

# 氧化物、過氧化物或超氧化物與其化學猜謎

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學

教育部高中化學學科中心

[schemistry0120@gmail.com](mailto:schemistry0120@gmail.com)

## ■ 鹼金屬、鹼土金屬與氧氣反應的產物是氧化物、過氧化物還是超氧化物？

鹼金屬、鹼土金屬與氧氣反應時，能形成各種類型的氧化物，包括氧化物 (oxide)、過氧化物 (peroxide) 或超氧化物 (superoxide)。表 1 是鹼金屬元素在過量的且乾燥的氧氣中燃燒的產物，可看到鋰生成氧化鋰 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )，鈉生成過氧化鈉 ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) 和部分超氧化鈉 ( $\text{NaO}_2$ )，鉀、銣、鉍分別生成超氧化鉀 ( $\text{KO}_2$ )、超氧化銣 ( $\text{RbO}_2$ ) 與超氧化鉍 ( $\text{CsO}_2$ )。

表 1：鹼金屬元素在  $\text{O}_2$  中燃燒的產物

元素	Li	Na	K	Rb	Cs
產物的化學式	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}_2$ (含有約 10% $\text{NaO}_2$ )	$\text{KO}_2$	$\text{RbO}_2$	$\text{CsO}_2$

鹼金屬、鹼土金屬與氧氣反應時，何時生成氧化物、過氧化物或超氧化物？同一種金屬元素可否在不同條件下生成氧化物、過氧化物或超氧化物？這三種類型的氧化物中，

超氧化物 O 的氧化數為  $-\frac{1}{2}$ ，是一個分數，為何是分數？這些困擾高中化學教師多年的問題，筆者試著解析此一問題，希望提供教師們一個清晰的解釋。

## ■ 氧離子 ( $\text{O}^{2-}$ )、過氧離子 ( $\text{O}_2^{2-}$ ) 與超氧離子 ( $\text{O}_2^-$ ) 的電子組態與其氧化數

1. 氧原子的電子組態為  $1s^2 2s^2 2p^4$ ，氧離子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 多了兩個電子，故其電子組態為  $1s^2 2s^2 2p^6$ 。以氧化鋰 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) 為例，這是一個離子化合物，由 2 個鋰離子 ( $\text{Li}^+$ ) 與氧離子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 以離子鍵結合，在這個化合物中，O 的氧化數為 -2。
2. 氧分子 ( $\text{O}_2$ ) 依據價鍵理論，其結構具有雙鍵、符合八隅體法則 (Octet rule)，如圖 1 所示。根據這個結構而言，氧分子應該是逆磁性 (diamagnetism)。但是若將液態氧通過磁場，卻發現其被磁場吸引，如圖 2 所示，表示其具有順磁性 (paramagnetism)，應該具有未成對的電子，也表示價鍵理論無法真實的呈現氧分子的電子組態，故必須改以分子軌域

(molecular orbital) 的理論才能解釋此一實驗結果。以分子軌域理論來看氧分子，其價電子之 MO 為  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$ ，如圖 3 所示，可看到各有一個未成對的電子在  $\pi_{2p_y}^*$  與  $\pi_{2p_x}^*$ ，證實液態氧具有順磁性。

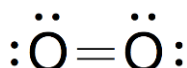


圖 1：氧分子 ( $\text{O}_2$ ) 的結構符合八隅體法則

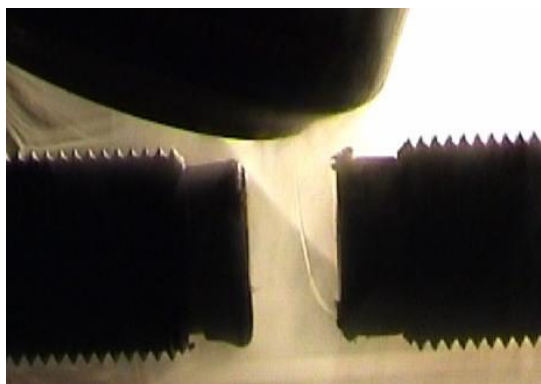


圖 2：液態氧的順磁性實驗

(圖片來源：

<https://en.wikipedia.org/wiki/Paramagnetism> )

