

2.4 酸化数と原子価

2.4.1 酸化数と原子価

2.4.3 遷移金属の酸化数と原子価

2.5 原子半径とイオン半径

2.5.1 原子半径

2.5.2 イオン半径

2.6 結合エネルギー

2.6.1 結合エネルギーの一般的傾向

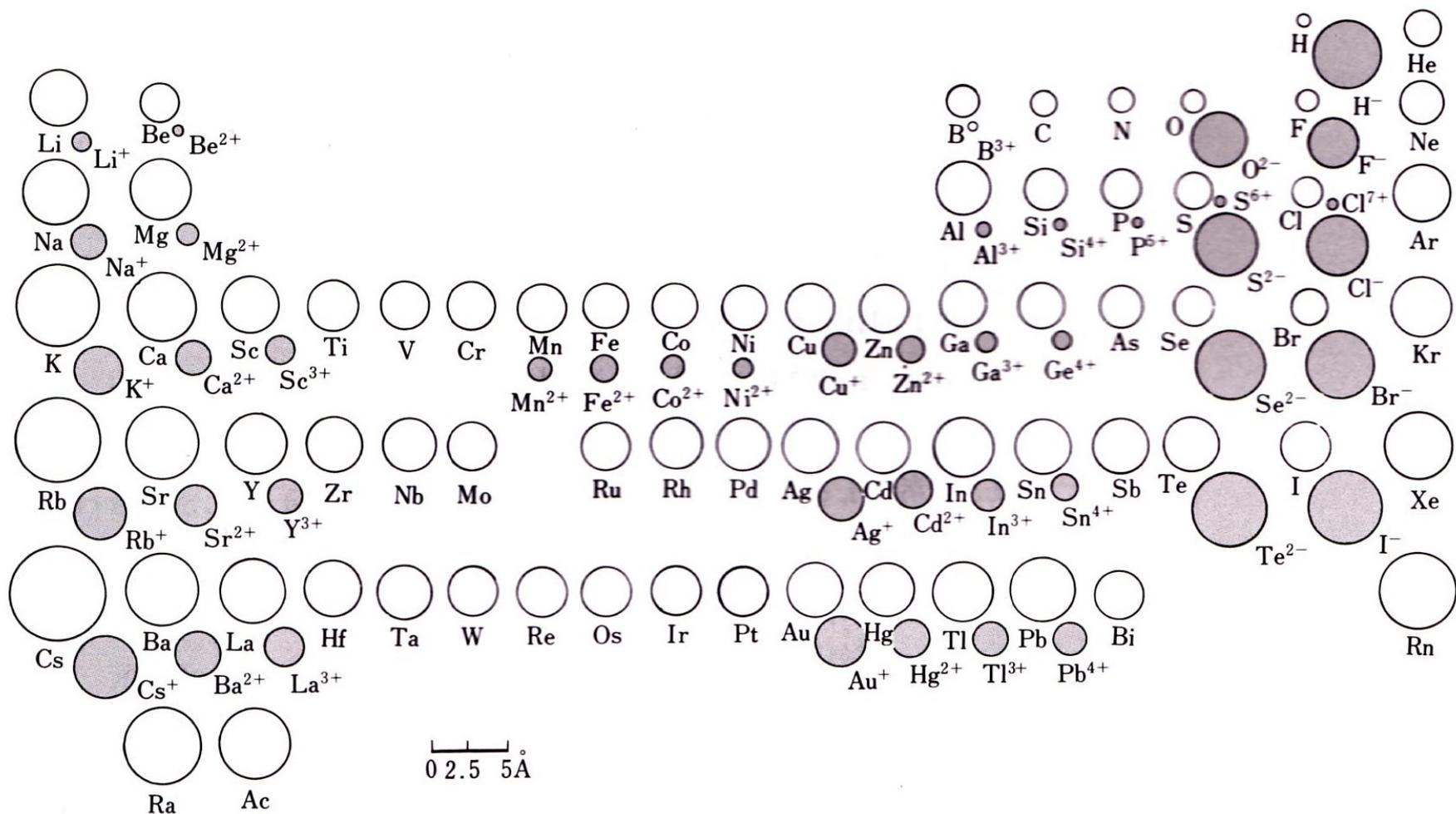


図 2-20 原子とイオンの相対的な大きさの比較

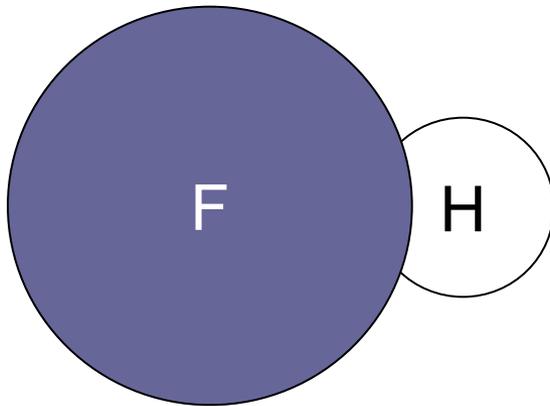
大きさの尺度としての原子半径は非金属イオンでは一重共有結合半径，金属元素では金属結合半径，希ガスではファンデルワールス半径である。

イオン性 - 共有結合性

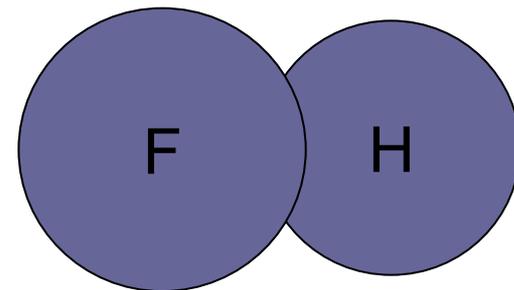
電気陰性度 χ の差が大きい = イオン性が強い (共有結合性が弱い)

