

無機化学2

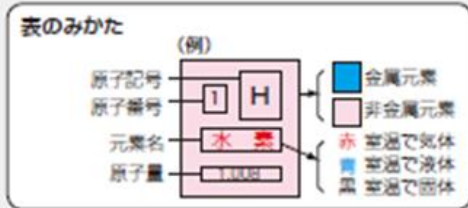
第5回：第1族元素とその化合物(1)

本日のポイント:

- 第1族は軟らかい金属
- +1価になりやすい(なぜ?)
- 周期表で下の元素ほど
 - +1価になりやすい傾向が強い(なぜ?)
- スレーターの規則(とても重要)
- 「溶媒和電子」(電子が溶媒に溶けた状態)

第1族元素

族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	
1	1 H 水素 1.008																		2 He ヘリウム 4.003	1
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012											5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16	9 F フッ素 19	10 Ne ネオン 20.18	2	
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31											13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95	3	
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4	
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.94	43 Tc テクネチウム [99]	44 Ru ルアニウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3	5	
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	* 57-71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスマニウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ビスマス 209	84 Po ポロニウム [210]	85 At アスタチン [210]	86 Rn ラドン [222]	6	
7	87 Fr フランシウム [223]	88 Ra ラジウム [226]	** 89-103 アクチノイド																7	



Li, Na, K, Rb, Cs, (Fr: 放射性で半減期が短い)

- ・アルカリ金属元素は，自然界では全て+1価
- ・大部分はハロゲン化物，炭酸塩，硫酸塩として存在
 - Li塩：岩塩や乾湖が主要資源．海水中に膨大な量が存在するが，NaやKに比べると非常に少なく，海水からの抽出はややコストが高い．量は多いが採掘コストから希少元素扱い．
 - Na塩，K塩：海水中に存在．いくらでもとれる．
 - Rb：岩塩やリチア雲母等に少量含まれる．用途はあまり無い（日本国内での使用量は，年間2-300kg程度）．
 - Cs：ポルサイトという鉱物や岩塩から抽出．ほとんどがカナダ産．樹脂製造用の触媒に使用される．地下掘削用の泥水の調整にも使われる（例えばシェールガス井掘削時など）．希少元素．

第1族元素の特徴

- 全原子とも、最外殻電子はs軌道に1つだけ
- 内殻電子による遮蔽が大 → 最外殻電子を失いやすい
 - * 同じ周期の後の方の族の原子は、内殻電子の数は変わらず核の電荷が増えるので、相対的にイオン化しにくい。
- この結果、+1価のイオンに非常になりやすく、ほぼ全ての化合物中で+1価となっている。
- 当然、水や酸素とも非常に反応しやすい
- 単体では全て金属(s電子を伝導電子として放出)
- 単体は全てやわらかい

