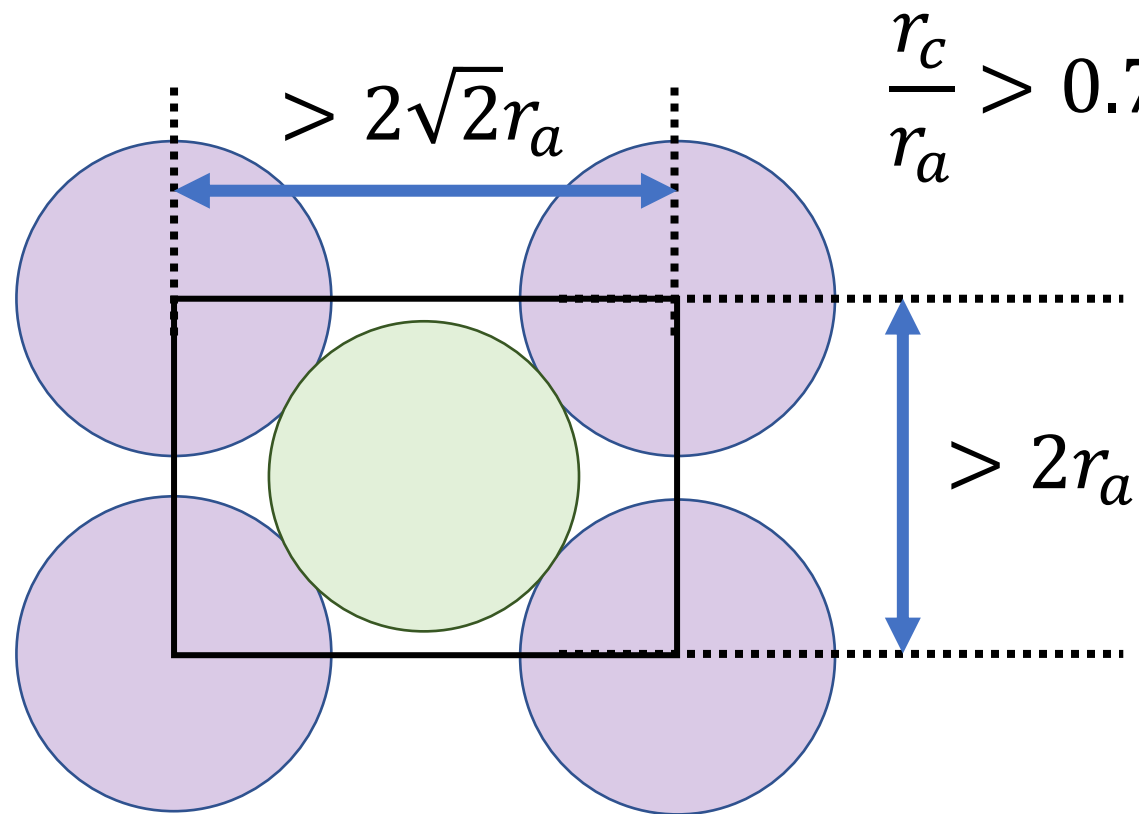


負イオン同士は接する(=エネルギーが高くなる)のに、正イオンと負イオンは接しない(=引力弱くエネルギー高い).

∴この構造は安定ではなくなる.

まずは、8配位のCsCl構造 (A^+B^-) を考えてみる。

逆に、正イオンがこれより大きいても問題は生じない



$\frac{r_c}{r_a} > 0.732$ の場合

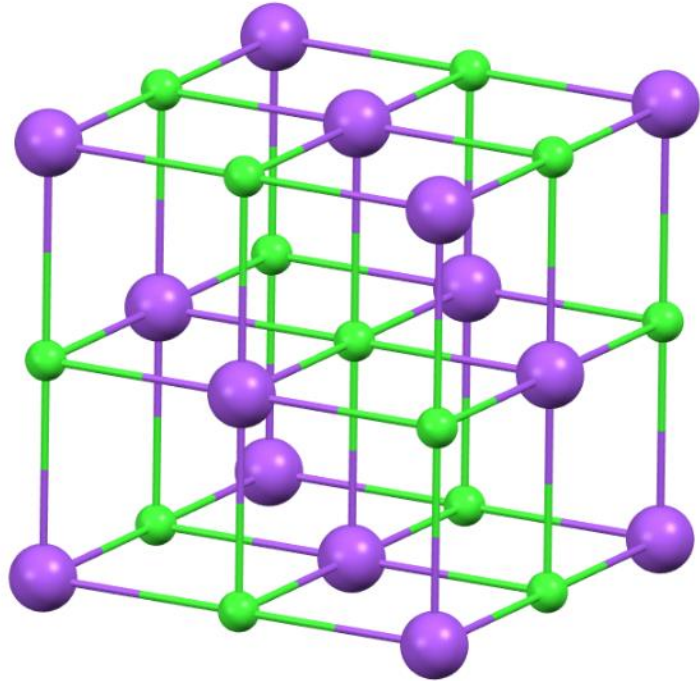
∴ CsCl構造が安定になるのは、

$$\frac{r_c}{r_a} > 0.732$$

の場合に限られる。この比を、「限界半径比」と呼ぶ。

正イオンと負イオンの半径比が限界半径比より大きければ(=正イオンがこの値以上に大きければ), その構造を取ることが可能になる。

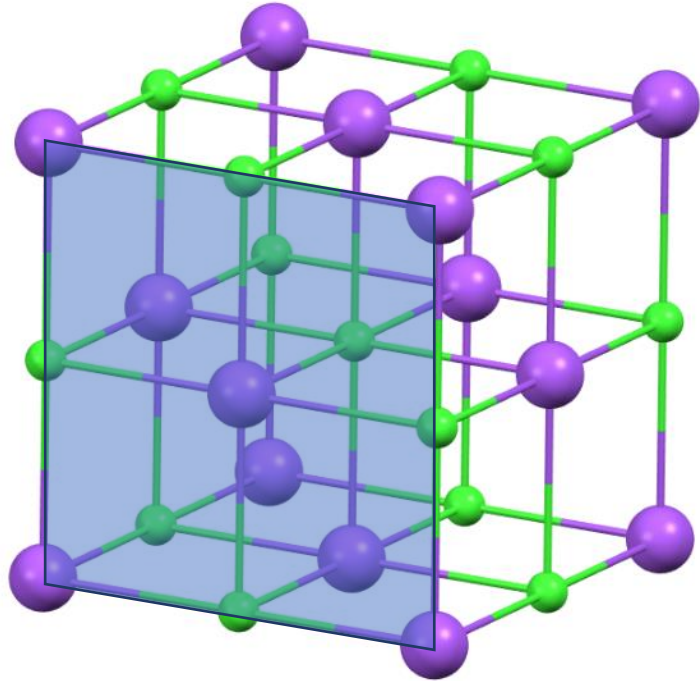
他の構造でも考えてみよう. 6配位のNaCl構造 (A^+B^-)だと.....