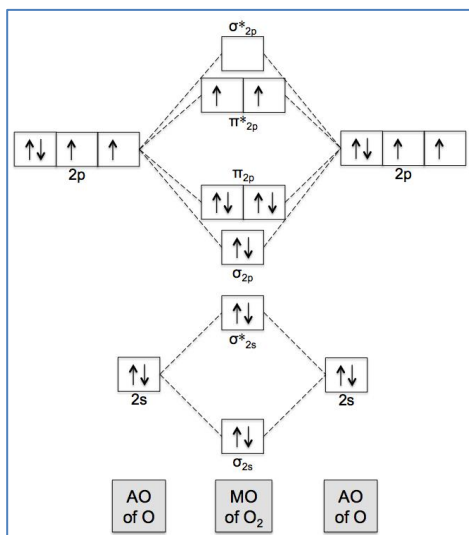
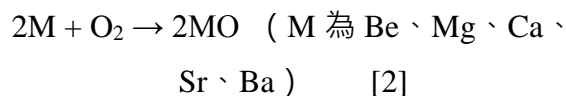
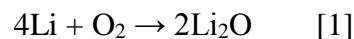


圖 3：氧分子 ( $\text{O}_2$ ) 的分子軌域

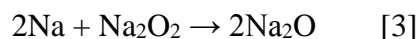
- 過氧化鈉 ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) 也是一個離子化合物，由 2 個鈉離子 ( $\text{Na}^+$ ) 與過氧離子 ( $\text{O}_2^{2-}$ ) 以離子鍵結合。過氧離子 ( $\text{O}_2^{2-}$ ) 為氧分子 ( $\text{O}_2$ ) 得到 2 個電子，其價電子之 MO 為  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2$ 。這 2 個電子由 2 個氧原子平分，每個氧原子得到 1 個電子，故過氧化物中 O 的氧化數為 -1。
- 超氧離子 ( $\text{O}_2^-$ ) 為氧分子 ( $\text{O}_2$ ) 得到 1 個電子，其價電子之 MO 為  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^1$ 。這 1 個電子由 2 個氧原子平分，每個氧原子平均得到  $\frac{1}{2}$  個電子，故超氧化物中 O 的氧化數為  $-\frac{1}{2}$ ，這就是為何超氧化物的氧會有分數之氧化數的緣故。

## ■ 鹼金屬、鹼土金屬的氧化物

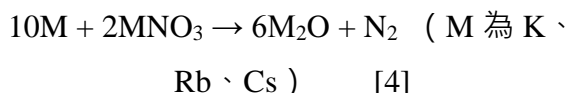
- Li 和鹼土金屬在  $\text{O}_2$  中燃燒生成氧化物，其反應如式[1]和[2]所示。



- Na 與  $\text{Na}_2\text{O}_2$  反應，可得氧化鈉 ( $\text{Na}_2\text{O}$ )，其反應如式[3]所示。



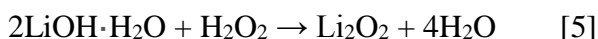
- K、Rb、Cs 與硝酸鹽 ( $\text{MNO}_3$ ) 反應，可得氧化物，其反應如式[4]所示。



### ■ 鹼金屬、鹼土金屬的過氧化物

鹼金屬、鹼土金屬(除 Be 外)都能生成相對應的過氧化物,但是製備方法各異,敘述如下。

1. 過氧化鋰 ( $Li_2O_2$ ) :  $LiOH \cdot H_2O$  與  $H_2O_2$  反應,經減壓、加熱脫水製得,其反應如式[5]所示。



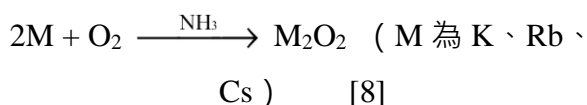
2. 過氧化鈉 ( $Na_2O_2$ ) : 在除去二氧化碳 ( $CO_2$ ) 的乾燥空氣通入熔融鈉中,控制空氣流量和溫度,即可製得過氧化鈉 ( $Na_2O_2$ ),其反應如式[6]所示。



說明:過氧化鈉會與二氧化碳反應,生成碳酸鈉 ( $Na_2CO_3$ ) 與氧氣,其反應如式[7]所示。

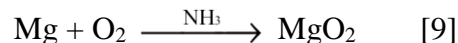


3. 其餘鹼金屬之過氧化物 ( $M_2O_2$ ) 難以用製備過氧化鈉 ( $Na_2O_2$ ) 的方式製得純過氧化物,因為這些過氧化物很容易進一步氧化為超氧化物 ( $MO_2$ )。其製備方式為在低溫下,通氧氣於這些金屬的液氨溶液中製得,其反應如式[8]所示。