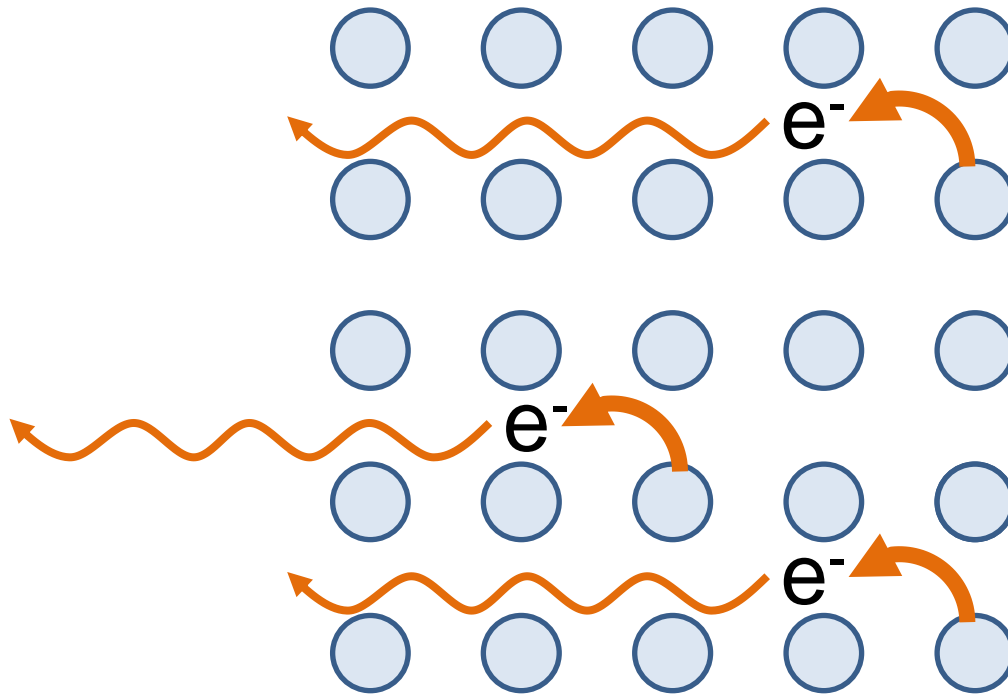
第1族元素・中性元素の特徴

アルカリ金属(単体)の製造法

- ・自然界では全て M^+ → 何かで還元する必要あり
- ・非常に反応性が高いため、不活性ガス下が必須
- ・非常に強い還元剤でないと還元出来ない
(通常の手法では還元出来ない)
→ 熔融塩電解(Li, Na)
- ・K, Rb, Cs: 沸点が低く、すぐ蒸気になるため熔融塩電解が難しい(不可能ではない)。これらは、金属Naや金属Caとの反応により(一部が)還元、それが蒸気として気化したものを集める事により単離出来る。
(ただし、ほとんどの用途ではイオンを利用するので、金属にまで還元する事は少ない)

金属で、やわらかい

外殻電子の束縛が弱いので、電子がすぐ飛び出す
→ 結晶中で、飛び出した電子が伝導電子となる



s電子を束縛する力は $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$.

融点, 沸点はこれを反映して

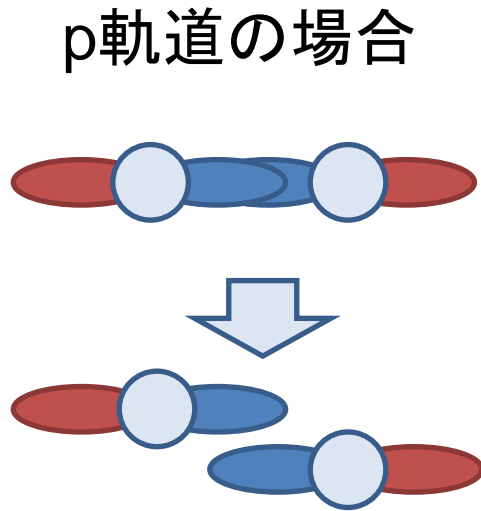
融点: Li (180°C), Na (98), K (64), Rb (39), Cs (29)

沸点: Li (1340°C), Na (880), K (760), Rb (688), Cs (671)

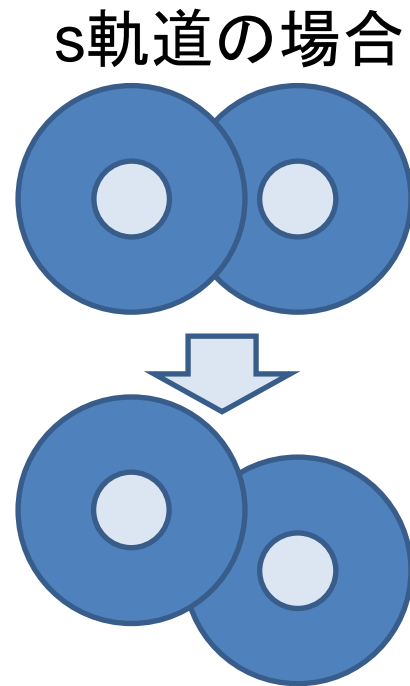
となっている.