結合のイオン性の見積: $1 - \exp \{-0.25 (\chi_A - \chi_B)^2\}$

A	H	F	Cl	Br	I
χ	2.20	3.98	3.16	2.96	2.66
HA結合 イオン性	-----	54.7%	20.6%	13.4%	5.2%

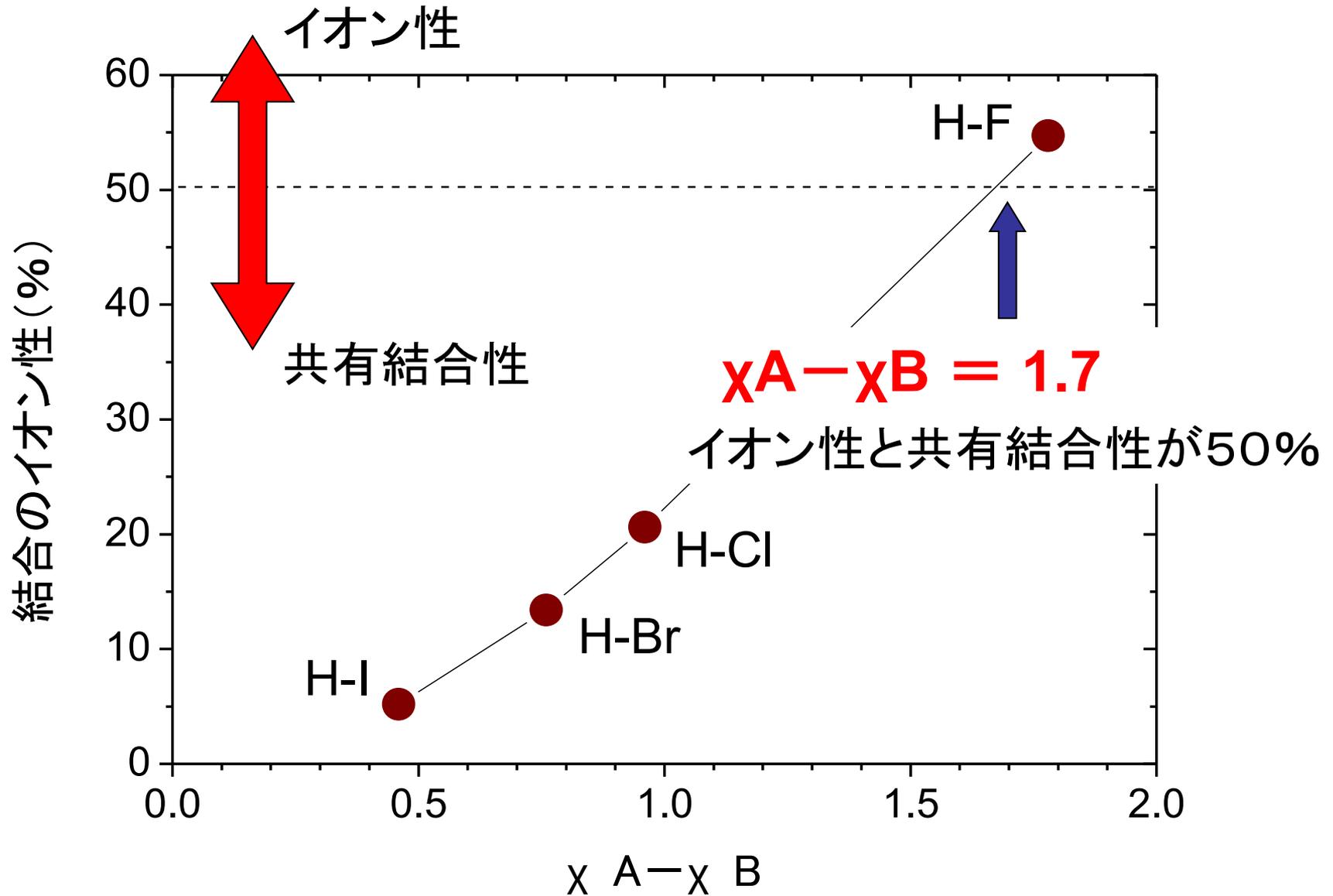


電子密度がF側に偏る

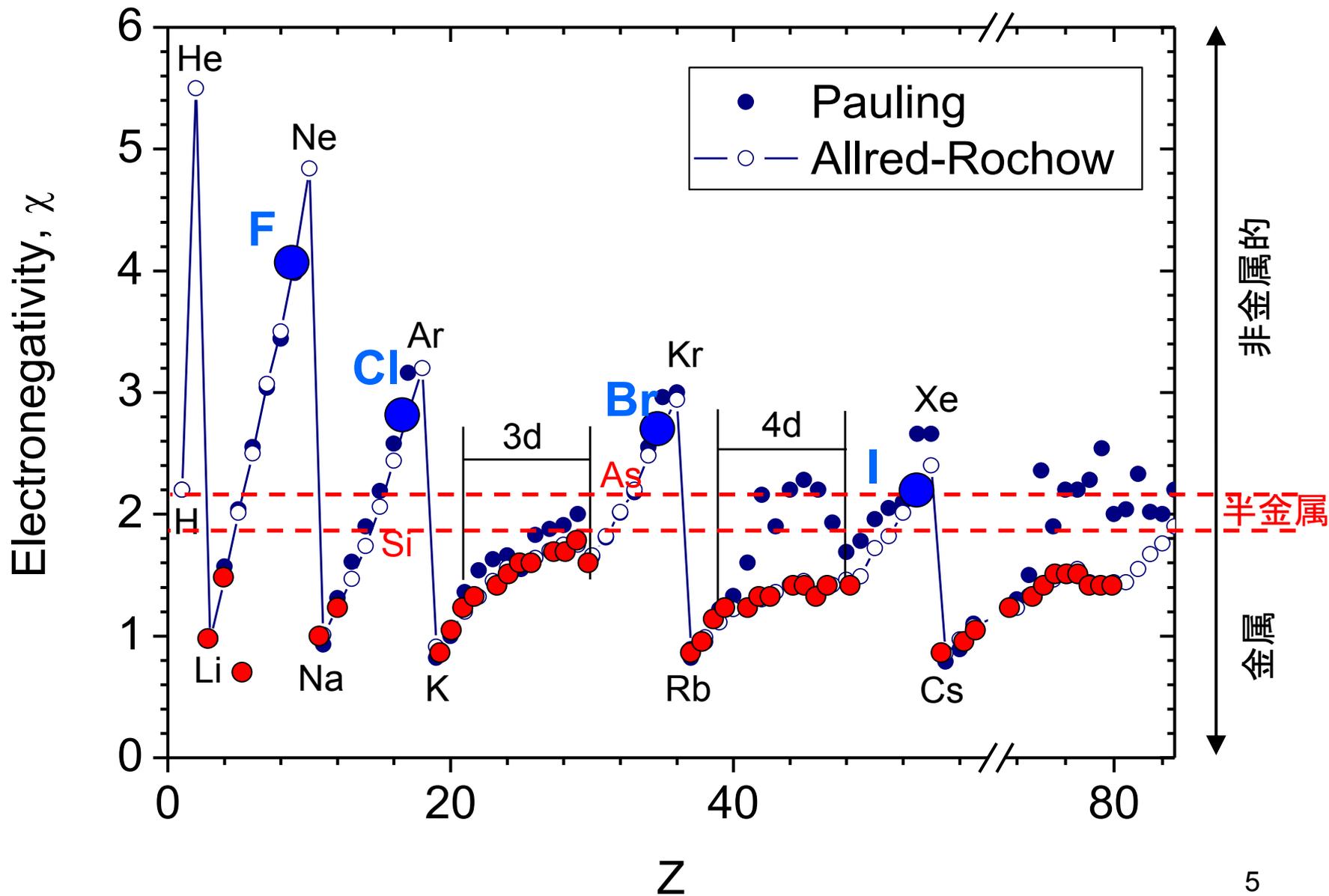


元々の電子密度を維持

イオン性 - 共有結合性



2.3.2 電気陰性度と単体の結合性

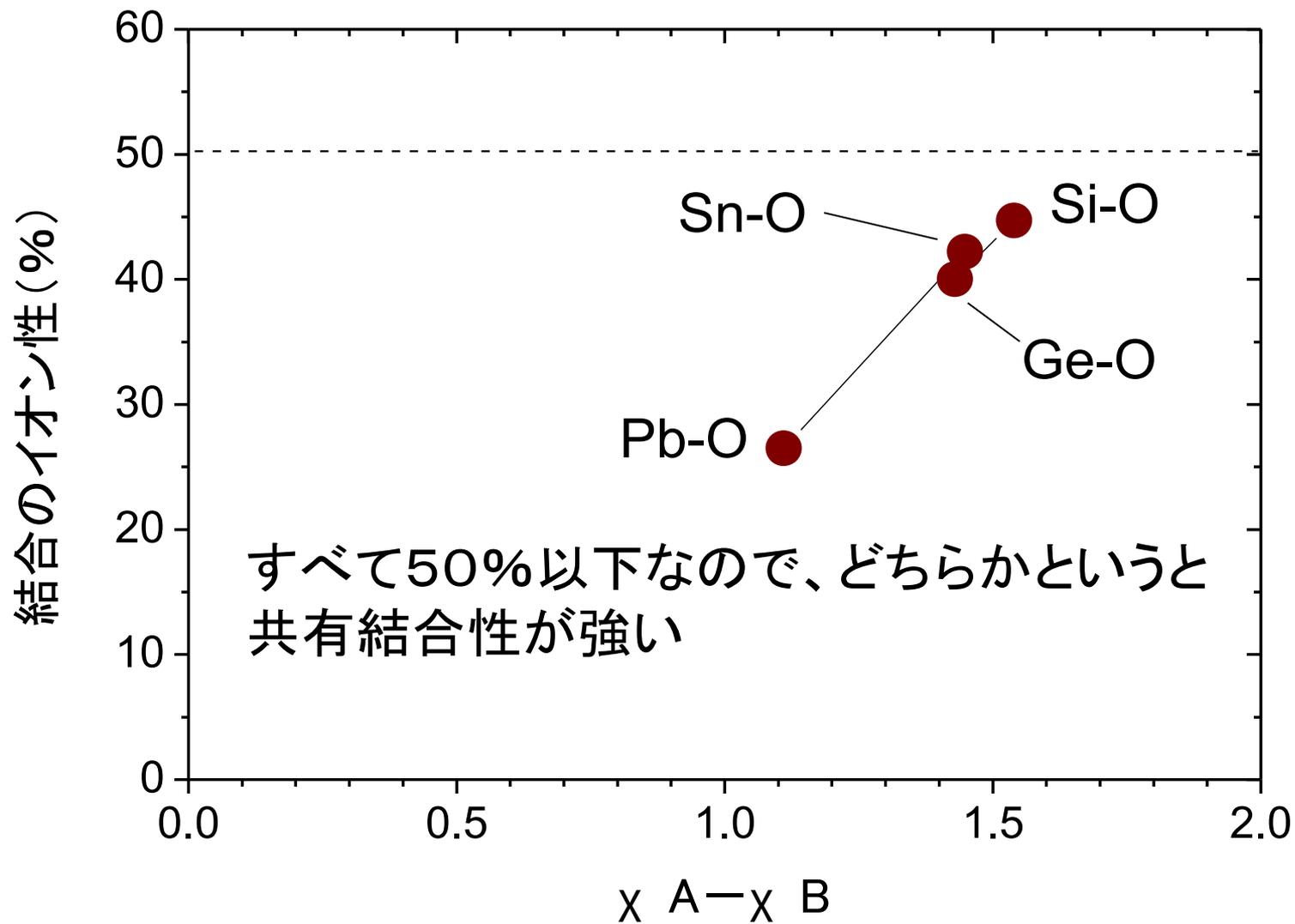


2.3.3 電気陰性度と化合物中の結合性

結合のイオン性: $1 - \exp \{-0.25 (X_A - X_B)^2\}$

M	O	Si	Ge	Sn	Pb
X	3.44	1.90	2.01	1.96	2.33
MO結合 イオン性	-----	44.7%	40.0%	42.2%	26.5%

2.3.3 電気陰性度と化合物中の結合性



2.4.1 形式酸化数と原子価

NH₃分子

M	N	H
X	3.04	2.20
分極	N ^{δ-}	H ^{δ+}
形式酸化数	-3	+1
原子価	3	1
N-H結合イオン性 小さい →共有結合性	$\chi_N - \chi_H = 0.84 (< 1.7)$ $1 - \exp\{-0.25(3.04 - 2.20)^2\}$ =イオン性16.2 %	

形式酸化数： +1などの数字は形式的なもの。イオン性を意味するわけではない。

2.4.1 酸化数と原子価

NF₃分子

M	N	F
X	3.04	3.98
分極	N ^{δ+}	F ^{δ-}
形式酸化数	+3	-1
原子価	3	1
N-H結合イオン性 小さい →共有結合性	$\chi_N - \chi_F = -0.94 (<1.7)$ $1 - \exp\{-0.25(3.04 - 3.98)^2\}$ =イオン性19.8%	

形式酸化数： +1などの数字は形式的なもの。イオン性を意味するわけではない。

2.4.1 酸化数と原子価

14族から17族までの原子

最高の原子価はそれぞれ族の番号から10を引いた値

結合に使わない非共有電子対を1組持つごとに2ずつ少ない原子価をとる

表2.4 価電子数からの予測より
少ない原子価の化合物^{a)}

14族	4	15族	5	16族	6	17族	7
(2) CH ₂		(3) NH ₃		(4) SF ₄		(5) IF ₅	
(2) SnCl ₂		(3) PF ₃		(2) SCl ₂		(3) IF ₃	
(2) PbCl ₂		(3) SbCl ₃		(2) OH ₂		(1) ICl	

a) 13族でも気体の AlCl (高温),
TlX (X = Cl, Br では 8 配位 CsCl 型の
結晶)がある.