NaCl構造

A^+ と B^- が接する距離と, B^- 同士の最短距離が同時にわかる面で切り出してみると.....

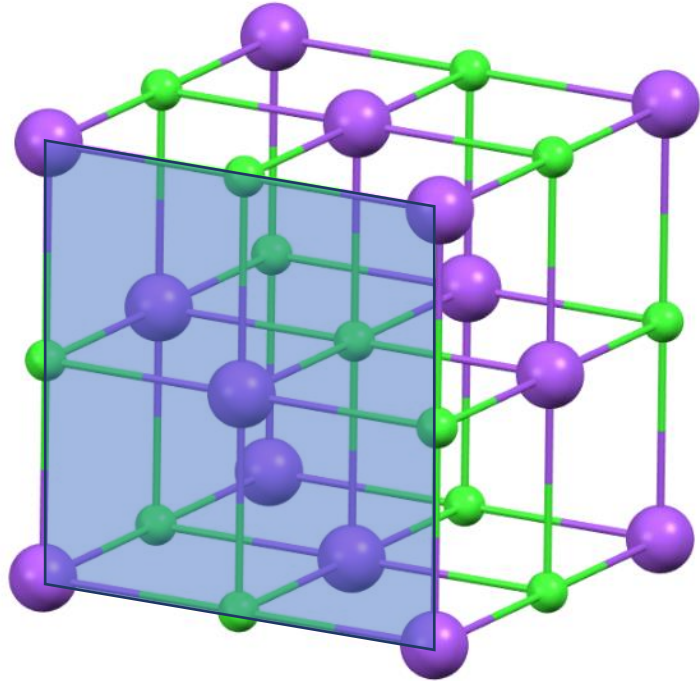
他の構造でも考えてみよう. 6配位のNaCl構造 (A^+B^-)だと.....



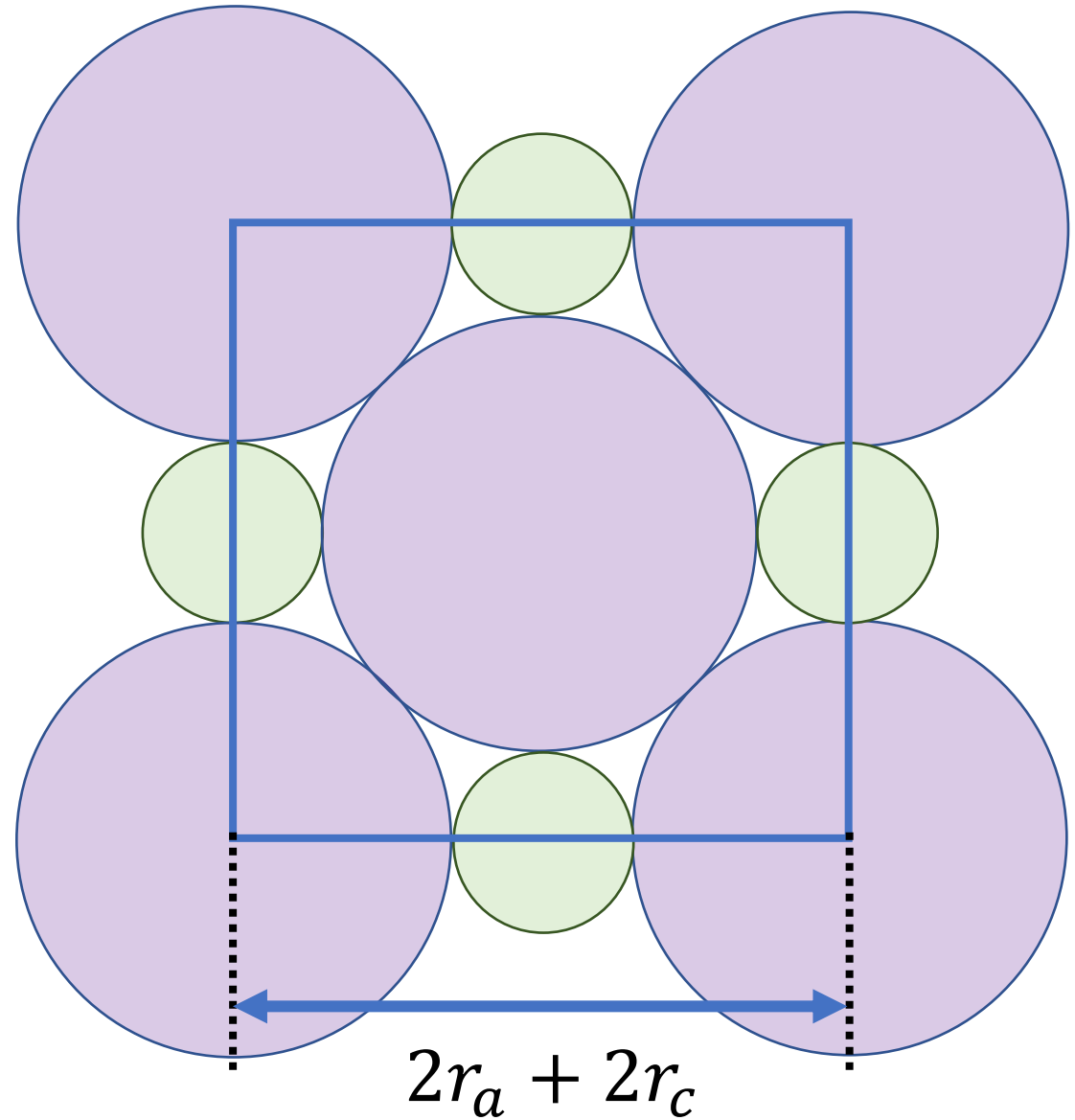
NaCl構造

A^+ と B^- が接する距離と, B^- 同士の最短距離が同時にわかる面で切り出してみると.....