(原子---電子---隣の原子, という相互作用が弱くなるから)

- ・電子への引力が弱い → 原子間の相互作用が弱い
(=変形しやすい)
- ・結合に使う軌道がs軌道(=球対称で方向依存が無い)
→ 原子位置がずれても相互作用が変わらないので、
変形しやすい。



位置がずれると結合が切れる
(変形でエネルギーが高く)



ずれても結合が残る
(エネルギー変化が少ない)

リチウムをカッターで切る
(黒い部分は、空気中の窒素と
反応して出来る窒化リチウム)

ナトリウムの切断



(左) <http://www.youtube.com/watch?v=Mdh7cLhqNH8>
(右) http://www.youtube.com/watch?v=So_t2cQRB8A

- ・低い融点を活かし、熱交換媒体としても利用される。
高速増殖炉の熱媒体や、核融合炉の熱交換材の候補の一つ。金属なので熱伝導性が高く、水などに比べれば沸点が非常に高いため高温での運転（熱効率が上がる）が可能、といった長所がある。

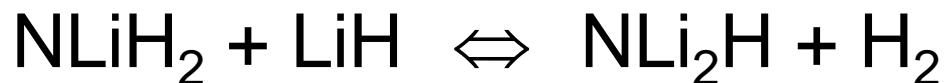
しかしその一方で、非常に反応性が高い（周囲の非金属を腐食する可能性がある）、漏れた場合に酸素や水と反応して容易に発火する（高速増殖炉もんじゅの事故等）といった問題もある。

- ・電子を出しやすい: 酸素や水と反応しやすい
$$4M + O_2 \rightarrow 2M_2O \quad (\text{水がある場合は} MOH \text{に})$$
$$2M + 2H^+ \rightarrow 2M^+ + H_2\uparrow$$
$$(2M + H_2O \rightarrow 2MOH + H_2\uparrow)$$
- ・反応性は, $Li < Na < K < Rb < Cs$
 - ・Liは水とゆっくり反応する. アルコールとの反応はかなり遅い.
 - ・Naは水と激しく反応する. アルコールとは比較的穏やかに反応する (MeOH, EtOH以外ではかなりゆっくり反応).
 - ・Kはアルコールとも激しく反応する.
 - ・Rb, Csの反応性は非常に高い.

*s電子の束縛の弱い元素ほど, 電子を失いやすい
= 金属が酸化される反応が起こりやすい.

なお、リチウムに関しては、常温の酸素とはあまり反応しないが、窒素とは徐々に反応して黒色の窒化物 (Li_3N) を作る。湿気があると窒素との反応速度が上がる。

アンモニアの水素の一部をリチウムで置換したような物質 ($\text{NH}_x\text{Li}_{3-x}$) を水素吸蔵に使おうという研究がある(トヨタなどが行っていた)が、あまりうまくいっていない。