2.4.3 遷移金属の酸化数と原子価

p.46の表

表2.8 遷移金属のイオン半径(Å単位)

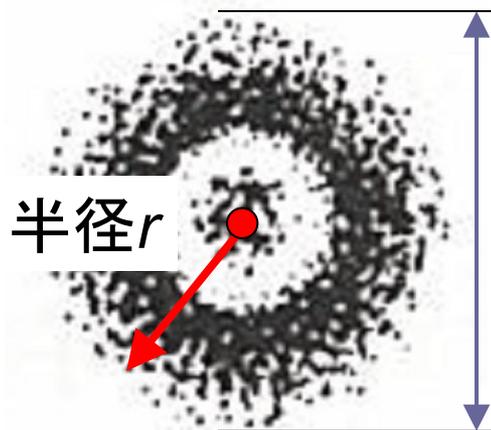
酸化数が大きくなる

Sc ³⁺ 0.885 1.010(8)	Ti ²⁺ 1.00 Ti ³⁺ 0.810 Ti ⁴⁺ 0.745	V ²⁺ 0.93 V ³⁺ 0.780 V ⁴⁺ 0.72 V ⁵⁺ 0.68	Cr ²⁺ 0.87(LS), 0.94(HS) Cr ³⁺ 0.755	Mn ²⁺ 0.81(LS), 0.97(HS) Mn ³⁺ 0.72(LS), 0.785(HS)	Fe ²⁺ 0.77(4), 0.75(LS), 0.92(HS) Fe ³⁺ 0.69(LS), 0.785(HS)	Co ²⁺ 0.72(4HS), 0.79(LS), 0.885(HS) Co ³⁺ 0.685(LS), 0.75(HS)	Ni ²⁺ 0.69(4), 0.63(4SQ), 0.83 Ni ⁴⁺ 0.62(LS)	Cu ⁺ 0.74(4), 0.91 Cu ²⁺ 0.71(4), 0.71(4SQ), 0.87	Zn ²⁺ 0.74(4), 0.880
Y ³⁺ 1.040 1.159(8)	Zr ⁴⁺ 0.86 0.92(7) 0.98(8)	Nb ³⁺ 0.86 Nb ⁴⁺ 0.82 Nb ⁵⁺ 0.78	Mo ³⁺ 0.83 Mo ⁴⁺ 0.790 Mo ⁵⁺ 0.75 Mo ⁶⁺ 0.73	Tc ⁴⁺ 0.785 Tc ⁵⁺ 0.74 Tc ⁷⁺ 0.70	Ru ³⁺ 0.82 Ru ⁴⁺ 0.760 Ru ⁵⁺ 0.705	Rh ³⁺ 0.805 Rh ⁴⁺ 0.74 Rh ⁵⁺ 0.69	Pd ²⁺ 0.78(4SQ), 1.00	Ag ⁺ 0.81(2), 1.14(4), 1.29	Cd ²⁺ 0.92(4), 1.09
La ³⁺ 1.172 1.300(8) 1.41(10)	Hf ⁴⁺ 0.85 0.97(8)	Ta ³⁺ 0.86 Ta ⁴⁺ 0.82 Ta ⁵⁺ 0.78	W ⁴⁺ 0.80 W ⁵⁺ 0.76 W ⁶⁺ 0.56(4) 0.74	Re ⁴⁺ 0.77 Re ⁵⁺ 0.72 Re ⁶⁺ 0.69 Re ⁷⁺ 0.52(4), 0.67	Os ⁴⁺ 0.770 Os ⁵⁺ 0.715 Os ⁶⁺ 0.685 Os ⁷⁺ 0.665 Os ⁸⁺ 0.53(4)	Ir ³⁺ 0.82 Ir ⁴⁺ 0.765 Ir ⁵⁺ 0.71	Pt ²⁺ 0.74(4SQ), 0.94 Pt ⁴⁺ 0.765	Au ⁺ 1.51 Au ³⁺ 0.82(4SQ), 0.99	Hg ⁺ 1.33 Hg ²⁺ 1.10(4) 1.16
Ac ³⁺ 1.26									

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。SQ：平面正方形構造，LS：低スピン状態，HS：高スピン状態
(第一、二遷移金属は低スピン状態)。

酸化数が小さくなる

2.5.1 原子半径



原子のまわりには電子雲があるので、この広がり原子の大きさを決める。

半径 r

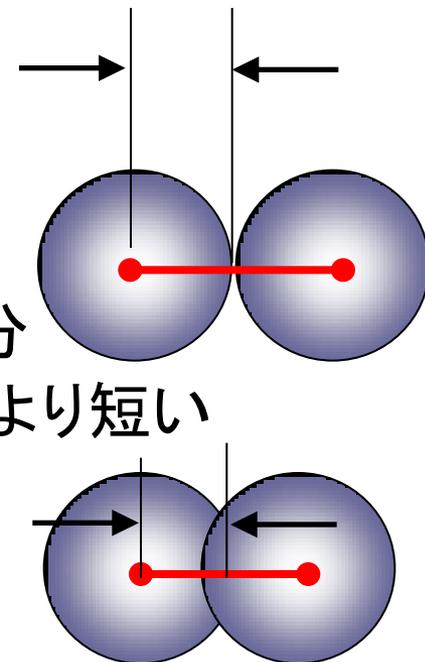
ファンデルワールス半径

原子間に結合がないときの最近接距離の半分

(原子間距離がファンデルワールス半径の和より短い場合、その原子間には結合がある)

共有結合半径

同じ原子が共有結合した分子の核間距離の半分



ファンデルワールス半径

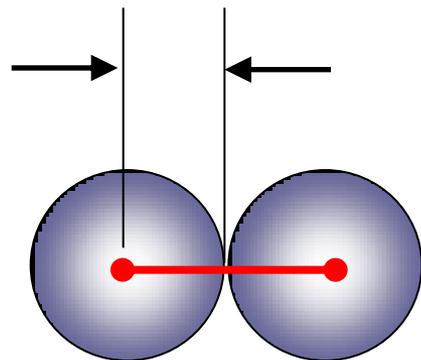
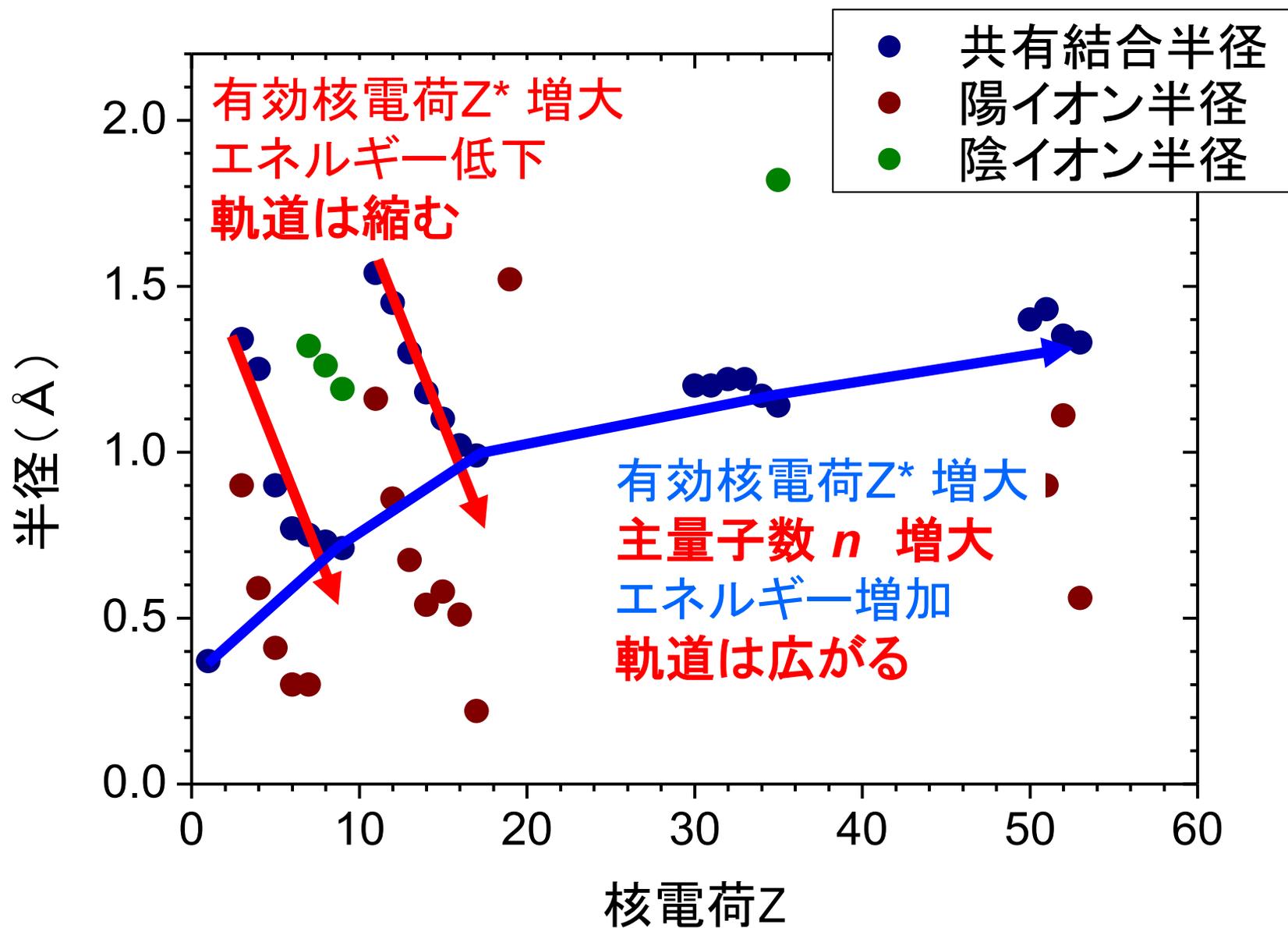