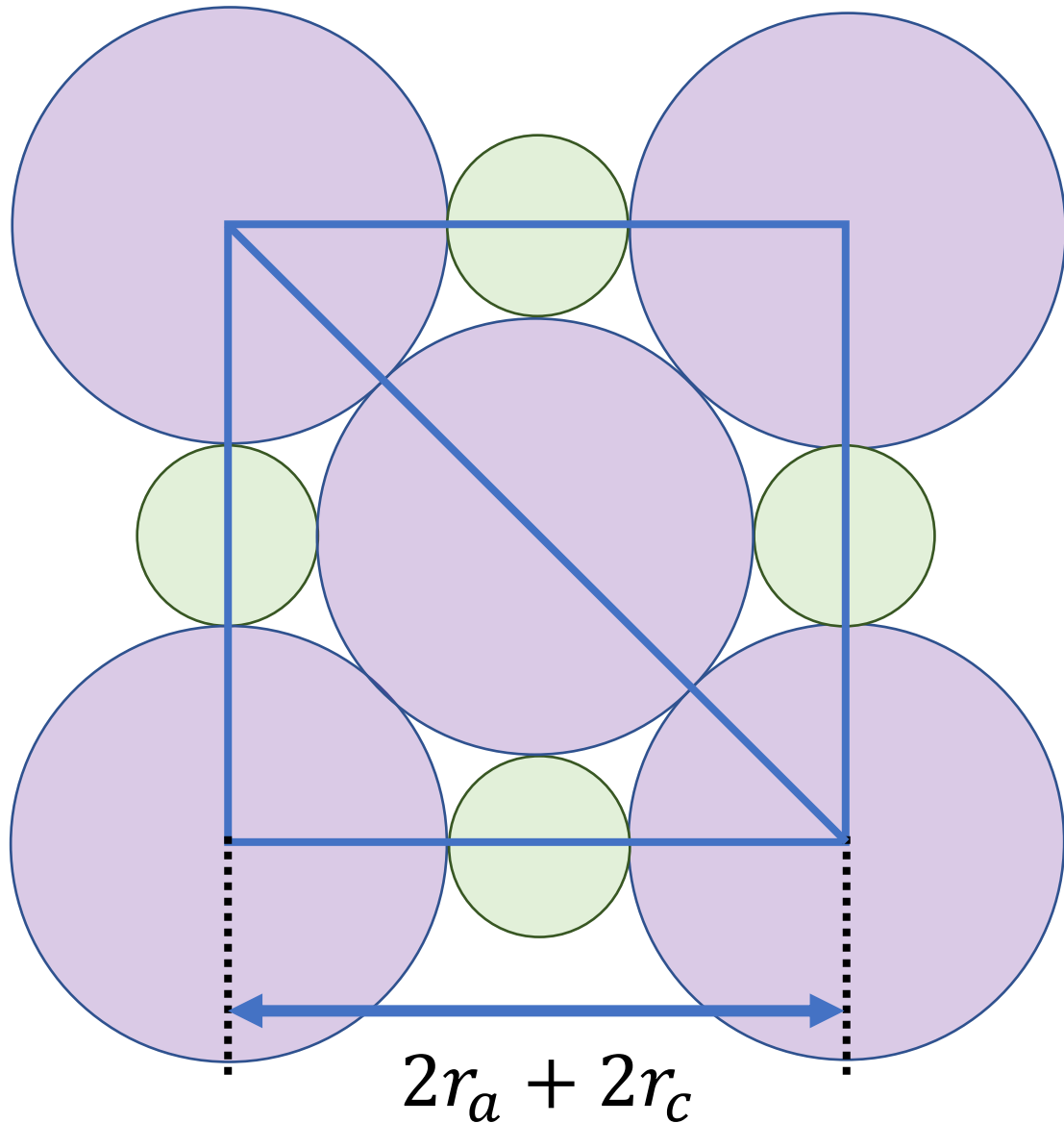
他の構造でも考えてみよう. 6配位のNaCl構造 (A^+B^-)だと.....



NaCl構造



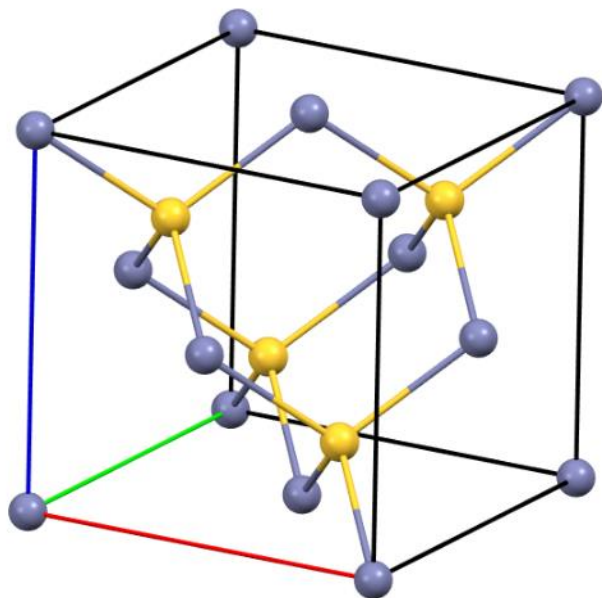
他の構造でも考えてみよう. 6配位のNaCl構造 (A^+B^-)だと.....