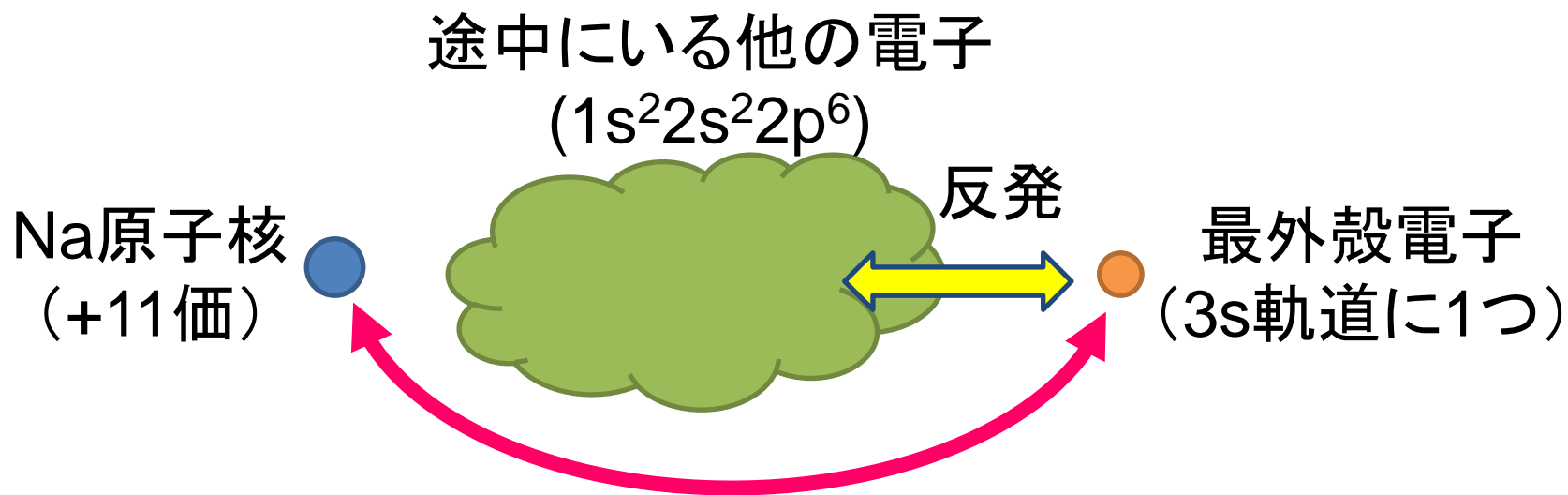


なぜ第1族元素は+1価になりやすいのか？

原子核の電荷と、他の電子による遮蔽効果が重要.

復習:

- ・電子は、原子核の正電荷に束縛されている.
- ・他の電子からの反発は、原子核の見た目の正電荷を弱めている効果として取り込める.



反発の効果を差し引くと、
+2.2価の原子核に引っ張られているように見える

遮蔽の効果を，簡単に見積もる方法(近似式)

スレーターの規則(重要)

ある電子から見た遮蔽の効果を見積もる

- ・同じ主量子数の軌道の電子による遮蔽は0.35
(1s電子同士の反発の係数は0.3)
- ・1つ下の主量子数の電子による遮蔽は0.85
- ・2つ以上下の主量子数の電子による遮蔽は1
- ・自分より主量子数が大きい電子の効果はゼロ

大雑把に言えば，主量子数が小さい(自分より内側，原子核に近い側にいる)電子は遮蔽の効果が大きく，外側の電子は無関係，という関係.

係数(0.85とか0.35とか)は，実測に比較的合うような数値が選ばれた.

本当は、d軌道やf軌道に関するもうちょっと細かい規則があったりもしますが、この講義では割愛.

Naと、1つ前の元素のNeの最外殻電子を比べてみる

Ne(核電荷+10価, 電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6$, 最外殻は $2s&2p$)

※スレーターの規則による大雑把な見積もりでは, s軌道とp軌道は区別されません(実際にはs軌道の方が安定).

1s電子による遮蔽: $0.85 * \text{電子} 2 \text{個} = 1.7 \text{価}$

2s電子による遮蔽: $0.35 * \text{電子} 2 \text{個} = 0.7 \text{価}$

2p電子による遮蔽: $0.35 * \text{電子} 5 \text{個} = 1.75 \text{価}$

最外殻電子から見た核電荷 = $+5.85 \text{価}$

Na(核電荷+11価, 電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 最外殻は $3s$)

