

問題 23 アルカリ金属の酸化物

ほとんどの元素は酸素と反応すると、酸素の酸化数が-2 となった酸化物を生成する。いくつかのアルカリ金属は、それ自身は最も強力な還元剤であるが、空气中で燃焼して非常に強力な酸化力を持った過酸化物または超酸化物となる。これは一見すると、著しく矛盾しているように思える。これらの反応では、なぜ酸素は部分的にしか還元されないのか？この問題を解決するためには、元素の基本的な特性を考察することから始めなくてはならない。

アルカリ金属	Li	Na	K
$\Delta_{\text{vap}}H$ (蒸発エンタルピー)	148 kJ/mol	99 kJ/mol	79 kJ/mol
イオン化エネルギー	520 kJ/mol	496 kJ/mol	419 kJ/mol
M^+ のイオン半径	76 pm	102 pm	138 pm

- a) これらの金属のイオン化エネルギーにみられる傾向を説明せよ。

酸素イオン	O^{2-}	O_2^{2-}	O_2^-
$\Delta_f H$ (生成エンタルピー)	904 kJ/mol	553 kJ/mol	-43 kJ/mol
イオン半径	140 pm	173 pm	158 pm

- b) これらの自由イオンの生成エンタルピーは、超酸化物→過酸化物→酸化物の順に劇的に増加する。それはなぜか？

上記の元素がばらばらの状態のイオンとなるのに必要なエネルギーは分かっている。これらのイオンが結合してイオン結晶となるとき、どの程度のエネルギーが放出されるか？イオン性固体の格子エネルギーは Kapustinskii 式から見積もることができる。その式を最も簡単な形で書くと、次のようになる。

$$\Delta U(\text{lattice}) = -107000 \frac{\nu |z_+| |z_-|}{r_+ + r_-}$$

ν は実験式におけるイオンの総数であり、 z_+ と z_- は個々のイオンの電荷、 r_+ と r_- はイオンの半径 (単位はピコメートル) である。また、計算結果の単位はkJ/molとなる。

- c) 上記の3つのアルカリ金属の酸化物、過酸化物、超酸化物のモル格子エネルギーを計算せよ。

それらの元素が酸化物、過酸化物、超酸化物となる反応には9つ考えられるが、それぞれの反応において放出されるエネルギーの量を計算せよ。すべての反応において、固体のアルカリ金属2モルが酸素と反応して1種類の生成物となると仮定せよ。

以上の単純な方法では、正確な生成エンタルピーを見積もることは決してできそうにない。しかし、エントロピーの変化を考慮しなくても、これらの反応の進行に影響を与える主要因を正しく反映している。もし、あなたの計算が間違っていなければ、その結果は実験結果と一致しているはずである。

- d) それぞれのアルカリ金属と過剰の酸素との反応のうち、どれが最もエネルギー的に有利な生成物か？
- e) あなたの結果を論理的に説明せよ。また、周期律表のIA族（第1族元素）を下にいくにつれて最も有利な生成物の組成が変わる主たる要因を説明せよ。RbとCsが酸素と反応したときどんな生成物ができるか予想せよ。
- f) この結果は、強力な酸化剤である過酸化物と超酸化物は、最も強力な還元剤の一つである金属カリウムによって還元されないということを意味しているだろうか？

周期律表の残りの部分に話題を移す。残りの元素でイオン酸化物を生成するものの大部分は、比較的小さいサイズの多価陽イオンとなる。その性質は、格子エネルギー（の安定化）に大きく寄与する。

- g) アルカリ金属はこうはならない。それはなぜか？
- h) 半径が 100 pmの M^{2+} イオンとなる金属を考える（大部分の金属の陽イオンはこれより小さい）。その金属の酸化物と過酸化物の格子エネルギーを比較せよ。そのような金属が酸素と反応するとどんな生成物が得られると予想されるか？
- i) 非放射性的のIIA族金属の中の一つだけが、大気圧下で加熱されると、過酸化物となる。それはどの元素か？これまでのモデルを基にその陽イオンの大きさの限界を見積れ。
- j) 要するに、アルカリ金属が極端に強い還元性をもつことと、いくつかのアルカリ金属は空气中で燃焼したときに酸素を完全には還元しないということには、共通の根本原因があるということが理解できよう。それはなにか？