表2.5 ファンデルワールス半径(Å)

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

2.5.1 原子半径



1.3.2 軌道の動径分布と貫入

有効核電荷 Z^* 増大
エネルギー低下
軌道は縮む

有効核電荷 Z^* 増大
主量子数 n 増大
エネルギー増加
軌道は広がる

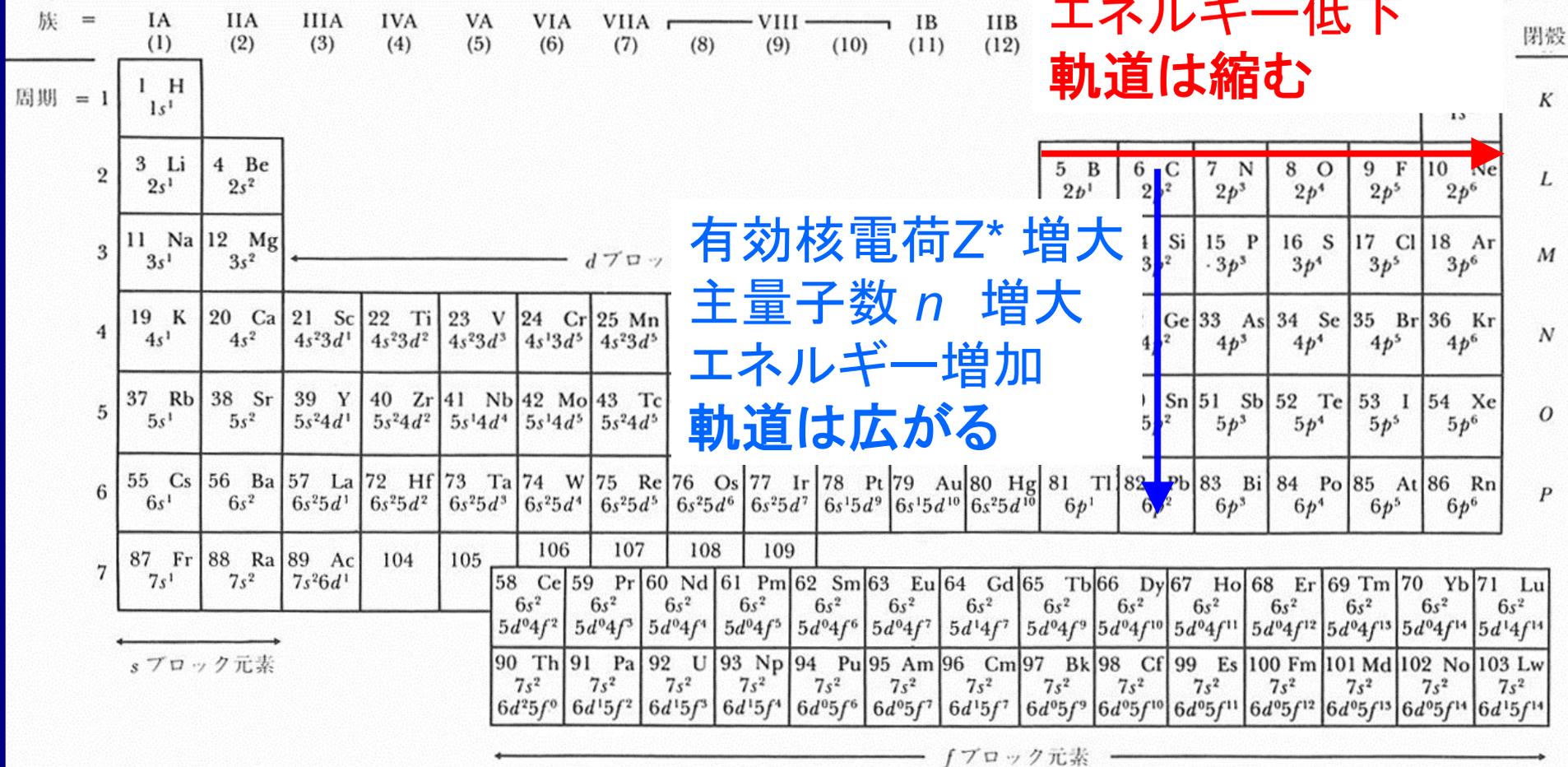
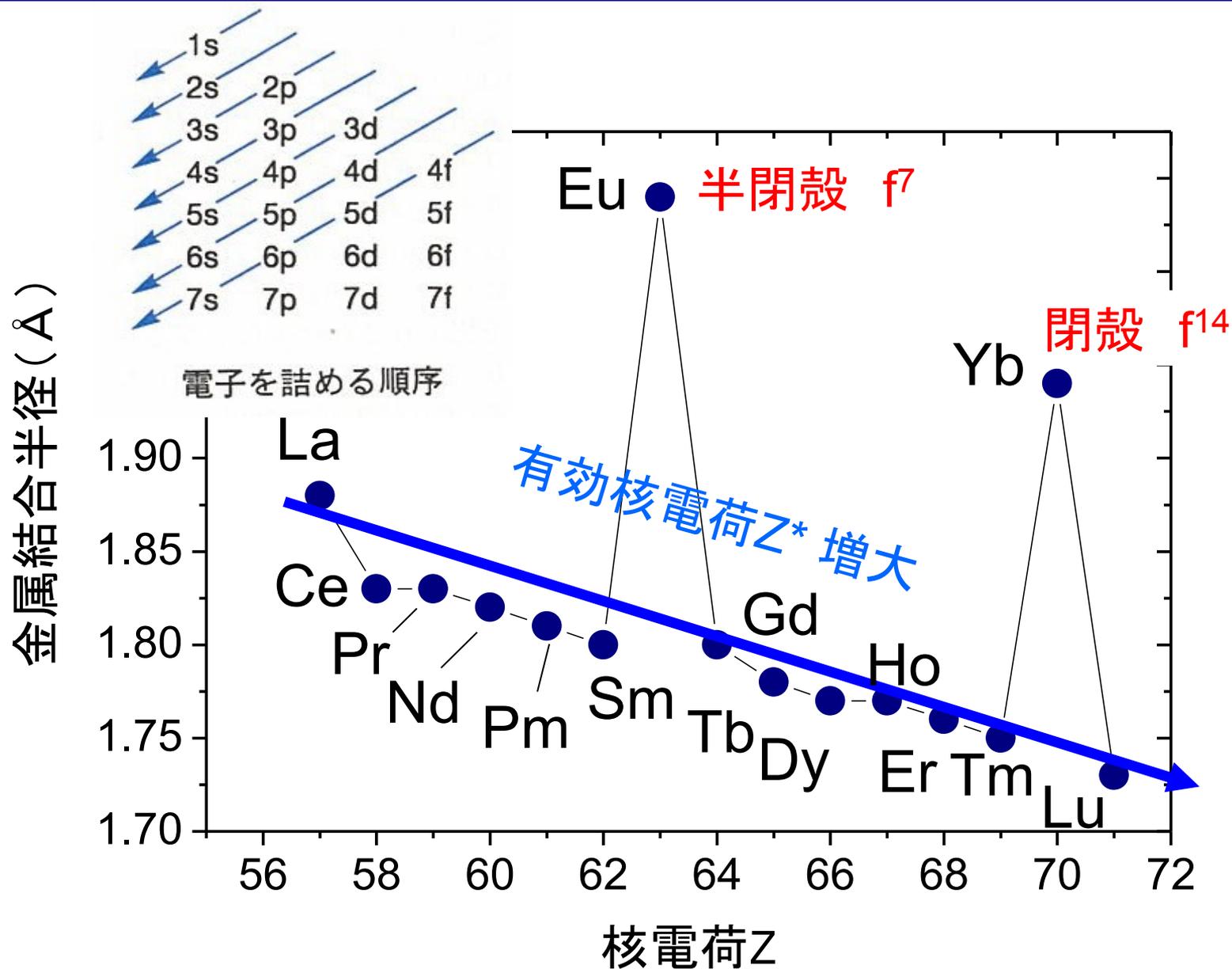