1s電子による遮蔽: $1 * \text{電子} 2 \text{個} = 2 \text{価}$

2s電子による遮蔽: $0.85 * \text{電子} 2 \text{個} = 1.7 \text{価}$

2p電子による遮蔽: $0.85 * \text{電子} 6 \text{個} = 5.1 \text{価}$

最外殻電子から見た核電荷 = $+2.2 \text{価}$

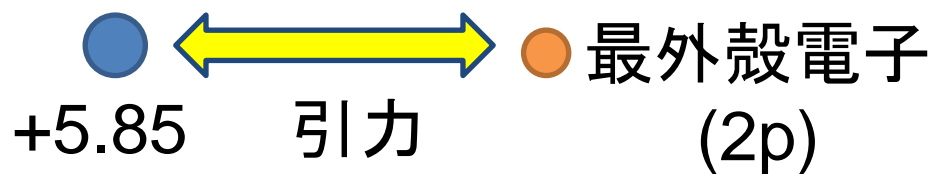
第1族元素の最外殻電子が感じる実効的な核電荷は、直前の希ガス元素に比べると圧倒的に弱い。

→ 電子の束縛が非常に弱い = 電子が外れやすい

さらに、電子が入っている軌道の主量子数も+1される

→ 原子核から一段と遠くなり、束縛はますます弱く

Ne最外殻電子模式図



Na最外殻電子模式図



このため第1族原子の最外殻電子は束縛が弱く、
すぐ原子の外に飛んでいこうとする(イオン化しやすい)

しかし、+2価にするのは難しい。

例えばNaの最外殻電子は3sだが、 Na^+ では最外殻電子は2s・2pの電子になるため、

- ・原子核に近くなる(同じ有効核電荷でも強い引力)
- ・電子への遮蔽が激減する＝有効核電荷大
(中性状態では一つ小さい主量子数だった電子が同じ量子数となり、遮蔽の係数が小さくなる)

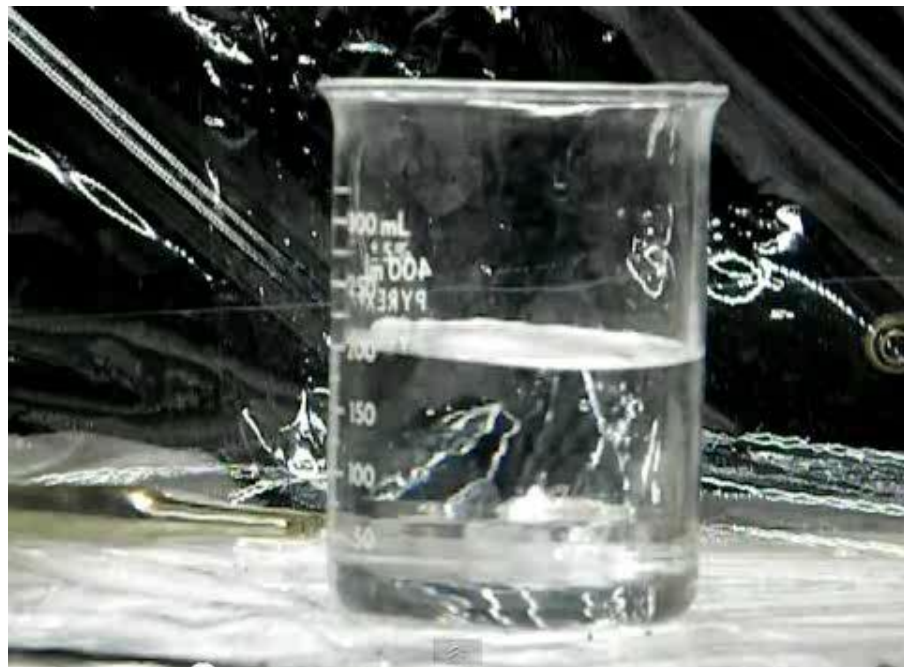
となってきた、原子核への束縛が非常に強くなるからだ。

∴第1族元素は+1価になりやすいが、+2価にはなりにくい。

アルカリ金属の反応性の比較

リチウム

(水に溶けにくいLiOHが析出)



ナトリウム



(Li) http://www.youtube.com/watch?v=tAr6Lbb_qvQ

(Na) http://www.youtube.com/watch?v=ODf_sPexS2Q

カリウム

(このあたりから、空気中での
自然発火もよく起こる)



