

## サイエンスネット

物(化)生(地)...

数研出版株式会社

SCIENCE NET

Contents

- ▶ 特集 1 / 卜部吉庸 …2 ▶ 特集 3 / 桑原博俊 …10  
▶ 特集 2 / 一戸猛志 …6 ▶ コラム / 岡田 誠 …14



## 方解石の結晶

上宮太子高等学校 卜部 吉庸

炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  の常温・常圧下で安定な結晶形が方解石(三方晶系, 密度  $2.7\text{g/cm}^3$ , モース硬度 3)であり, 高圧条件下で安定な結晶形がアラレ石(斜方晶系, 密度  $2.9\text{g/cm}^3$ , モース硬度 4)である。

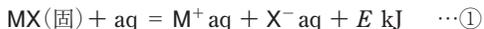
方解石の結晶は,  $\text{NaCl}$  結晶の  $\text{Na}^+$  を  $\text{Ca}^{2+}$  で,  $\text{Cl}^-$  を  $\text{CO}_3^{2-}$  で置き換えた構造と考えられるが,  $\text{CO}_3^{2-}$  が正三角形の平面構造のため,  $\text{NaCl}$  の単位格子が対角線方向に押しつぶされた菱面体格子をとる。方解石はへき開を起こしやすいが, その方向はこの対角線方向にほぼ一致する。これは, 方解石は  $\text{Ca}^{2+}$  の並ぶ層と  $\text{CO}_3^{2-}$  の並ぶ層が対角線方向に交互に積み重なっており, 通常は  $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{CO}_3^{2-}$  の  $\text{O}^{\delta-}$  と近い位置にあり, 大きな引力が働いているが, この方向に強い外力が加わると,  $\text{Ca}^{2+}$  の層と  $\text{CO}_3^{2-}$  の層の配列がずれ,  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{CO}_3^{2-}$  の  $\text{C}^{\delta+}$  と近い位置に移動し, 大きな反発力が働き, この方向に結晶が割れてしまうからである。

## 2 族元素の硫酸塩と炭酸塩の水への溶解性

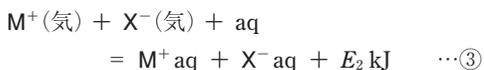
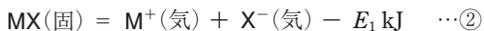
上宮太子高等学校 講師 卜部 吉庸

### 1. アルカリ金属の塩類の水への溶解性

アルカリ金属の塩類  $\text{MX}$  が水に溶解し、各水合イオンとなる熱化学方程式は①式で表される。



①式を、イオン結晶が各イオン(気体)に解離する過程②と、各イオン(気体)が水合して水合イオンになる過程③に分けて考えると、



なお、②式の  $E_1$  はイオン結晶の格子エネルギー(吸熱)を表し、③式の  $E_2$  は各イオンの水合エネルギー(発熱)の和を表す。

②+③より、①式の反応熱は  $E = (E_2 - E_1)\text{kJ}$  なので、①式のエンタルピー変化  $\Delta H$  は、反応熱  $E$  を逆符号にした  $(E_1 - E_2)\text{kJ}$  である。

(格子エネルギー)  $E_1 >$  (水合エネルギーの和)  $E_2$  のときは、 $\Delta H > 0$  となり、生成物の方がエネルギー的に不安定になるので、塩類  $\text{MX}$  の水への溶解は進みにくく、その溶解度は小さくなる傾向がある。

一方、 $E_1 < E_2$  のときは、 $\Delta H < 0$  となり、生成物の方がエネルギー的に安定になるので、塩類  $\text{MX}$  の水への溶解は進みやすく、その溶解度は大きくなる傾向がある。

表1 水への溶解過程におけるエンタルピー変化

化合物	格子エネルギー $E_1$ [kJ/mol]	水合エネルギーの和 $E_2$ [kJ/mol]	エンタルピー変化 $(E_1 - E_2)$ [kJ/mol]
NaF	930	929	+ 1
NaCl	788	784	+ 4
NaBr	752	753	- 1
NaI	704	713	- 9