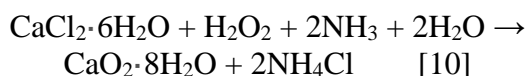


4. 過氧化鎂 ( $MgO_2$ ) 無法以  $Mg$  與氧氣反

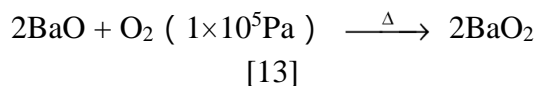
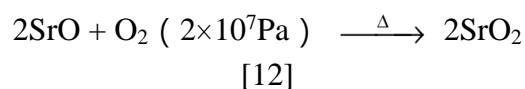
應獲得,只能在液氨溶液中製得,其反應如式[9]所示。



5. 過氧化鈣 ( $CaO_2$ ) 的製備方式是先製得八水合過氧化鈣 ( $CaO_2 \cdot 8H_2O$ ),再經脫水而得。八水合過氧化鈣的製備是以  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、氨水為原料反應而得,其反應如式[10]和[11]所示。



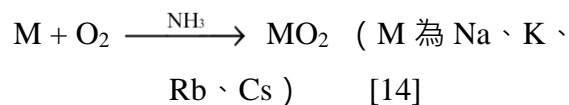
6. 過氧化鋇 ( $SrO_2$ ) 與過氧化鋇 ( $BaO_2$ ) 則是以  $SrO$  和  $BaO$  與  $O_2$  在一定條件下反應製得,其反應如式[12]和[13]所示。



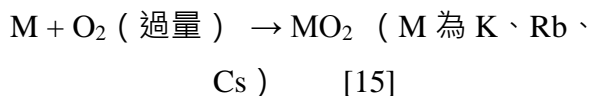
### ■ 鹼金屬、鹼土金屬的超氧化物

鹼金屬(除 Li 外)、鹼土金屬(除 Be 與 Mg 外)都能生成相對應的超氧化物,其製備方法敘述如下。

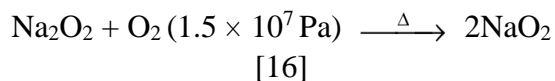
1. 通  $O_2$  於  $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$  的液氨溶液中製得,其反應如式[14]所示。



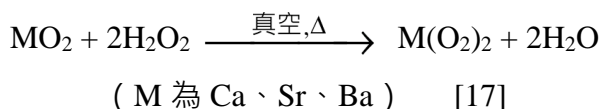
2.  $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$  於過量的  $O_2$  中燃燒製得,其反應如式[15]所示。



3. 也可將加壓的  $O_2$  和  $Na_2O_2$  在高溫下反應製得超氧化鈉 ( $NaO_2$ )，其反應如式[16]所示。

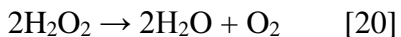
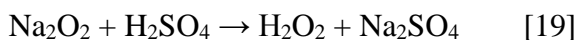


4. 超氧化鈣、超氧化鋇與超氧化鋇由相對應的過氧化鈣、過氧化鋇與過氧化鋇和  $H_2O_2$  在真空下加熱製得，其反應如式[17]所示。



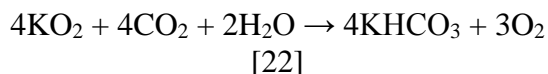
### ■ 過氧化物與超氧化物的用途

1. 鹼金屬的過氧化物中，以過氧化鈉最常見也最實用。過氧化鈉與水或稀酸反應會生成  $H_2O_2$ ， $H_2O_2$  又可立即分解，其反應如式[18]~[20]所示



因此過氧化鈉可以做為氧化劑、漂白劑與供氧劑。

2. 超氧化物主要的用途是做為氧化劑與供氧劑。如果使用超氧化鉀充填在呼吸面罩中，能發生反應，其反應如式[21]和[22]所示



其反應釋放出的氧氣可供面罩配戴者呼吸。在特殊場合，例如礦坑、水面下、高山上或高空飛行等，這種特殊面罩是非常有用的。

### ■ 化學猜謎的回顧與分享

高中化學在「氧化還原反應」這個單元中會提到氧化數的觀念，在氧(O)的部份，會介紹過氧化物與超氧化物，有學生會問：何時會生成過氧化物？何時會生成超氧化物？任課教師若沒有事先準備，還蠻容易被學生們當場考倒，筆者也遇過學生問起這個問題，一時之間確實無法清楚地回答學生的問題，後來翻閱幾本相關化學書籍，才對這個問題有比較清楚的概念。之後，陸續有其他教師問起這個問題，才決定撰寫這篇文章提供教師們參考。