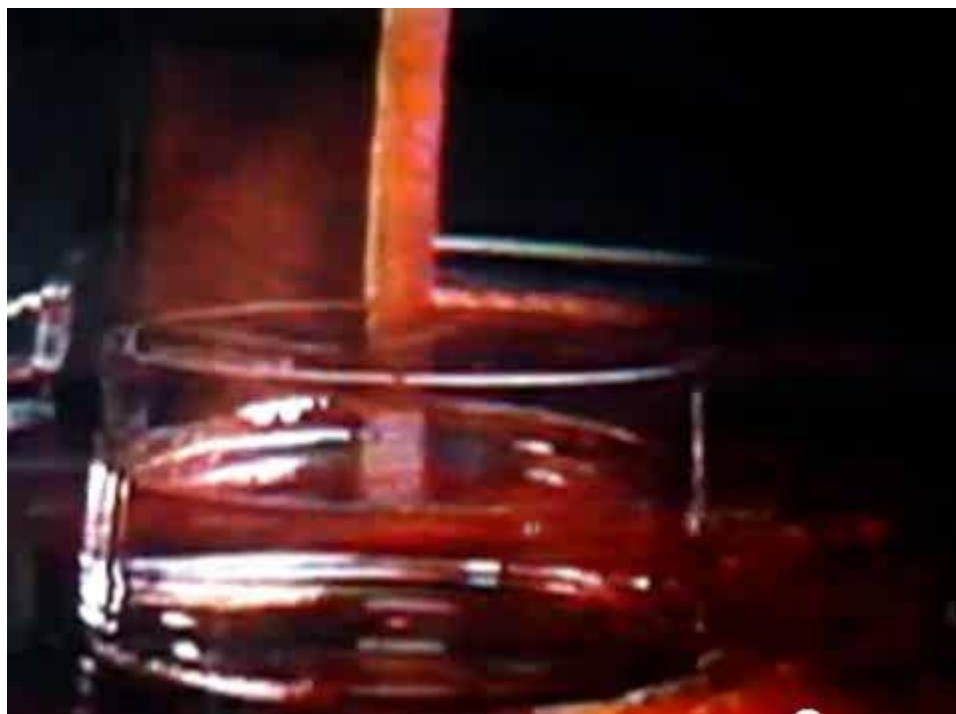
ルビジウム



(K) <http://www.youtube.com/watch?v=oqMN3y8k9So>

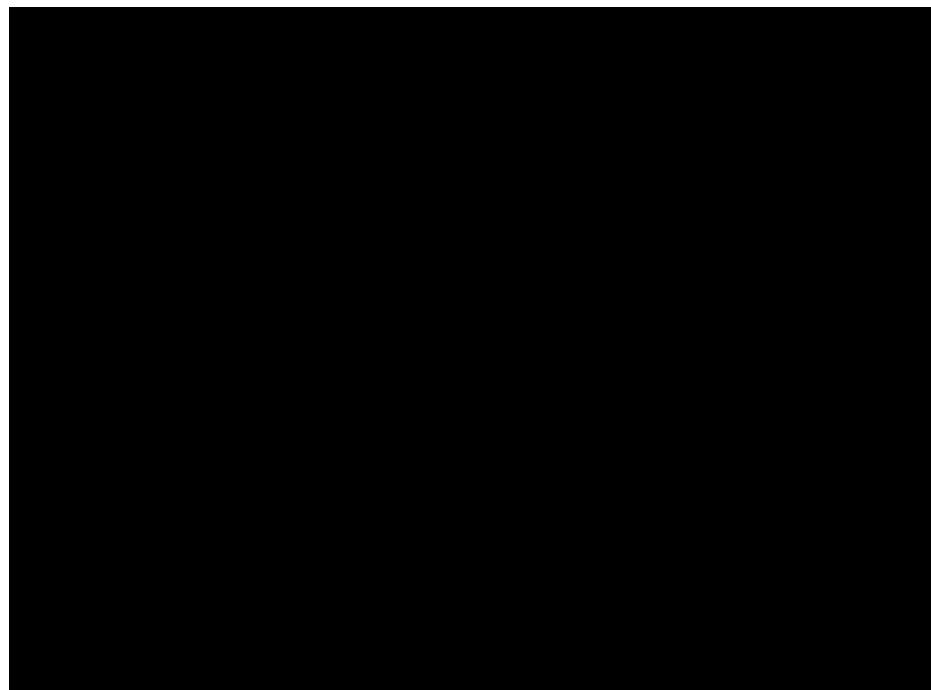
(Rb) <http://www.youtube.com/watch?v=sNdijknRxfU>