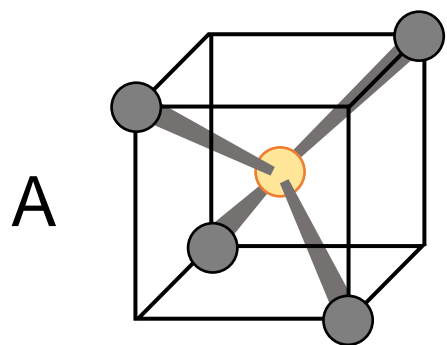
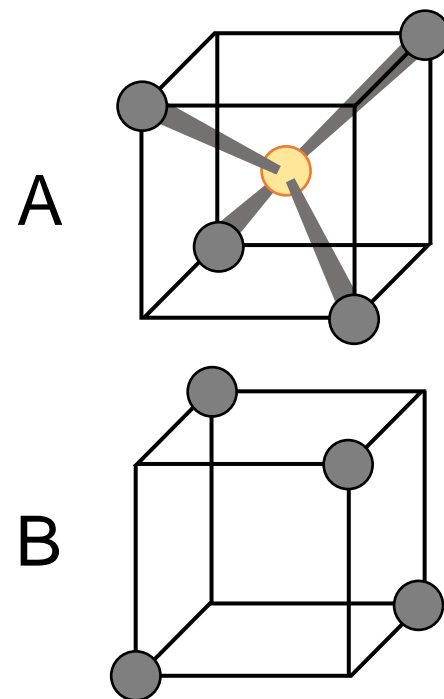
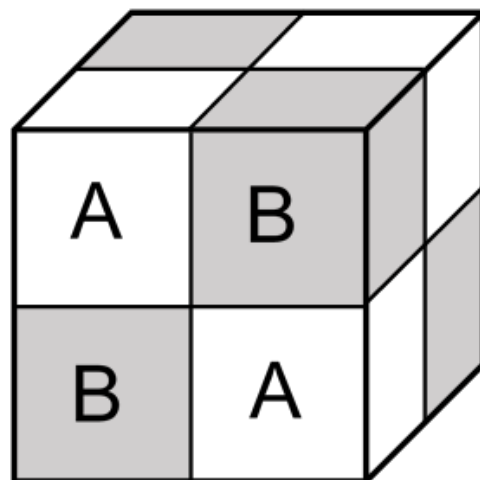
左図のようにちょうど負イオン同士が接するとき(限界半径比):

$$\begin{aligned}\sqrt{2}(2r_a + 2r_c) &= 4r_a \\ \therefore \frac{r_c}{r_a} &= \sqrt{2} - 1 = 0.414\end{aligned}$$

4配位のZnS構造(A^+B^-)だとどうか？

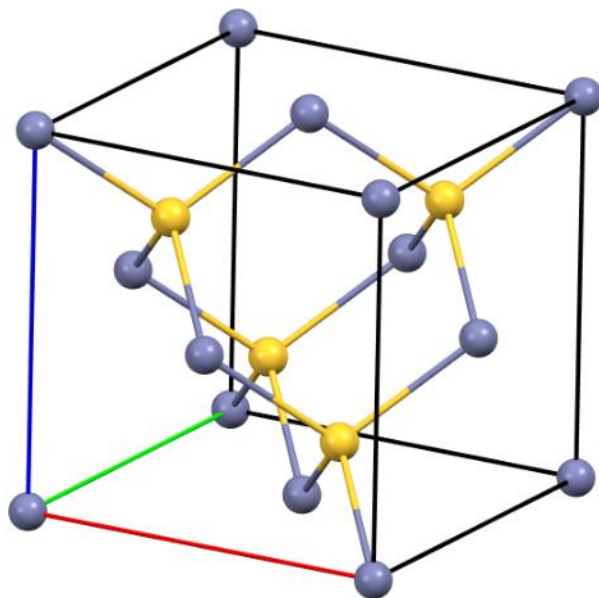


=

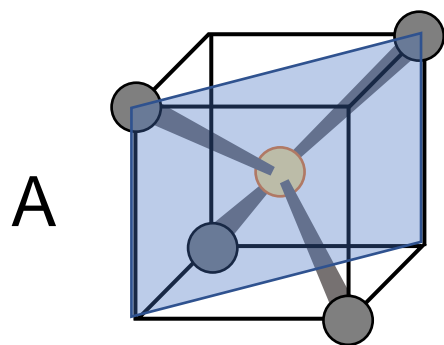
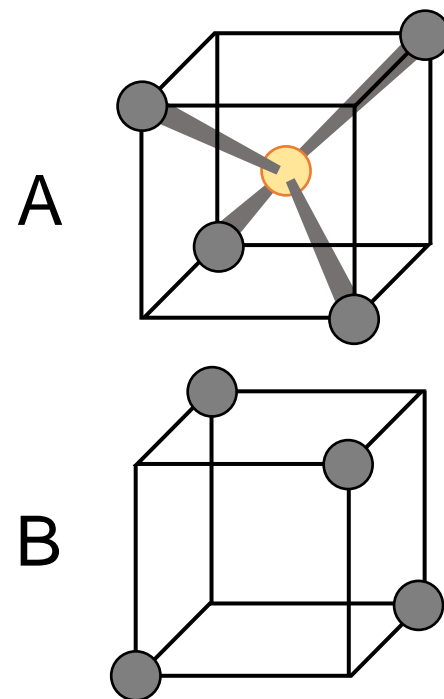
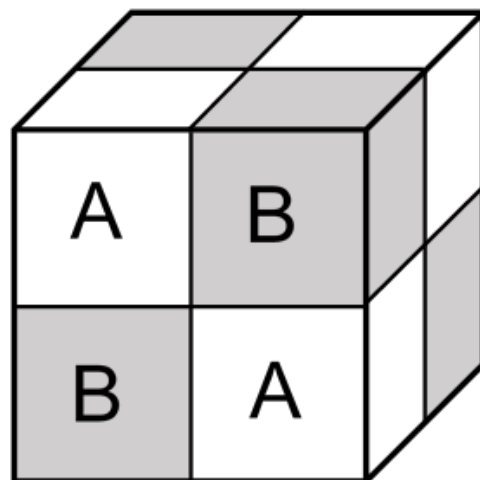


A^+ と B^- が接する距離と、 B^- 同士の最短距離が同時にわかる面で切り出してみると.....