#### 一、化學猜謎：某一化學物質（兩個字）

筆者於化學的教學方面，曾開創「化學猜謎」的活動，兼具知識性、挑戰性與趣味性，進行方式以 3~4 位同學組成一組，以組為單位回答問題，答案寫在答案卷上，如表 2 所示。

表 2：化學猜謎的答案卷

題號	1	2	3	4	5
第一個提					

示					
第二個提示					
第三個提示					
第四個提示					

「化學猜謎」的實施過程，每一謎底播放六張投影片，說明如下：

- (1) 第 1 張投影片：謎底是某一化學物質，有兩個字，每一個題目有 4 個提示，如圖 5 上左所示；
- (2) 第 2 張投影片出現第 1 個提示，如圖 5 上中所示，給各組 20 秒的時間討論，並將討論後的答案寫在答案卷中第 1 題的第 1 個空格，若不知答案為何，在該空格打「×」；
- (3) 第 3 張投影片出現第 2 個提示，如圖 5 上右 5 所示，同樣給各組 20 秒的時間討論，討論後，若覺得原先答案正確，則在第 2 個空格打「✓」，若覺得原先答案錯誤，則在第 1 個空格的答案上打「×」，並將正確的答案寫在第 2 個空格；
- (4) 依此類推，第 3 個提示，如圖 5 下左所示；第 4 個提示，如圖 5 下中所示；謎底揭曉，如圖 5 下右所示。

- (5) 給分原則：若每題 10 分，出現第 1 個提示答對者給 10 分，出現第 2 個提示答對者給 6 分，出現第 3 個提示答對者給 4 分，出現第 4 個提示答對者給 2 分，完全錯誤的不給分。

某一化學物質(兩個字)	
1	2
3	4
答案	
某一化學物質(兩個字)	
1/5	2
3	4
答案	
某一化學物質(兩個字)	
1/5	燃燒
3	4
答案	
某一化學物質(兩個字)	
1/5	燃燒
呼吸	4
答案	
某一化學物質(兩個字)	
1/5	燃燒
呼吸	生鏽
答案	

某一化學物質(兩個字)	
1/5	燃燒
呼吸	生鏽
氧氣	

圖 5：化學猜謎的題目設計原貌（上左）；第 1 個提示（上中）；第 2 個提示（上右）；第 3 個提示（下左）；第 4 個提示（下中）；謎底揭曉（下右）

## 二、化學猜謎：某一化學物質（四個字）

運用這篇文章的主題，設計化學猜謎的題目，如圖 6 所示。

某一化學物質(四個字)	
1	2
3	4
答案	
某一化學物質(四個字)	
-1/2	2
3	4
答案	
某一化學物質(四個字)	
-1/2	礦坑
3	4
答案	
某一化學物質(四個字)	
-1/2	礦坑
氧氣	4
答案	

某一化學物質(四個字)	
-1/2	礦坑
氧氣	二氧化碳
答案	
某一化學物質(四個字)	
-1/2	礦坑
氧氣	二氧化碳
超氧化鉀(KO <sub>2</sub> )	

圖 6：化學猜謎的題目設計原貌（上左）；第 1 個提示（上中）；第 2 個提示（上右）；第 3 個提示（下左）；第 4 個提示（下中）；謎底揭曉（下右）

完成此一化學猜謎的題目後，本人會進行機會教育，告訴學生們化學藥品不是媒體的報導總是負面消息，它們其實是可以用來救人的。在礦坑工作的礦工經常面臨礦坑崩塌的危險，若礦場主人能珍惜為其工作的礦工的安全與寶貴的性命，應該要讓每位礦工攜帶裝有超氧化鉀的面罩進入礦坑，若真的不幸遇到礦坑崩塌，戴上這種特殊面罩，其內的超氧化鉀將會提供氧氣並吸收二氧化碳，提供的氧氣能讓礦工們呼吸並維持生命，吸收二氧化碳則避免二氧化碳濃度太高而窒息。因此，我會向學生們強調，今天大家學到的是一種神奇的化學藥品——超氧化鉀。

接著進行氧化數的教學，介紹超氧化鉀中氧的氧化數。經過這樣的教學安排，學生們的學習意願明顯的提高。

## ■ 參考資料

1. 劉新錦、朱亞先、高飛編著，無機元素化學 ( 第二版，2010 )，科學出版社。
2. 劉翊綸主編，基礎元素化學 ( 第一版，1992 )，高等教育出版社。
3. 嚴宣申、王長富編著，普通無機化學 ( 第二版，1999 )，北京大學出版社。
4. 宋其聖主編，無機化學學習筆記 ( 第一版，2009 )，科學出版社。