セシウム



(Cs) <http://www.youtube.com/watch?v=sNdijknRxfU>

量が多かったり反応しやすい形状(微粉末等)の場合,
Naでも爆発するので危険



(左) http://www.youtube.com/watch?v=xwHr3_3l62c

(右) <http://www.youtube.com/watch?v=HY7mTCMvpEM>

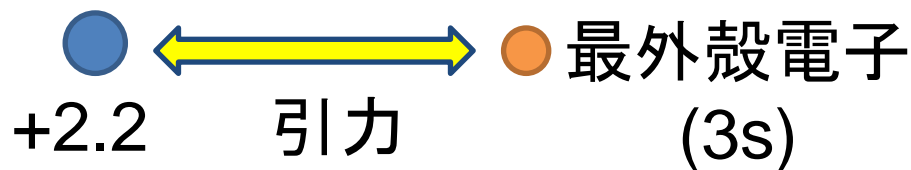
なぜ周期表の下の元素ほどイオン化しやすいのか？

例えばNaとKは，遮蔽を含めた有効核電荷はほぼ等しい。
(双方とも，+2.2価)

しかし，最外殻電子の入っている軌道が違う。
(Na: 3s, K: 4s)

これは核からの距離がKの方がだいぶ遠いことを意味する。
→ そのため束縛が弱く，イオン化しやすい。

Na最外殻電子

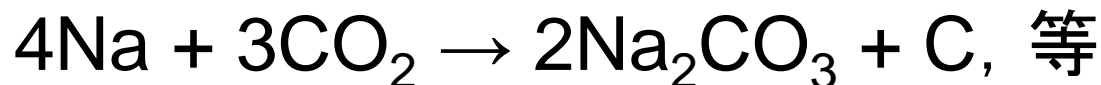


K最外殻電子 (同じ有効核電荷に引っ張られても，引力小)



中性のアルカリ金属を取り扱う際の注意点

アルカリ金属類が発火した際は、
消火に二酸化炭素や水が使えない(反応してしまう)。



ハロンなどハロゲン系の消火剤も不可(反応し危険)。
(Na等には専用の消火器があり, それ以外は不可)

アルカリ金属が発火した際には、
小規模なら空気の流入を防ぎ消えるのを待つ
量があるなら, 大量の乾燥砂をかけて空気を断つ
といった手法で消火する。



うちの研究室で導入している
金属火災用消火器 (Na, Mg
等の火災に有効) .

乾燥食塩の微粉末を不活性
ガスの圧力で噴射.

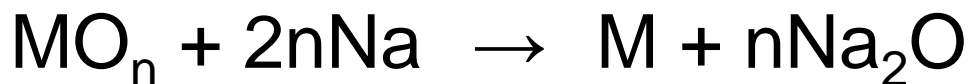
燃えている対象を覆って酸素
を遮断 & 冷却することで消火
する.

アルカリ金属は反応性(相手に電子を押しつけ, 自分は酸化し相手を還元する性質)が高く非常に危険.