図 2-12 電子配置の周期変化。各元素に対して外殻電子すなわち識別電子で示してある

ランタノイド収縮

電子配置 [Xe] 4fⁿ 6s²



2.5.1 原子半徑

多重結合 < 單結合

N—N(共有結合長) 1.50 Å

HN=NH 1.25 Å

N≡N 1.10 Å

C—C(共有結合長) 1.54 Å

C=C 1.34 Å

C≡C 1.21 Å

2.5.2 イオン半径

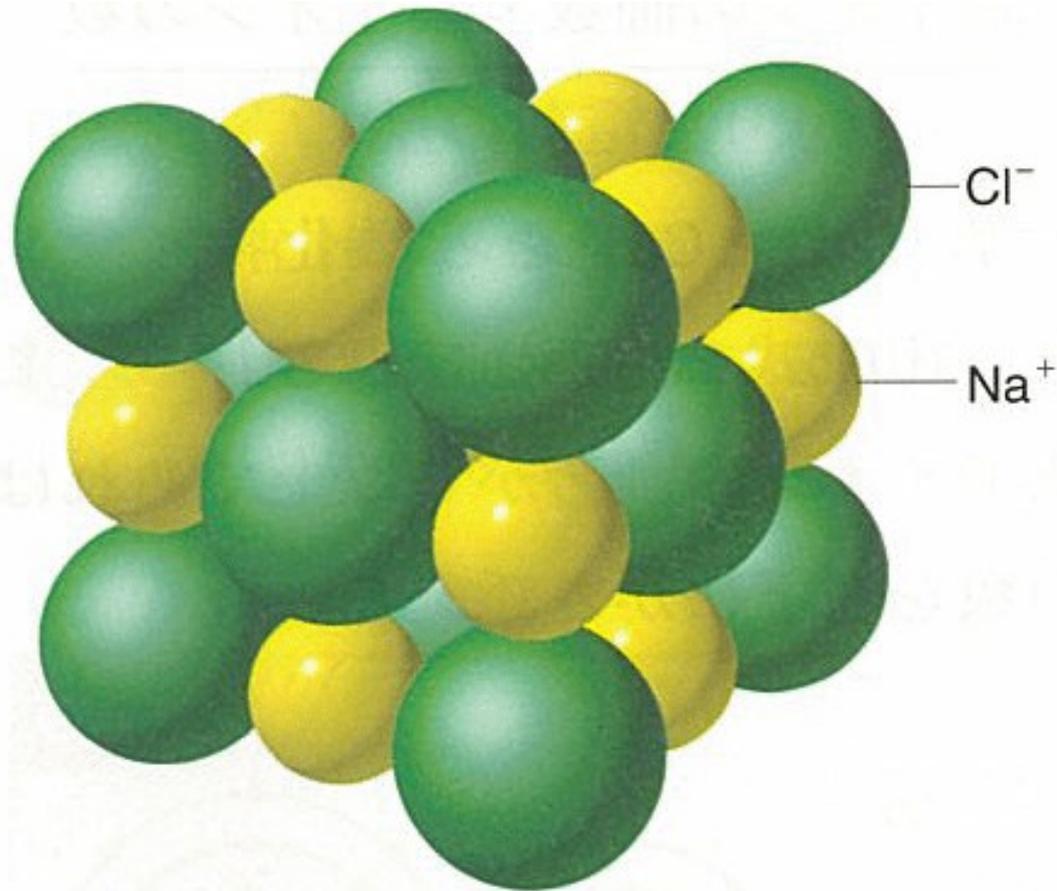
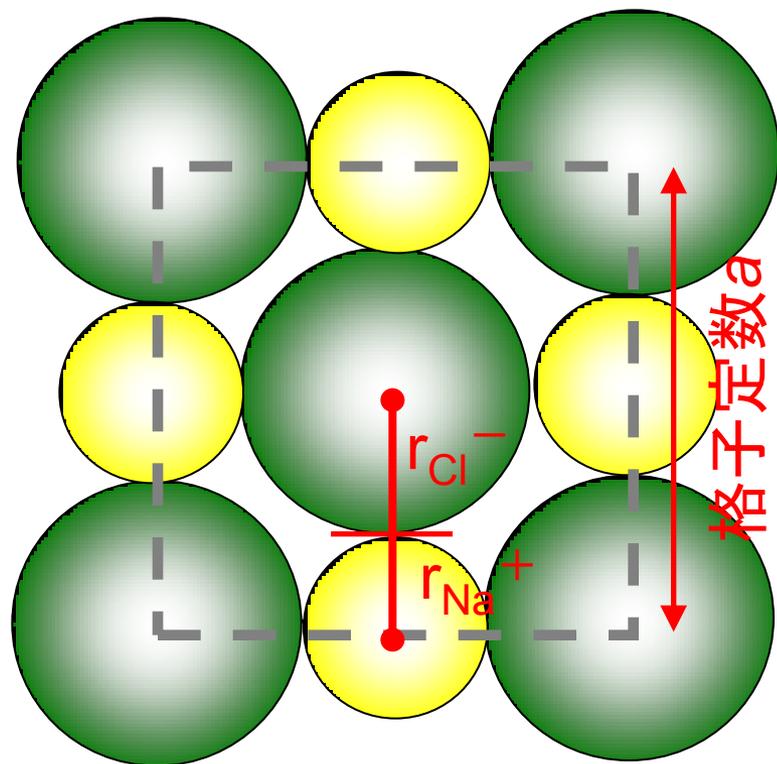


図24 塩化ナトリウムの結晶
イオン結晶では, 陽イオンと陰イオンが規則正しく配列している。

2.5.2 イオン半径

最近接イオン間距離 = 両イオン半径の和

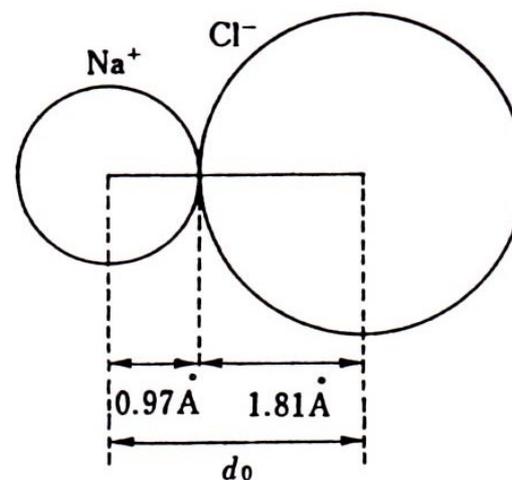


$$r_{\text{Na}^+} : 1.16 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Cl}^-} : 1.67 \text{ \AA}$$

$$a = (1.16 + 1.67) \times 2 = 5.66 \text{ \AA}$$

- 1) Na^+ と Cl^- のイオン半径と平衡距離 d_0



イオン半径 ……高等学校の化学Ⅰでは

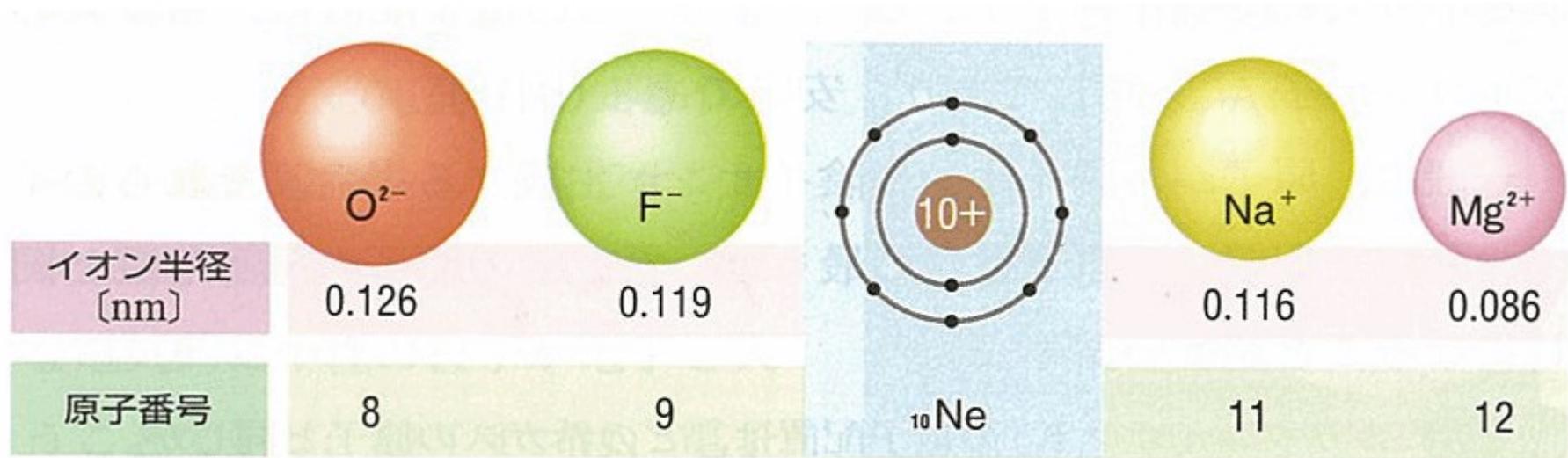


図19 同じ電子配置をもつイオンの大きさ

陰イオンは第2周期，陽イオンは第3周期の元素で比較している。

2.5.2 イオン半径 (Shannonの値)