表2 水への溶解過程におけるエントロピー変化

化合物	格子エントロピー [kJ/mol]	水合エントロピーの和 [kJ/mol]	エントロピー変化 [kJ/mol]
NaF	+ 72	- 74	- 2
NaCl	+ 68	- 55	+ 13
NaBr	+ 68	- 50	+ 18
NaI	+ 68	- 45	+ 23

### 2. 塩類の水への溶解過程のエンタルピー変化とエントロピー変化

いま、ハロゲン化ナトリウム  $\text{NaX}$  の水への溶解過程におけるエンタルピー変化  $\Delta H(25^\circ\text{C})$  を求めると、表1のようになる<sup>1)</sup>。

表1より、 $\text{NaX}$  の格子エネルギーと  $\text{Na}^+$  と  $\text{X}^-$  の水合エネルギーの和は、ほぼ釣りあっている。すなわち、半径の小さなイオンどうしてもは格子エネルギーと水合エネルギーはともに大きく、半径の大きなイオンどうしてもは格子エネルギーと水合エネルギーはともに小さく、 $\text{NaF} \sim \text{NaI}$  の水への溶解過程のエンタルピー変化  $\Delta H$  を比較してみたが、大差はみられなかった。

塩類  $\text{MX}$  の水への溶解では、エンタルピー変化  $\Delta H$  だけでなく、そのエントロピー変化  $T\Delta S(25^\circ\text{C})$  も考慮する必要がある<sup>1)</sup>。格子エントロピーは、イオン結晶をばらばらにして構成イオンに解離するときのエントロピー変化を表し、その符号は常に+である。一方、水合エントロピーは、ばらばらの構成イオンが水合するときのエントロピー変化を表し、その符号は常に-である(表2)。

したがって、塩類  $\text{MX}$  の水への溶解が自発的に進行するかどうかは、エンタルピー変化  $\Delta H$  とエントロピー変化  $T\Delta S$  の両方を考慮した、ギブズの自由エネルギー変化  $\Delta G(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$  の符号と、その値の大きさを比べればよい<sup>1)</sup>。すなわち、

表3 水への溶解過程における自由エネルギー変化(25°C)

化合物	エンタルピー変化 $\Delta H$ [kJ/mol]	エントロピー変化 $T\Delta S$ [kJ/mol]	自由エネルギー変化 $\Delta G$ [kJ/mol]
NaF	+ 1	- 2	+ 3
NaCl	+ 4	+ 13	- 9
NaBr	- 1	+ 18	- 19
NaI	- 9	+ 23	- 32

表4 自由エネルギー変化と水への溶解度(25°C)

化合物	自由エネルギー変化 $\Delta G$ [kJ/mol]	溶解度 [mol/L]
NaF	+ 3	0.99
NaCl	- 9	6.2
NaBr	- 19	9.2
NaI	- 32	12.3

$\Delta G < 0$ …自発的に進行する
$\Delta G = 0$ …平衡状態となる
$\Delta G > 0$ …自発的に進行しない

と判断される(表3)。

表3より、 $\Delta G > 0$ のNaFの水への溶解が起こりにくい。また、NaCl, NaBr, NaIの順に $\Delta G$ の負の値が大きくなるので、水への溶解度が大きくなると予想される。なお、表4の自由エネルギー変化 $\Delta G$ による考察と実際のNaXの水への溶解度(25℃)と比較すると、驚くほど一致している<sup>1)</sup>。

### 3. 塩類MXの水への溶解度とイオン半径の関係

アルカリ金属の塩類MXの水への溶解度と構成イオンの半径との関係をグラフに表すと、図1のような正または負の傾きをもつ曲線が得られる。このグラフから、半径の小さなイオンどうし、大きなイオンどうしの塩類MXは、水への溶解度が比較的小さい。一方、半径の小さなイオンと大きなイオンからなる塩類MXは、水への溶解度が比較的大きいことがわかる。