一方, 化学反応を起こすためには有用な性質と言える.
(しかし危険なので, 通常はLi, Naあたりまで)

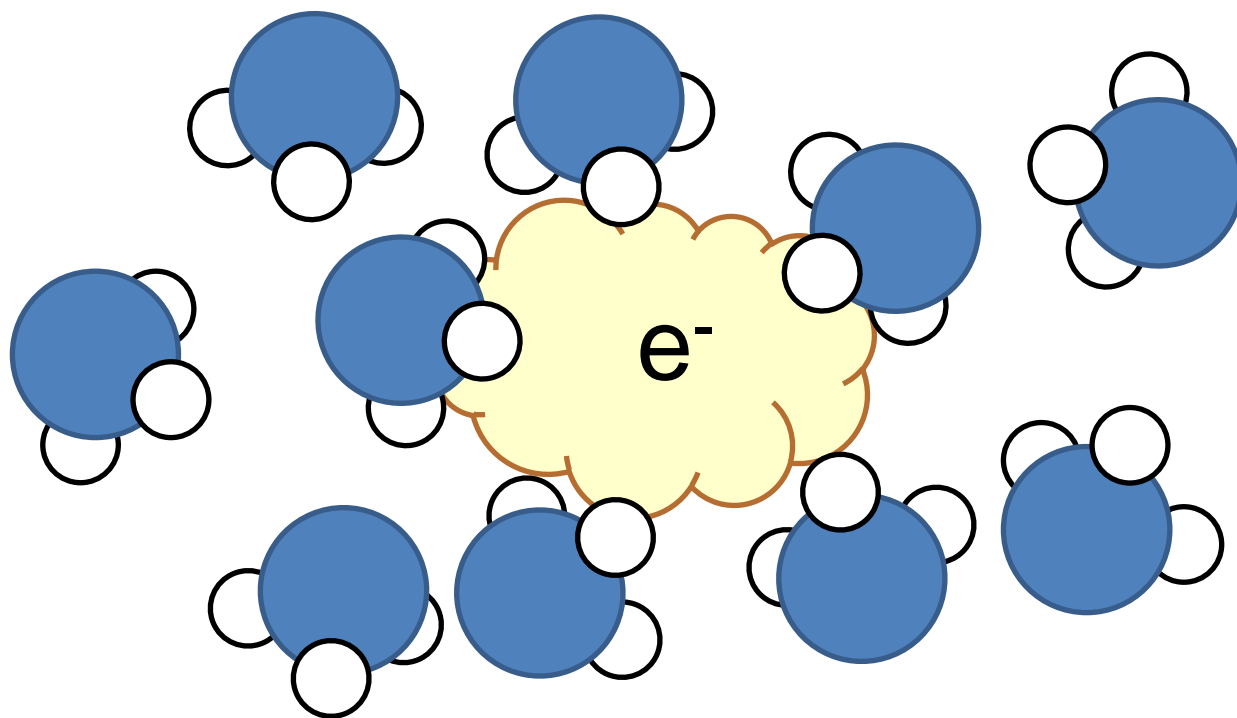
合成における金属ナトリウムの利用

1. 乾燥剤(溶媒を脱水する)
2. 水素原子の引き抜き($2R-H + Na \rightarrow 2R^-Na^+ + H_2\uparrow$)
(R-Li系などのもっと穏和な試薬がよく使われる)
3. 還元($C_{10}H_8 + Na \rightarrow C_{10}H_8^- + Na^+$)
無機元素の還元にも使われる



(余ったNaは, 2-プロパノールなどとゆっくり反応させ潰す)

アルカリ金属は電子を押し付ける力が強く,
「溶媒の集団」に対しても電子を渡す事が出来る.



溶媒和電子

液体アンモニア + 金属Na



<http://www.youtube.com/watch?v=PTT6qPKIijc>

溶媒和電子は、電子そのものが直接相手を還元する反応を引き起こす(バーチ還元等)。

通常の還元剤とは異なる反応性・反応部位となる事もある

本日のポイント:

- 第1族は軟らかい金属
- +1価になりやすい(なぜ?)
- 周期表で下の元素ほど
 - +1価になりやすい傾向が強い(なぜ?)
- スレーターの規則(とても重要)
- 「溶媒和電子」(電子が溶媒に溶けた状態)