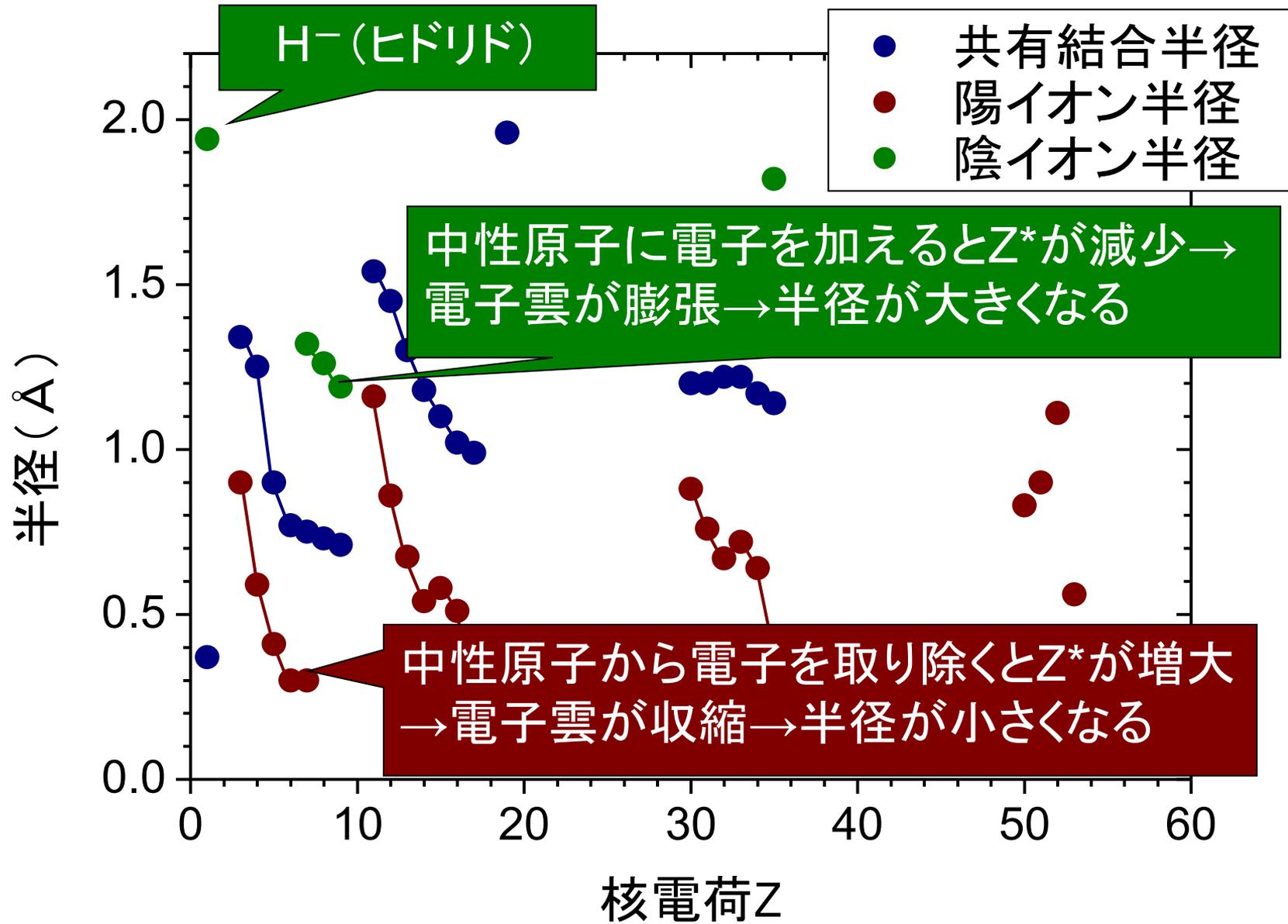
表2.7 典型元素のイオン半径(Å) 6配位のO²⁻を基準

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⁺ 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。

配位数↑ イオン半径↑

2.5.2 イオン半径 (Shannonの値)



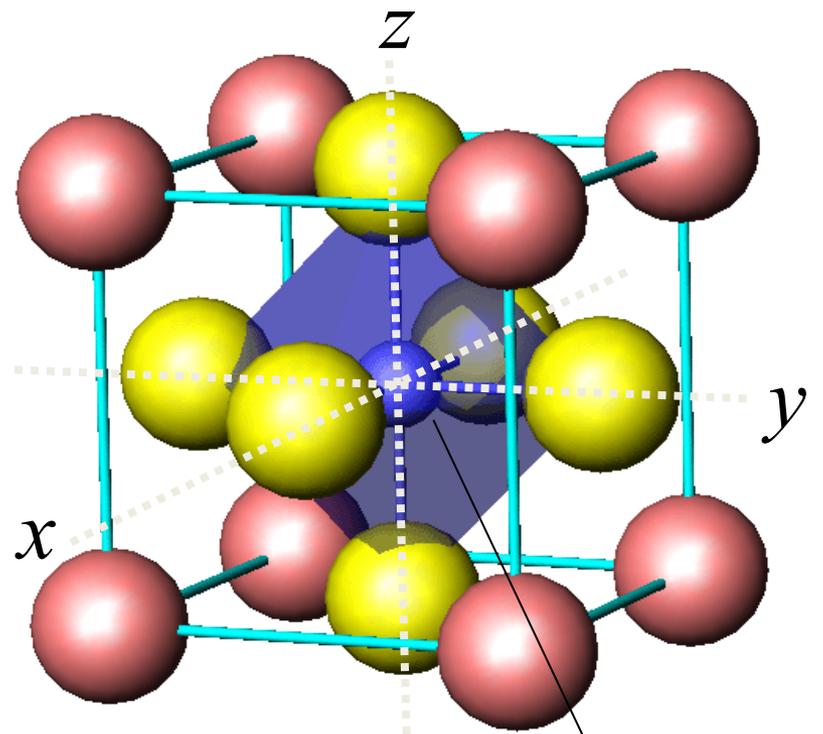
2.5.2 イオン半径

表 2.8 遷移金属のイオン半径(Å単位)

Sc ³⁺ 0.885 1.010(8)	Ti ²⁺ 1.00 Ti ³⁺ 0.810 Ti ⁴⁺ 0.745	V ²⁺ 0.93 V ³⁺ 0.780 V ⁴⁺ 0.72 V ⁵⁺ 0.68	Cr ²⁺ 0.87(LS), 0.94(HS) Cr ³⁺ 0.755	Mn ²⁺ 0.81(LS), 0.97(HS) Mn ³⁺ 0.72(LS), 0.785(HS)	Fe ²⁺ 0.77(4), 0.75(LS), 0.92(HS) Fe ³⁺ 0.69(LS), 0.785(HS)	Co ²⁺ 0.72(4HS), 0.79(LS), 0.885(HS) Co ³⁺ 0.685(LS), 0.75(HS)	Ni ²⁺ 0.69(4), 0.63(4SQ), 0.83 Ni ⁴⁺ 0.62(LS)	Cu ⁺ 0.74(4), 0.91 Cu ²⁺ 0.71(4), 0.71(4SQ), 0.87	Zn ²⁺ 0.74(4), 0.880
Y ³⁺ 1.040 1.159(8)	Zr ⁴⁺ 0.86 0.92(7) 0.98(8)	Nb ³⁺ 0.86 Nb ⁴⁺ 0.82 Nb ⁵⁺ 0.78	Mo ³⁺ 0.83 Mo ⁴⁺ 0.790 Mo ⁵⁺ 0.75 Mo ⁶⁺ 0.73	Tc ⁴⁺ 0.785 Tc ⁵⁺ 0.74 Tc ⁷⁺ 0.70	Ru ³⁺ 0.82 Ru ⁴⁺ 0.760 Ru ⁵⁺ 0.705	Rh ³⁺ 0.805 Rh ⁴⁺ 0.74 Rh ⁵⁺ 0.69	Pd ²⁺ 0.78(4SQ), 1.00	Ag ⁺ 0.81(2), 1.14(4), 1.29	Cd ²⁺ 0.92(4), 1.09
La ³⁺ 1.172 1.300(8) 1.41(10)	Hf ⁴⁺ 0.85 0.97(8)	Ta ³⁺ 0.86 Ta ⁴⁺ 0.82 Ta ⁵⁺ 0.78	W ⁴⁺ 0.80 W ⁵⁺ 0.76 W ⁶⁺ 0.56(4) 0.74	Re ⁴⁺ 0.77 Re ⁵⁺ 0.72 Re ⁶⁺ 0.69 Re ⁷⁺ 0.52(4), 0.67	Os ⁴⁺ 0.770 Os ⁵⁺ 0.715 Os ⁶⁺ 0.685 Os ⁷⁺ 0.665 Os ⁸⁺ 0.53(4)	Ir ³⁺ 0.82 Ir ⁴⁺ 0.765 Ir ⁵⁺ 0.71	Pt ²⁺ 0.74(4SQ), 0.94 Pt ⁴⁺ 0.765	Au ⁺ 1.51 Au ³⁺ 0.82(4SQ), 0.99	Hg ⁺ 1.33 Hg ²⁺ 1.10(4) 1.16
Ac ³⁺ 1.26									