4配位のZnS構造(A⁺B⁻)だとどうか？

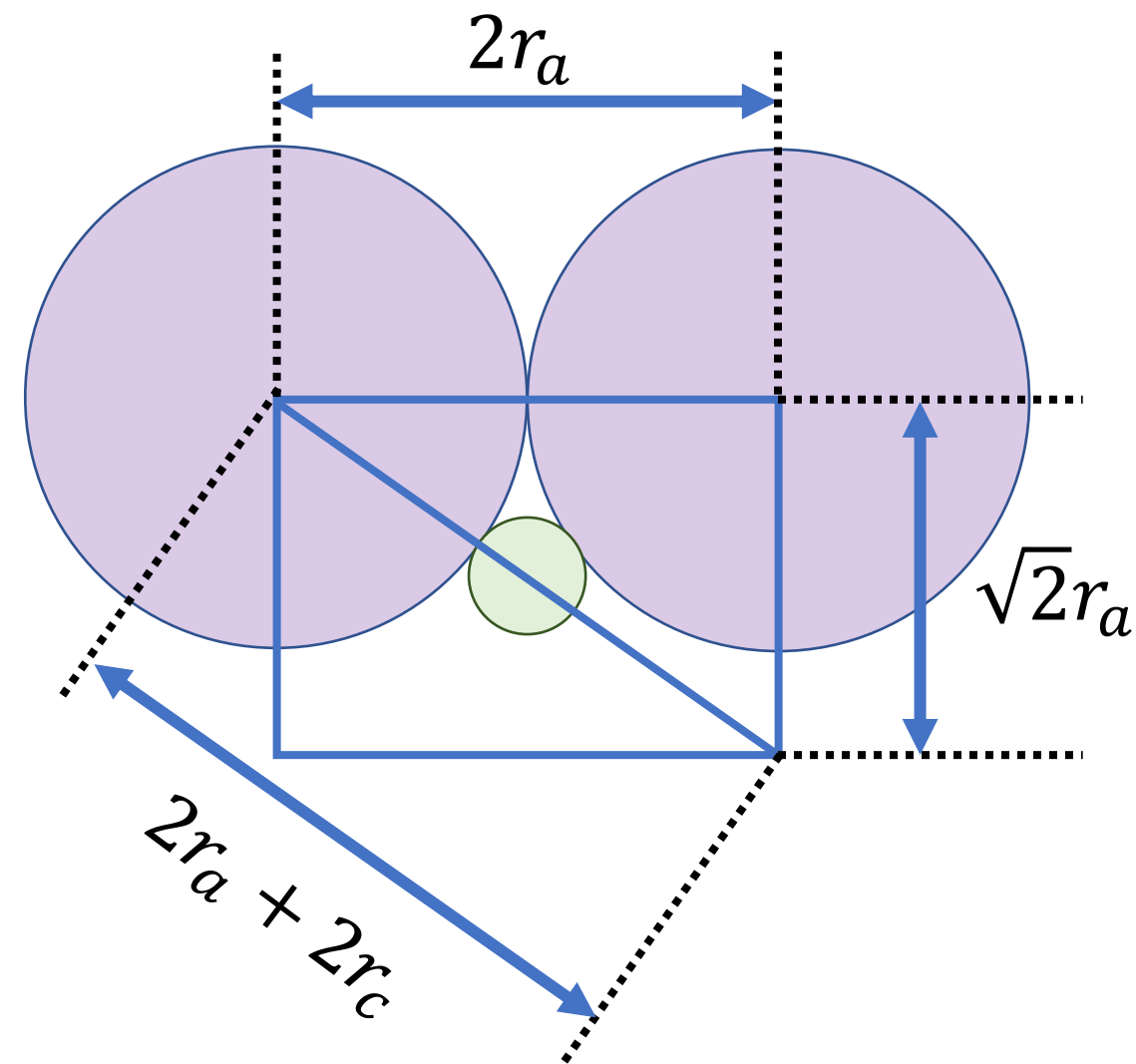


=



A⁺とB⁻が接する距離と、B⁻同士の最短距離が同時にわかる面で切り出してみると.....

4配位のZnS構造(A⁺B⁻)だとどうか？



左図のようにちょうど負イオン同士が接するとき(限界半径比):

$$(2r_a + 2r_c)^2 = (\sqrt{2}r_a)^2 + (2r_a)^2$$
$$\therefore \frac{r_c}{r_a} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$$

- ・配位数の多い構造ほど，静電引力でエネルギーが低い．
- ・しかし，配位数の多い構造ほど，限界半径比が大きい
（＝負イオンに近いサイズの大きな正イオンでしか実現できない）
- ・このため，正イオンの半径が小さくなるにつれ，配位数の小さい構造が実現しやすくなる．

イオン半径比 r_c/r_a	とりやすい構造	配位数
0.732～1	CsCl型	8
0.414～0.732	NaCl型	6
0.225～0.414	ZnS型（等）	4

この「イオン半径比」に基づく構造の説明は実測に合うか？

→ 困ったことに、意外と合わない場合も多い。

実際の結晶形成においては、

- ・各イオンの分極率
- ・どの程度共有結合性があるか（特に低配位構造）

なども影響を与えるため、非常に単純なクーロン力に基づいた半径比の議論と実際の結晶系がずれることも多い。

「参考程度」に思っておく方が良いかもしれない。

イオン結晶のエネルギーとマーデルング定数

物質が反応してイオン性固体となる際の反応熱等は,

- ・原料の状態でのエネルギー
- ・生成物の状態でのエネルギー

を比較することで, ある程度目星を付けることができる.

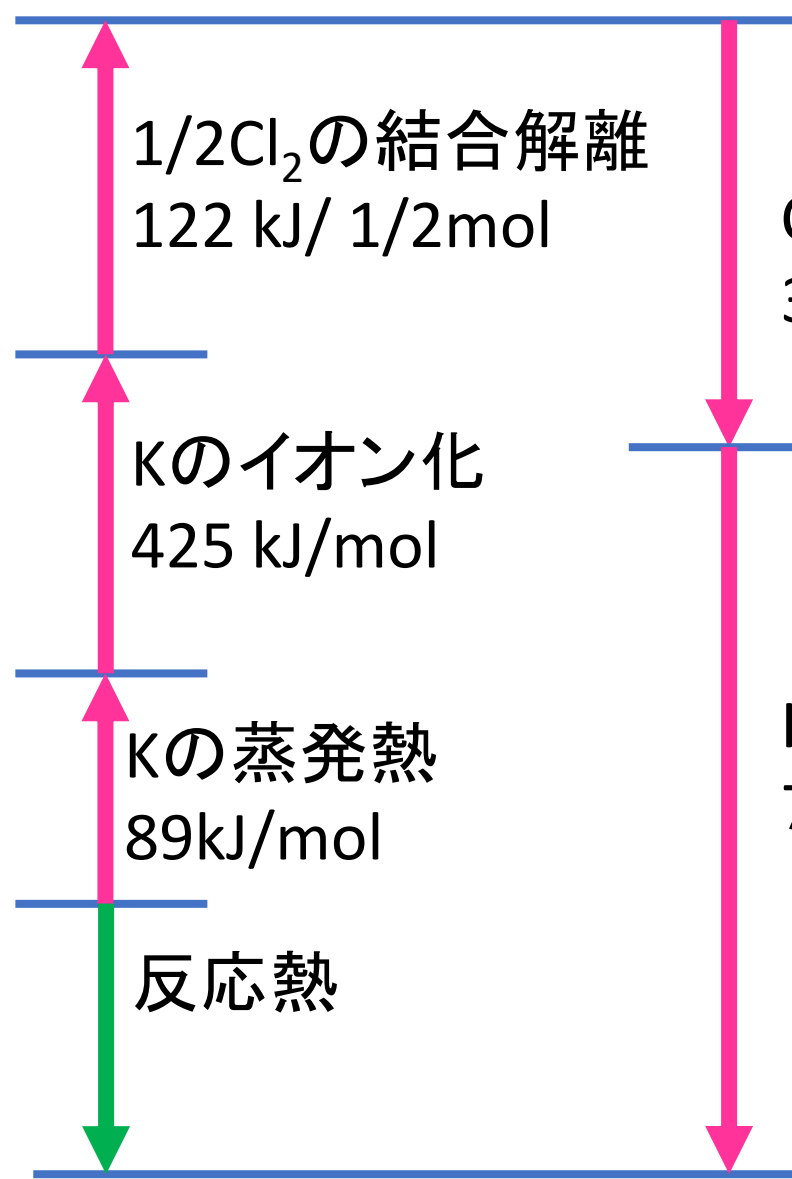
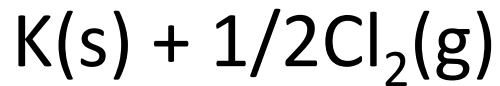
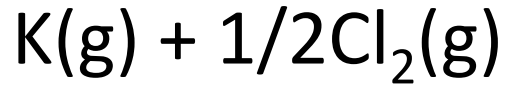
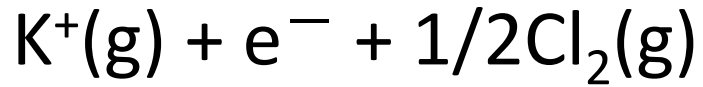
※正しくは, 体積変化による仕事も考慮したエンタルピーを用いる.
エネルギーとは微妙に値がずれるが, イオン結晶の生成過程
においては, 両者の値の違いはわずか.