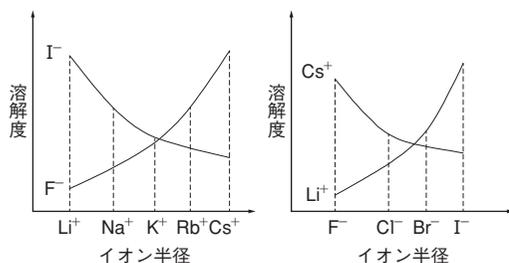


図1 塩類のイオン半径と水への溶解度の関係

塩類MXの水への溶解度は、本来は自由エネルギー変化 $\Delta G$ で判断すべきであるが、高校段階では議論を簡単に進めるために、エントロピー変化 $T\Delta S$ を無視し、エンタルピー変化 $\Delta H$ 、つまり、格子エネルギー $E_1$ とイオンの水和エネルギーの和 $E_2$ との大小関係だけから、イオン半径の差が大きなイオン結晶が水に溶けやすい理由を考えてみた。

### 4. イオン半径の差が大きなイオン結晶が水に溶けやすい理由

陽イオン $M^+$ (価数 $x$ , 半径 $r_+$ )、陰イオン $X^-$ (価数 $x$ , 半径 $r_-$ )とすると、イオン結晶MXの格子エネルギー $E_1$ は、近似的にイオンの価数の積に比例し、

イオン半径の和に反比例するので、④式で表される。

イオンの水和エネルギーは、近似的にイオンの価数の2乗に比例し、イオン半径に反比例するので、その和 $E_2$ は⑤式で表される<sup>2)</sup>。

$$E_1 = A \times \frac{x^2}{r_+ + r_-} \quad (A \text{ は正の定数}) \quad \dots \text{④}$$

$$E_2 = B \times \left( \frac{x^2}{r_+} + \frac{x^2}{r_-} \right) \quad (B \text{ は正の定数}) \quad \dots \text{⑤}$$

陽イオンの半径 $r_+$ と陰イオンの半径 $r_-$ の和を0.30nm(一定)とし、陽イオンと陰イオンの半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ の異なる3種類のイオン結晶を仮定し、 $E_1$ と $E_2$ の値がどう変化するかを計算で調べてみた。

(i)  $r_+ = 0.15\text{nm}$ ,  $r_- = 0.15\text{nm}$  のとき、

$$E_1 = A \times \frac{x^2}{0.30}$$

$$E_2 = B \times \left( \frac{x^2}{0.15} + \frac{x^2}{0.15} \right) = B \times \frac{2x^2}{0.15} \\ \doteq 13.3Bx^2$$

(ii)  $r_+ = 0.10\text{nm}$ ,  $r_- = 0.20\text{nm}$  のとき、

$$E_1 = A \times \frac{x^2}{0.30}$$

$$E_2 = B \times \left( \frac{x^2}{0.10} + \frac{x^2}{0.20} \right) = B \times \frac{3x^2}{0.20} \\ \doteq 14.9Bx^2$$

(iii)  $r_+ = 0.05\text{nm}$ ,  $r_- = 0.25\text{nm}$  のとき、

$$E_1 = A \times \frac{x^2}{0.30}$$

$$E_2 = B \times \left( \frac{x^2}{0.05} + \frac{x^2}{0.25} \right) = B \times \frac{6x^2}{0.25} \\ \doteq 23.8Bx^2$$

よって、イオン半径の差が大きくなると、イオン結晶MXの格子エネルギー $E_1$ は変わらない\*が、水和エネルギーの和 $E_2$ は大きくなるので、イオン結晶MXの水への溶解度も大きくなる。逆に、イオン半径の差が小さくなると、格子エネルギー $E_1$ に比べて水和エネルギーの和 $E_2$ が小さくなるので、イオン結晶MXの水への溶解度も小さくなる。

\* 厳密には、イオン結晶の種類によって格子エネルギーの大きさは変化する。イオン結晶中のイオン間の静電エネルギー $U$ は次式で表される。式中の $e$ は陽・陰イオンの各電荷、 $\pi$ は円周率、 $\epsilon$ は媒質の誘電率、 $r$ は陽・陰イオン間の距離であり、( )内の無限級数(第1項は最近接の異種イオン間に働く引力、第2項は第二近接の同種イオン間に働く斥力、以下同様。)の和は、イオン結晶に働く静電的引力と斥力をすべて足しあわせた定数で、マードリング定数 $M$ とよばれる。マードリング定数 $M$ の値は結晶構造の種類ごとに異なる。