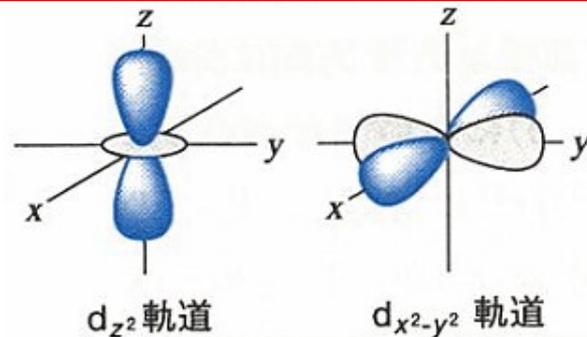
カッコ内の数値は配位数を示す。カッコがついていない場合は6配位。SQ：平面正方形構造，LS：低スピン状態，HS：高スピン状態(第二，三遷移金属は低スピン状態)。

高スピン状態および低スピン状態と結晶場安定化

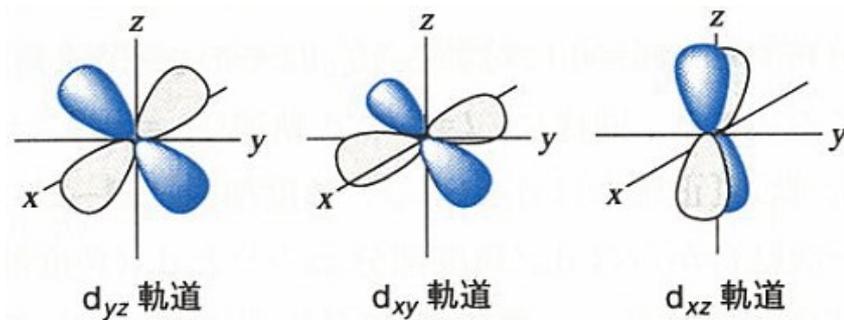


遷移金属イオン

e_g : 配位子方向と分布が同じ



t_{2g} : 配位子方向と分布が違う



高スピン状態および低スピン状態と結晶場安定化

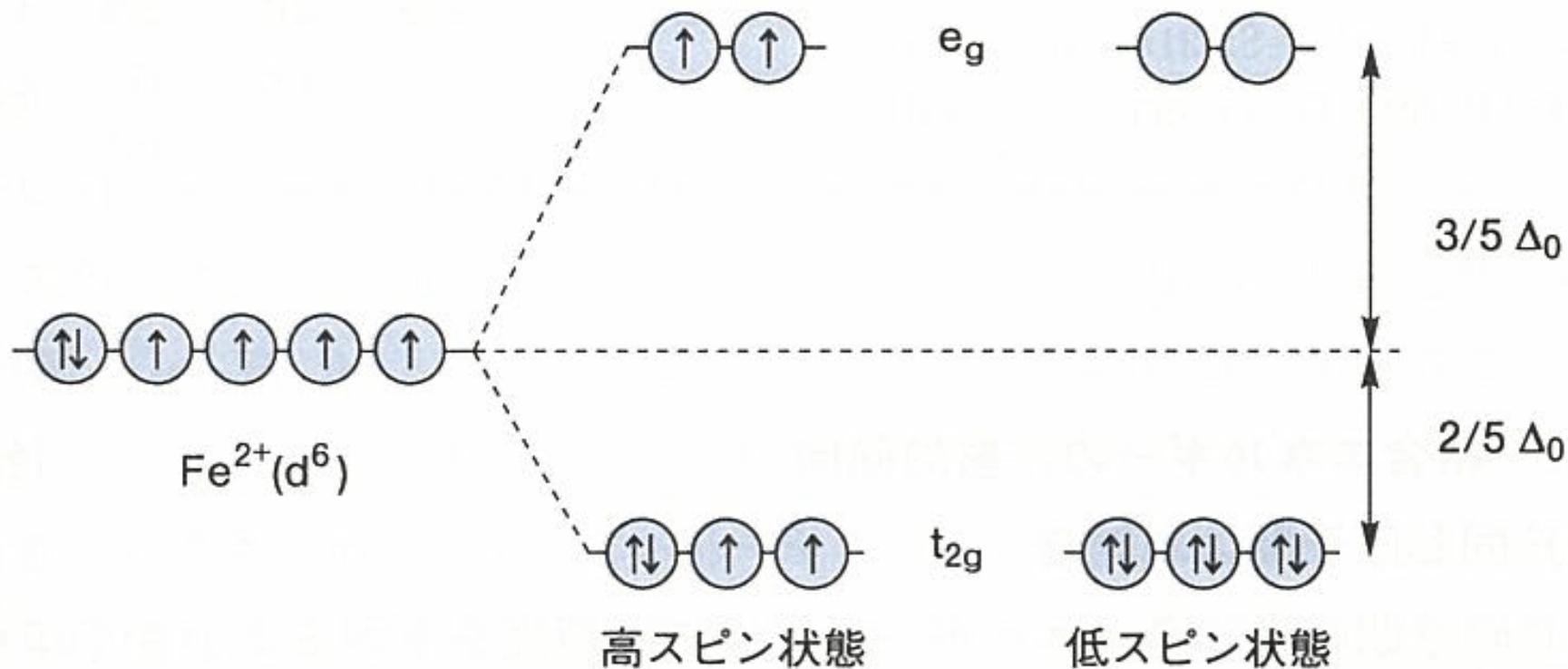


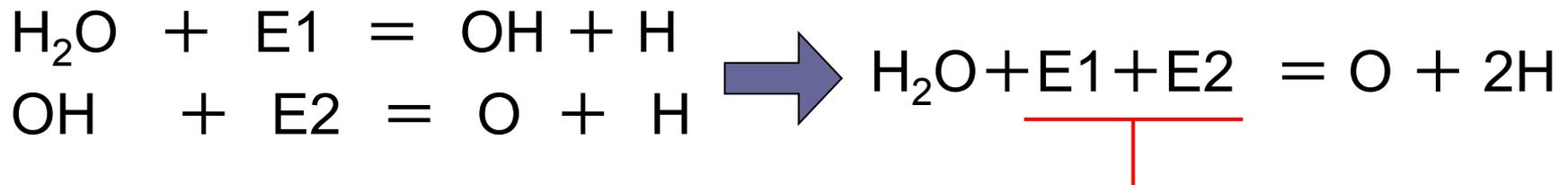
図2.11 八面体場での d 軌道の分裂と結晶場の安定化

2.6 結合エネルギー



結合エネルギーが大きい \rightarrow 結合が強い

H-Oの結合エネルギー



この平均値が結合エネルギー

2.6 結合エネルギー

表2.9 原子間の単結合エネルギー(kJ/mol)

	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.