反応熱は、経路によらず始状態と終状態で決まる(ヘスの法則)
このため、計算しやすいルートを考えることで反応熱などを求めることができる。

例えば金属KとCl₂が反応してKClの固体ができる反応を考えると、以下の経路の組み合わせで、反応を表すことができる。

- 金属Kを蒸発させ、原子状のKにする(金属結合の切断)
- K原子から電子を1つ引き抜きK⁺ + e⁻に(イオン化エネルギー)
- Cl₂分子を解離させ、Cl原子に分解する(結合の切断)
- Cl原子に電子を付加し、Cl⁻にする(電子親和力)
- K⁺とCl⁻を組み合わせ、KClの結晶にする(格子エネルギー)

※(g)は気体(gas), (s)は固体(solid)を表す



1/2Cl₂の結合解離
122 kJ/ 1/2mol

Clの電子親和力
355 kJ/mol

Kのイオン化
425 kJ/mol

$K^+(g) + Cl^-(g)$

Kの蒸発熱
89kJ/mol

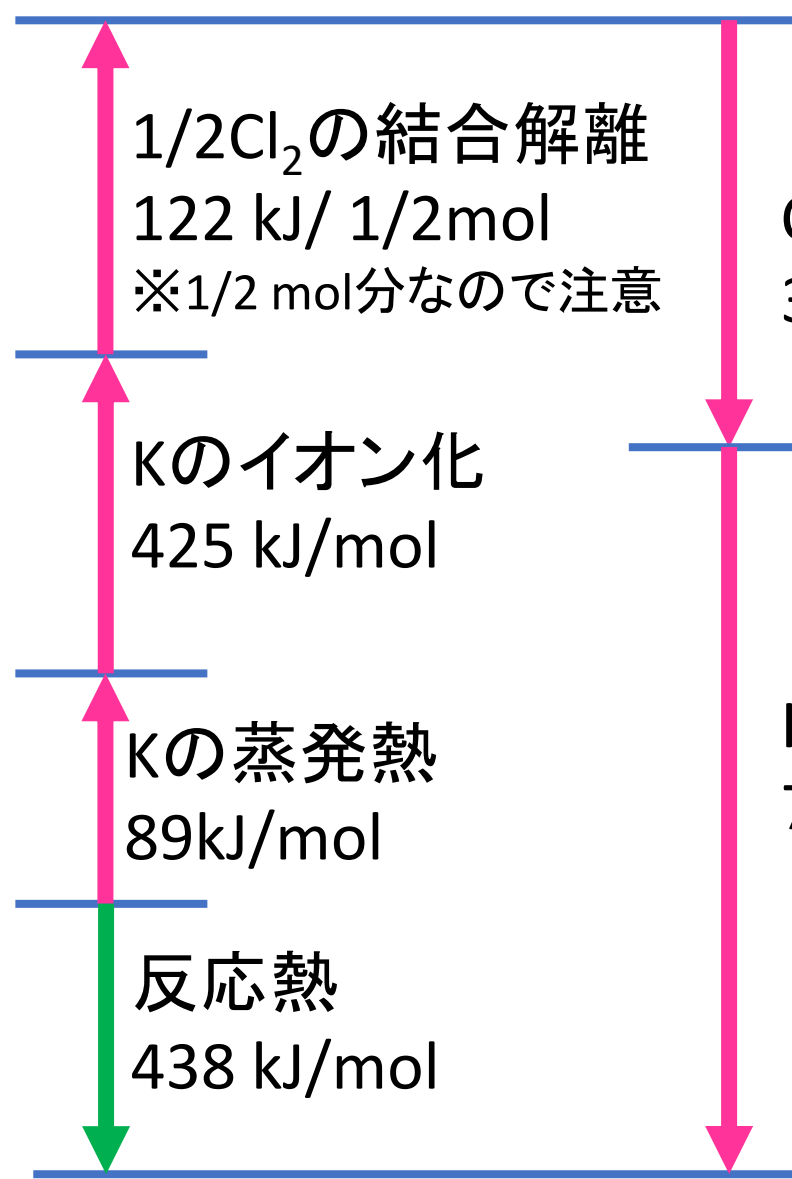
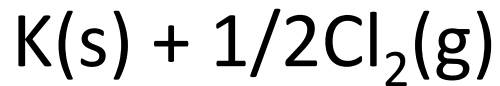
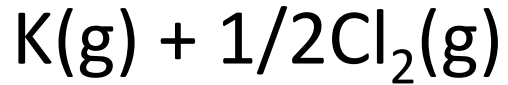
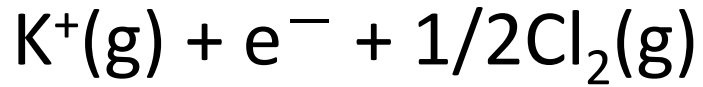
KClの格子エネルギー
719 kJ/mol