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \left( -\frac{6}{1} + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{\sqrt{4}} \dots \right)$$

マーデルング定数  $M$  は、MX 型のイオン結晶 ( $M:X = 1:1$ ) では次のようになる。

(i)  $r_+ = 0.15\text{nm}$ ,  $r_- = 0.15\text{nm}$  のとき,

$$\frac{r_+}{r_-} = 1 \text{ より CsCl 型となり, } M = 1.7627$$

(ii)  $r_+ = 0.10\text{nm}$ ,  $r_- = 0.20\text{nm}$  のとき,

$$\frac{r_+}{r_-} = 0.5 \text{ より NaCl 型となり, } M = 1.7476$$

(iii)  $r_+ = 0.05\text{nm}$ ,  $r_- = 0.25\text{nm}$  のとき,

$$\frac{r_+}{r_-} = 0.2 \text{ より ZnS 型となり, } M = 1.6381$$

このように、イオン結晶 MX のイオン半径の差が大きくなると、その格子エネルギーは少しずつ小さくなる。

## 5. 2 族の硫酸塩 $\text{BeSO}_4$ , $\text{MgSO}_4$ が水に溶けやすい理由

硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の半径を  $0.244\text{nm}$  とする<sup>1)</sup>と、ヨウ化物イオン  $\text{I}^-$  (半径  $0.206\text{nm}$ ) よりも大きく、かなり大型の陰イオンである。小型の陽イオンである  $\text{Be}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  とイオン結晶をつくった場合、イオン半径の差が大きいので、格子エネルギー  $E_1$  よりも水和エネルギーの和  $E_2$  の方が大きくなり、水に溶けやすくなる。一方、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  の順にイオン半径が大きくなると、 $\text{SO}_4^{2-}$  とのイオン半径の差が小さくなるので、水和エネルギーの和  $E_2$  よりも格子エネルギー  $E_1$  の方が大きくなり、水に溶けにくくなると考えられる。表 5 のように、2 族の陽イオンと  $\text{SO}_4^{2-}$  との半径比  $\frac{r_+}{r_-}$  が約 0.5 を超えると、その硫酸塩が水に難溶になる傾向がみられる。

## 6. 2 族の炭酸塩 $\text{MCO}_3$ が水に溶けにくい理由

炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  の半径を  $0.164\text{nm}$  とする<sup>1)</sup>と、塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  (半径  $0.167\text{nm}$ ) とほぼ同じ大きさで、中型の陰イオンである。小型の 2 族の陽イオンである  $\text{Be}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  とイオン結晶をつくった場合、イオン半径の差が大きく、格子エネルギー  $E_1$  より

も水和エネルギーの和  $E_2$  の方が大きくなり、水に可溶になると予想される。しかし、2 族の陽イオンと  $\text{CO}_3^{2-}$  との半径比  $\frac{r_+}{r_-}$  を求めると表 6 のようになり、その値に関わらず、2 族の炭酸塩がみな水に難溶になるのはなぜだろうか。

硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の半径  $0.244\text{nm}$  を 100% とすると、炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  の半径  $0.164\text{nm}$  は 67% 程度の大きさである。また、これらのイオン半径は、実は、イオンが自由回転しているときの半径、つまり各イオンが球形であるとみなした半径を示していることに留意したい。

すなわち、 $\text{SO}_4^{2-}$  は正四面体形の陰イオンであり、ほぼ球形に近い状態にあり、結晶中では、金属陽イオンと  $\text{SO}_4^{2-}$  とはその半径和で示される距離を保って存在していると考えられる。一方、 $\text{CO}_3^{2-}$  は正三角形の陰イオンであり、結晶中では、陽イオンと平面構造の  $\text{CO}_3^{2-}$  とはその半径和で予想される距離よりもさらに近距離で存在している可能性が高い。したがって、結晶中での  $\text{CO}_3^{2-}$  のイオン半径は文献値よりも短くなっていることが予想される。

