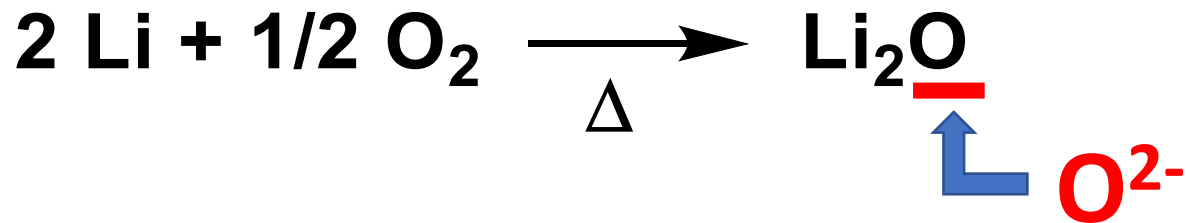


## 第4回無機化学 講義内容

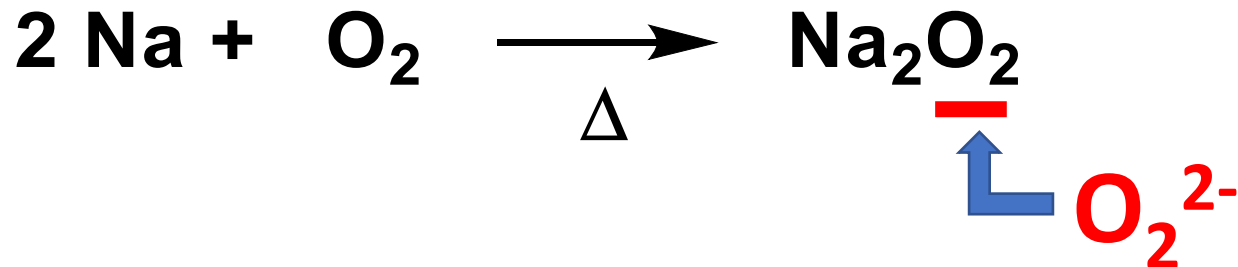
1. アルカリ金属の酸化物 (テキストp.110)
2. Liの特異性 (テキストp.110)
3. アルカリ金属の反応への応用
4. クラウンエーテル (テキストp.168-169)

# 酸化物(oxide)

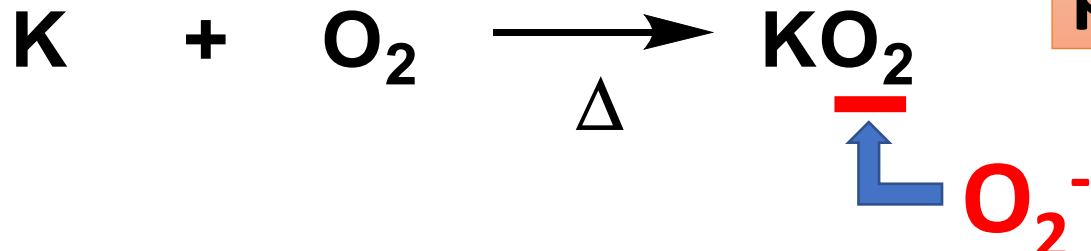
十分な量の酸素と高温で加熱 テキスト p.110



oxide 酸化物



peroxide 過酸化物

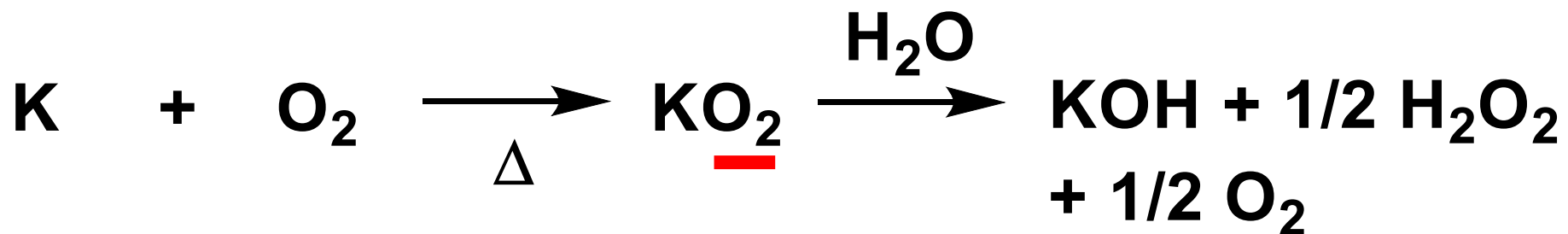
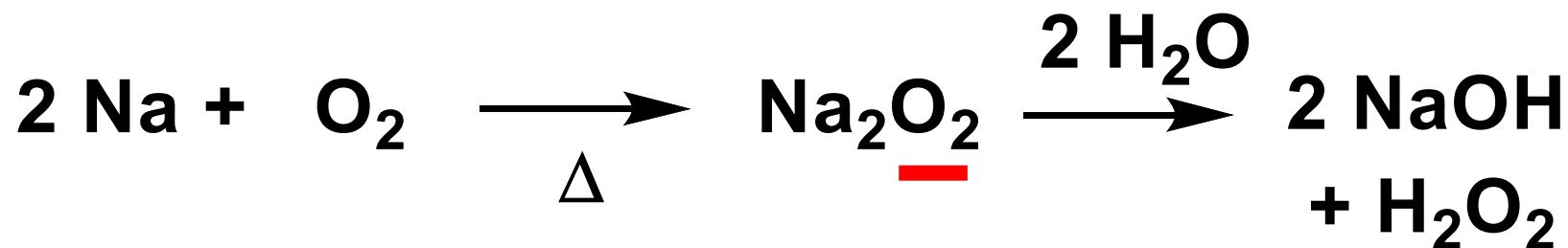
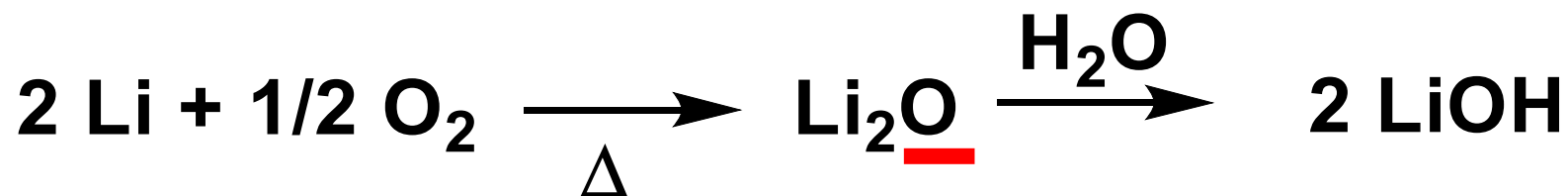