反応熱

KCl(s)

赤ルートでぐるっと回っても、緑ルートで反応しても、落差(反応熱)は同じ

※(g)は気体(gas), (s)は固体(solid)を表す



1/2Cl₂の結合解離
122 kJ/ 1/2mol
※1/2 mol分なので注意

Kのイオン化
425 kJ/mol

Kの蒸発熱
89kJ/mol

反応熱
438 kJ/mol

Clの電子親和力
355 kJ/mol

$K^+(g) + Cl^-(g)$

KClの格子エネルギー
719 kJ/mol

KCl(s)

赤ルートでぐるっと回っても、緑ルートで反応しても、落差(反応熱)は同じ

- ・単体の状発熱
- ・単体の結合解離エンタルピー
- ・原子の電子親和力
- ・原子のイオン化エネルギー

などは比較的よく調べられている。

このため、イオン結晶の「格子エネルギー」を求める方法があれば、反応熱を大雑把に知ることができる。

(逆に、反応熱を精密に測れば格子エネルギーが求まる)

比較的求めるのが面倒なのが1 molあたりの格子エネルギーなのだが、これは以下のボルン・マイヤーの式で求めることができる。

$$E = \frac{N_A |Z_A Z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) \times A$$

E : 格子エネルギー N_A : アボガドロ定数. $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Z_A, Z_B : 正イオンと負イオンの価数

e : 素電荷 (電子や陽子の電荷の大きさ. $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)

ϵ_0 : 真空の誘電率. $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ (※この単位は $\text{C}^2/\text{J}\cdot\text{m}$ に等しい)

d : 隣接する正イオンと負イオンの間の距離

d^* : 補正項. 典型的には $34.5 \times 10^{-12} \text{ m}$ (0.345 \AA)

(イオンが近づきすぎると反発することを表現)

A : マーデルング定数 (結晶構造で決まる定数)

ちょっと細かい説明: ボルン・マイヤーの式はどこから出る?

いったん, 補正項の d^*/d のことは忘れよう.

単純に, イオン結晶のイオン間のクーロン力によるエネルギーはどう計算できる?

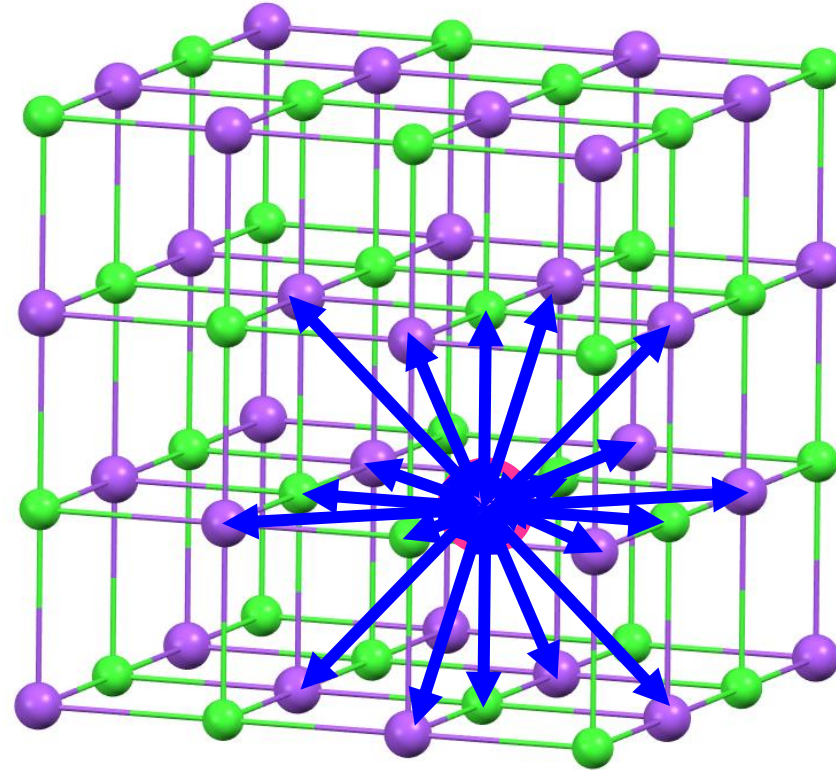
距離 r だけ離れた2つの電荷 (電荷の大きさ: q_1 と q_2) の, クーロン力によるエネルギー

$$= -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

これを, ありとあらゆるイオンの組み合わせについて全て足し上げれば, クーロン力によるトータルのエネルギーが求まる.

計算は、(面倒ではあるが)今のPCなどなら難しくはない。

例えばNaClなら、一つの Na^+ に注目し、そのイオンと他のすべて(無限に足すのは無理なので適当なところで打ち切るか、いろいろ工夫をする)のイオンとのクーロン力によるエネルギーを足す。



こんな感じで、すべてのクーロン力を足し上げていくと、格子エネルギーが求まる。

ただ、毎回いろいろな結晶に対しこの計算をやるのは面倒である。

そこで簡略化できないか考えてみると、

- ・同じ構造（例えばNaCl型，など）なら，イオン間距離が n 倍に伸びると，格子エネルギーは単純に $1/n$ 倍になる
- ・同じ構造なら，正負のイオンの価数が両方とも Z 倍になると，格子エネルギーは Z^2 倍になる（例えば，同じNaCl型構造であるNaClとCaOでは，イオン間距離が同じならCaOの方が格子エネルギーは4倍になるはず ※実際にはイオン間距離も変わるが）。

ということが言える（クーロン力の式の形から自明）。

要するに、格子エネルギーの式は以下のような形に簡略化できる。

クーロンエネルギーの基本形

エネルギーは価数の積に比例

普通は「1 molあたり」
を考えるので N_A 倍

$$E = N_A \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \times |Z_A Z_B| \times A$$

エネルギーはイオン間距離 d に反比例
(基本的にクーロン力はすべてそうなる)

結晶構造から決まる定数
(マーデルング定数)