例えば、自然界に産出する方解石  $\text{CaCO}_3$  の結晶は、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  が NaCl 型の単位格子の配列をしている ( $\text{Na}^+$  の位置に  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  の位置に  $\text{CO}_3^{2-}$  が占める)。しかし、平面構造をした  $\text{CO}_3^{2-}$  は  $\text{Ca}^{2+}$  との充填率を高めるために、その単位格子を対角線方向に押しつぶしたような三方晶系の菱面体格子をと

表 6 2 族の陽イオンのイオン半径と炭酸塩の水への溶解度 ( $\text{CO}_3^{2-}$  の半径:  $0.164\text{nm}$  とした場合)

2 族の陽イオン	イオン半径 (nm) <sup>3)</sup>	$\text{CO}_3^{2-}$ とのイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$	炭酸塩の溶解度 (25℃) [mol/L] <sup>4)</sup>
$\text{Be}^{2+}$	0.059	0.36	$5.2 \times 10^{-2}$
$\text{Mg}^{2+}$	0.086	0.52	$7.6 \times 10^{-5}$
$\text{Ca}^{2+}$	0.114	0.70	$5.2 \times 10^{-5}$
$\text{Sr}^{2+}$	0.132	0.80	$5.6 \times 10^{-7}$
$\text{Ba}^{2+}$	0.149	0.91	$1.1 \times 10^{-5}$

表 7 2 族の陽イオンのイオン半径と炭酸塩の水への溶解度 ( $\text{CO}_3^{2-}$  の半径:  $0.136\text{nm}$  とする)

2 族の陽イオン	イオン半径 (nm) <sup>3)</sup>	$\text{CO}_3^{2-}$ とのイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$	炭酸塩の溶解度 (25℃) [mol/L] <sup>4)</sup>
$\text{Be}^{2+}$	0.059	0.43	$5.2 \times 10^{-2}$
$\text{Mg}^{2+}$	0.086	0.63	$7.6 \times 10^{-5}$
$\text{Ca}^{2+}$	0.114	0.84	$5.2 \times 10^{-5}$
$\text{Sr}^{2+}$	0.132	0.97	$5.6 \times 10^{-7}$
$\text{Ba}^{2+}$	0.149	1.10	$1.1 \times 10^{-5}$

表 5 2 族の陽イオンのイオン半径と硫酸塩の水への溶解度

2 族の陽イオン	イオン半径 (nm) <sup>3)</sup>	$\text{SO}_4^{2-}$ とのイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$	硫酸塩の溶解度 (25℃) [mol/L] <sup>4)</sup>
$\text{Be}^{2+}$	0.059	0.24	4.0
$\text{Mg}^{2+}$	0.086	0.35	3.0
$\text{Ca}^{2+}$	0.114	0.47	$1.5 \times 10^{-2}$
$\text{Sr}^{2+}$	0.132	0.54	$6.0 \times 10^{-2}$
$\text{Ba}^{2+}$	0.149	0.61	$9.6 \times 10^{-6}$

る<sup>5)</sup>。したがって、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{CO}_3^{2-}$ 間の最短距離はこれらのイオン半径和よりも短く、炭酸塩は硫酸塩よりもイオン半径から予想される以上に大きな格子エネルギーをもつことになる。

球形であるとした $\text{CO}_3^{2-}$ の半径が0.164nmなので、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{CO}_3^{2-}$ 間の距離は、 $0.164 + 0.114 = 0.278\text{nm}$ となる。一方、方解石のCa-O間の距離は0.236nm、 $\text{Ca}^{2+}$ のイオン半径は0.100nmと求められている<sup>6)</sup>ので、実際の $\text{CO}_3^{2-}$ の半径は $0.236 - 0.100 = 0.136\text{nm}$ (文献値の約83%)となる。この値を用いると、2族の陽イオンと $\text{CO}_3^{2-}$ との半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ は表7のようになる。このうち、 $\text{BaCO}_3$ だけがイオン半径比が0.5未満であるにも関わらず、水に溶けにくいのはなぜだろうか。これには $\text{Be}^{2+}$ が高電荷で小型の陽イオンであることが影響している。