表 4-2 種々の共有結合の結合エネルギーと結合距離

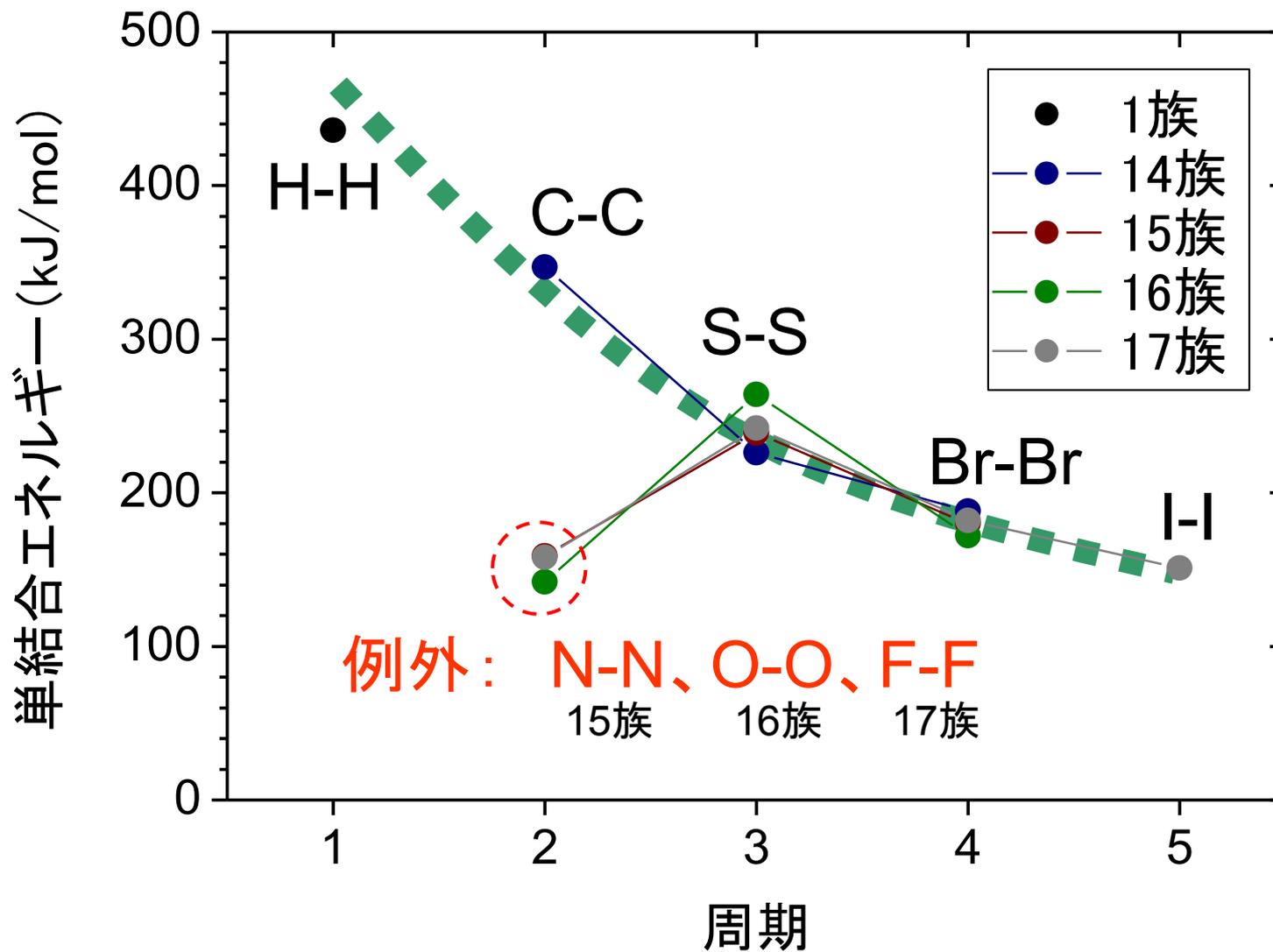
結合の種類	結合エネルギー / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	結合距離 / \AA
H—H	435	0.75
H—O (H_2O)	460	0.96
H—C (C_nH_{2n})	410	1.09
H—N (NH_3)	385	1.01
H—F	565	0.92
H—I	297	1.62

C—C	343	1.54
N—N	159	1.47
F—F	150	1.42
I—I	146	2.66

N = N	418	1.23
N \equiv N	932	1.10

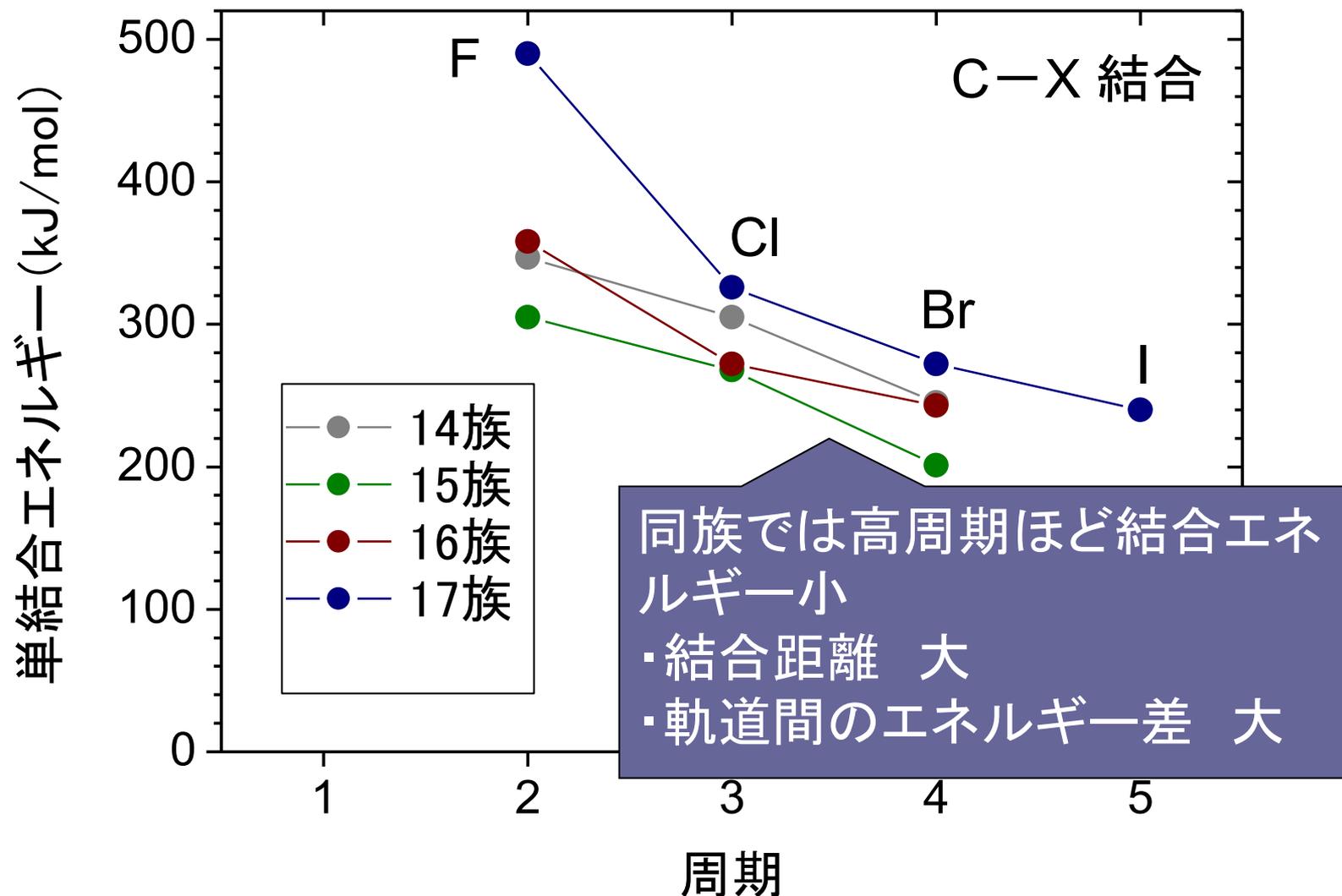
2.6.1 結合エネルギーの一般的傾向

(a) 同じ原子間の単結合



2.6.1 結合エネルギーの一般的傾向

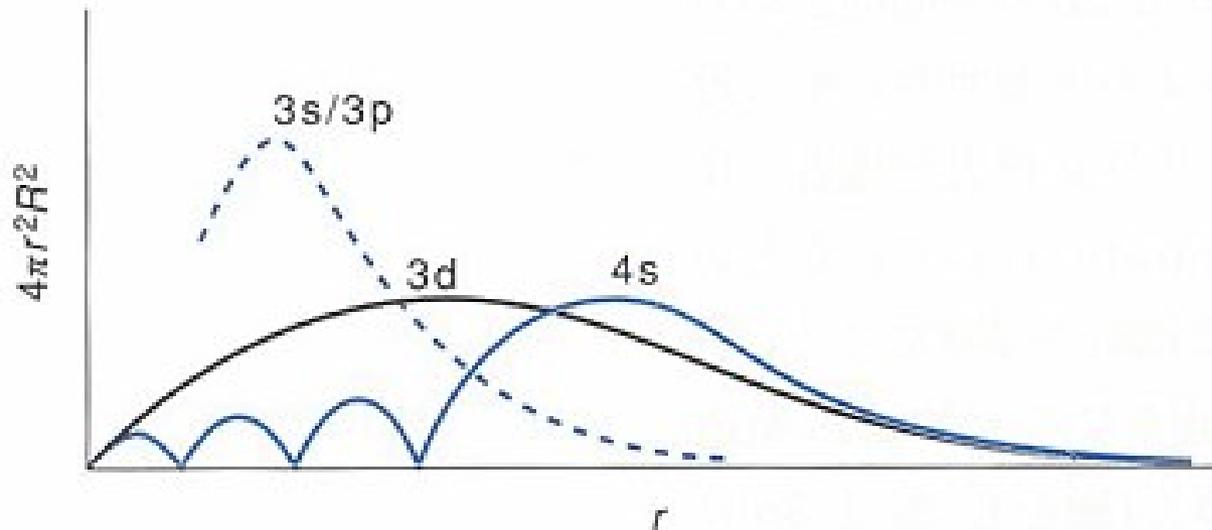
(b) 異原子A-B間の単結合



2.6.1 結合エネルギーの一般的傾向

(c) 遷移金属の結合

nd 軌道は ns 、 np 軌道に比べ分布の極大が外側にある



3d、4d、5dになるほど軌道の重なりがよくなる
→結合が強くなる

宿題(2) 提出:次回講義日(厳守)

以下のことについて、①傾向、②理由、③例外を調べてまとめよ

- ・イオン化エネルギー
- ・電子親和力
- ・電気陰性度
- ・酸化数
- ・原子半径
- ・イオン半径