※クーロンエネルギーの計算のうち、「どのぐらいの位置に何個のイオンがいるか」という部分を足し合わせていったものがマーデルング定数。

代表的な構造についてはマーデルング定数が計算されているので、イオンの価数やイオン間距離を代入するだけで、格子エネルギーを計算することができる。

代表的な結晶構造のマーデルング定数

結晶構造	マーデルング定数
NaCl型	1.748
CsCl型	1.763
閃亜鉛鉱型	1.638
ウルツ鉱型	1.641
ルチル型	2.408
CaF ₂ 型	2.519

ただ、実際のイオンは近づきすぎると内殻電子による反発が生じるのに対し、単純なクーロン力ではその効果を考慮していないため、ややエネルギーの絶対値を大きく見積もってしまう。

このズレを補正するため、 $\left(1 - \frac{d^*}{d}\right)$ 倍して格子エネルギーの絶対値をやや小さくしたのが、ボルン・マイヤーの式になる。

※ d^* :補正のための定数. 通常は $34.5 \times 10^{-12} \text{ m}$ (0.345 \AA)を用いる

ボルン・マイヤーの式を使うと、イオン結晶の格子エネルギーならばそこそこ正確に求めることができる。

(※ただし、共有結合性が強くなってくるとズれてくる)

例えば……

・ルチル構造のTiO₂の場合

$$E = \frac{N_A |Z_A Z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) \times A$$

$Z_A = 4 (\text{Ti}^{4+})$, $Z_B = 2 (\text{O}^{2-})$, ルチル構造のマードリング定数 = 2.408

$d = 1.964 \times 10^{-10} \text{ m}$, $d^* = 34.5 \times 10^{-12} \text{ m}$, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J}\cdot\text{m}$

∴ $E = 11230 \text{ kJ/mol}$ (実測値: 12150 kJ/mol程度. そこそこ合う)

例えば……

NaCl型の Mg^+Cl^- という結晶は安定か？を大雑把に見積もることができる

よく知られたように、MgとClの組み合わせでは MgCl_2 が安定である。
そこで、「 2MgCl 」と「 $\text{Mg} + \text{MgCl}_2$ 」のどちらが安定か、エネルギーの面から考え、「NaCl構造の MgCl 」が安定かをざっくりと見積もることができる。

反応式 $2\text{MgCl} \rightarrow \text{Mg} + \text{MgCl}_2$ でのエネルギー変化は、

- ① $\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$ という電子脱離(エネルギー上昇)
- ② $\text{Mg}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^0$ という電子付加(エネルギー低下)
- ③ MgCl の格子エネルギー2 mol分がなくなる(エネルギー上昇)
- ④ MgCl_2 の格子エネルギー1 mol分が発生(エネルギー低下)

の和になる。

例えば……

NaCl型の Mg^+Cl^- という結晶は安定か？を大雑把に見積もることができる

① $\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$ という電子脱離(エネルギー上昇)

これは要するにMgの第二イオン化エネルギーであり、データを見ると約1451 kJ/molとわかる。(https://ja.wikipedia.org/wiki/イオン化エネルギー より)
これが1 mol起こるので、エネルギー変化は1451 kJの上昇。

② $\text{Mg}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^0$ という電子付加(エネルギー低下)

これは要するに第一イオン化エネルギーの逆であり、約738 kJ/molエネルギーが下がる。(https://ja.wikipedia.org/wiki/イオン化エネルギー より)
これが1 mol起こるので、エネルギー変化は738 kJの上昇。

③ MgClの格子エネルギー2 mol分がなくなる(エネルギー上昇)

架空の結晶, NaCl型構造のMgClの格子エネルギーだが, Mg^+ の半径と Cl^- の半径 ($181 \times 10^{-12} \text{ m}$)がわかれば, マーデルング定数から計算可能.

とりあえず Mg^+ の半径は Mg^{2+} ($86 \times 10^{-12} \text{ m}$)よりは大きく, Mg^0 のファンデルワールス半径 ($173 \times 10^{-12} \text{ m}$)よりは小さいだろう. よって, Mg^+-Cl^- 間の距離は $267 \sim 354 \times 10^{-12} \text{ m}$ の範囲にあると思われる.

NaCl型構造のマーデルング定数は1.748なので, 架空のMgClの格子エネルギーは $792 \sim 619 \text{ kJ/mol}$ 程度と推定される.

この2 mol分なので, $2\text{MgCl} \rightarrow \text{Mg} + \text{MgCl}_2$ の反応ではMgClの格子エネルギーとしては $1584 \sim 1238 \text{ kJ}$ だけエネルギーが上がることになる.

④ MgCl_2 の格子エネルギー1 mol分が発生(エネルギー低下)

実在なので、格子エネルギーの実測値(約2500 kJ/mol)が使用可能.

(<https://ja.wikipedia.org/wiki/格子エネルギー>)

$2\text{MgCl} \rightarrow \text{Mg} + \text{MgCl}_2$ の反応では、 MgCl_2 の格子エネルギーとして2500 kJだけエネルギーが下がる.

まとめると, $2\text{MgCl} \rightarrow \text{Mg} + \text{MgCl}_2$ という反応でのエネルギー変化は

- ① $\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$: 1451 kJのエネルギー上昇
- ② $\text{Mg}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^0$: 738 kJのエネルギー低下
- ③ MgClの格子エネルギー2 mol分がなくなる: 1584~1238 kJの上昇
- ④ MgCl_2 の格子エネルギー1 mol分が発生: 2500 kJの低下

トータルでは, 203~549 kJのエネルギー低下になる. つまりMgClでいるよりもMgと MgCl_2 に不均化したほうが安定そうだな, と予想できる.

※実際には, 生じたMgが金属Mgとして凝集する際のエネルギー低下があるので, 不均化したほうがさらに150 kJほど低エネルギー.

本日のポイント

- ・正イオンは、より多くの負イオンと接したほうがエネルギーが低い
(同様に、負イオンは多くの正イオンと接するとエネルギーが低い)
→できるだけ多くのイオンと接しようとする
- ・小さな正イオンが多数の負イオンに囲まれると負イオン同士が接触
→エネルギーが高くなる
→いくつかのイオンに接せられるかは、イオンの半径比で制限
- ・イオン結晶のエネルギー
≡原子を単体のイオンにするエネルギー+格子エネルギー
→ある元素の組み合わせでイオン結晶を作れるか、概算可能
- ・ボルン・マイヤーの式とマーデルング定数
ある結晶構造の格子エネルギーを簡単に計算可能