## 7. ファヤンスの規則について

共有結合とイオン結合はまったく別々の化学結合ではない。共有結合にイオン結合性を含む場合もあれば、イオン結合に共有結合性を含む場合もある。すなわち、イオン結合に重点をおくとき、陽イオンが陰イオンから電子を引き寄せ、その電子雲に変形や重なりがみられる状態を、「イオン結合に共有結合性がある。」または、「イオン結合が分極している」ともいう。

炭酸ベリリウム $\text{BeCO}_3$ の水への溶解度が予想よりもかなり小さい理由を考えるには、 $\text{Be}^{2+}$ と $\text{CO}_3^{2-}$ のイオン結合に共有結合性の含まれる割合を考える必要がある。

それには、次のファヤンス(Fajans)の規則を利用すればよい。

- (1) 高電荷でイオン半径が小さい陽イオンほど、陰イオンの電子雲を変形させる力(分極能)が大きくなる。
- (2) 高電荷でイオン半径が大きい陰イオンほど、その電子雲が変形させられる割合(分極率)が大きくなる。
- (3) d軌道が閉殻の陽イオン(例えば $\text{Ag}^+$ )は、s、p軌道が貴ガス型の陽イオン(例えば $\text{Na}^+$ )に比べて、分極能が大きくなる\*。

\* d軌道はs、p軌道よりも原子核の正電荷を遮蔽する効果が小さいので、d軌道が閉殻の陽イオンはs、p軌道が貴ガス型の陽イオンよりも有効核電荷が大きくなり、陰イオンから電子を引き寄せやすくなるからである。したがって、次の塩化物のイオン結合に含まれる共有結合性の割合は $\text{NaCl} < \text{AgCl}$ となり、水に対する溶解度は $\text{NaCl}(5.3\text{mol/L}) > \text{AgCl}(1.4 \times 10^{-5}\text{mol/L})$ となることが理解できる。

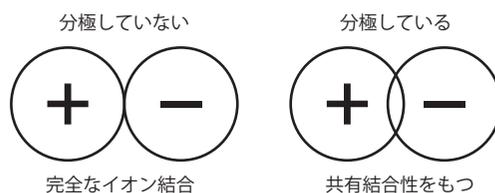


図2 イオン結合の分極と共有結合性

したがって、分極能の大きな陽イオンと分極率の大きな陰イオンからなるイオン結合ほど、その共有結合性は大きくなる。一般に、あるイオン結合に含まれる共有結合性の割合が大きくなると、そのイオン結晶に次のような性質が表れる。

- (i) その結晶の融点は低くなる。
- (ii) その結晶の水に対する溶解度は減少する。

これは、イオン結晶の性質(融点は高く、水に溶けやすい)に、分子結晶の性質(融点は低く、水に溶けにくい)が加わるためと考えればよい。

2族の陽イオンのうち、半径が最も小さいベリリウムイオン $\text{Be}^{2+}$ (半径:0.059nm)の分極能はかなり大きいので、炭酸ベリリウム $\text{BeCO}_3$ の共有結合性は2族の炭酸塩の中では最大と考えられ、水に対する溶解度も最小になることが理解できる。

### 参考文献

- 1) G. Rayner-Canham, T. Overton (2009), 西原 寛ら 訳 『レイナーキャナム無機化学』 p.160-161, 東京化学同人
- 2) 筑波大学 2016年度前期入学選抜個別学力検査化学 第2問
- 3) 日本化学会 編(2004)『化学便覧 基礎編 改訂5版』, 丸善出版
- 4) 大木 道則ら(1970)『化学データブック』 p.61, 培風館
- 5) 桐山 良一, 桐山 秀子(1981)『構造無機化学II 第3版』 p.6, 共立出版
- 6) 金 民先ら(1999)「空气中における方解石(1014)表面のAFM観察とその構造解析」, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 107号, p.1168-1170