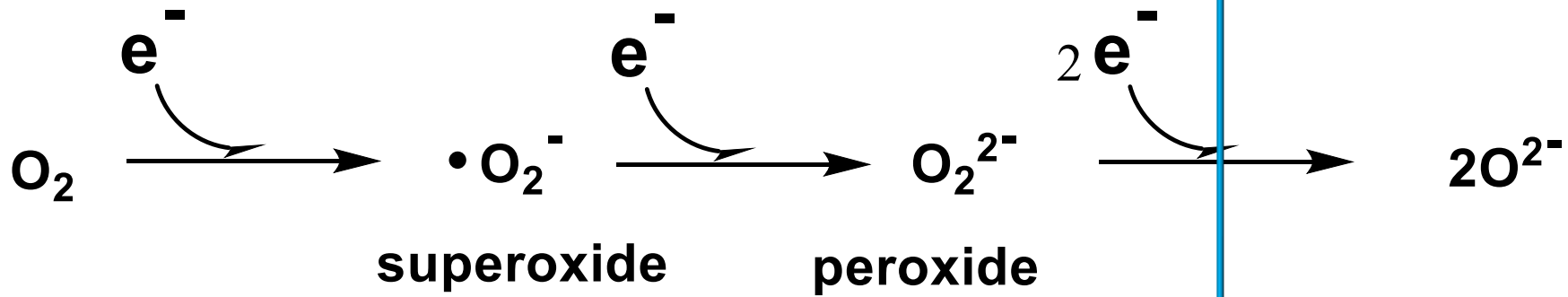
superoxide 超酸化物

# 酸化物(oxide)

十分な量の酸素と高温で加熱

テキスト p.110

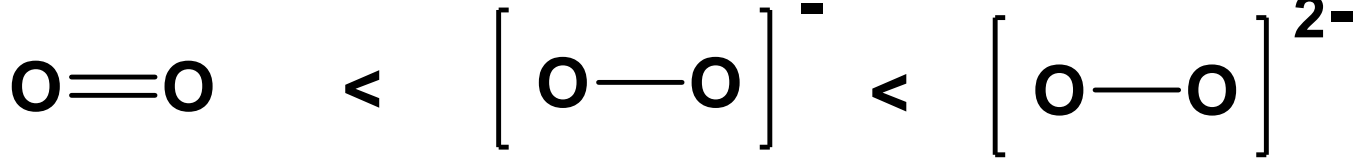




酸化数 0

-1/2

-1



1.20 Å

1.28 Å

1.49 Å

K<sup>+</sup> 1.33 Å

Na<sup>+</sup> 0.95 Å

活性酸素種の結合長：テキスト p.183 表7.1

	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}_2$	$\text{KO}_2$
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
$\text{M}^+$ のイオン半径	76 pm	102 pm	138 pm



カチオンになるのに必要なエネルギー

	$\text{O}^{2-}$	$\text{O}_2^{2-}$	$\text{O}_2^-$
$\Delta_f H$ (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



よりエネルギー必要

(Kapustinskiiの式より求められる値)

結晶格子を作って  
安定化するエネルギー

各々をイオン化  
するのに必要な  
energy

$(148 + 520) \times 2$

トータルの  
エネルギー利得

この値が小さい  
ほど、安定化

Product	Energy required for the formation of			Lattice energy	$\Delta_r H$ (reaction)
	metal ions	oxygen ions	total		
Li <sub>2</sub> O	1336	904	2240	-2972	-732
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1336	553	1889	-2578	-689
2 LiO <sub>2</sub>	1336	-86	1250	-1829	-579

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 <sup>+</sup> のイオン半径	76 pm	102 pm	138 pm

2 KO <sub>2</sub>	996	-86	910	-1446	-536
-------------------	-----	-----	-----	-------	------

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

Kapustinskii の経験式

$\nu$ : 実験式におけるイオンの総数,  $z_+$ と $z_-$ : 個々のイオンの電荷,  $r_+$ と $r_-$ : イオンの半径 (pm), 計算結果の単位は kJ/mol

# Kapustinskii の経験式 $\text{Li}_2\text{O}$

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

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

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

$$= -2972.22 \cdot \cdot$$

$v$  : 実験式におけるイオンの総数,  $z_+$ と  $z_-$  :  
 個々のイオンの電荷,  $r_+$ と  $r_-$  : イオンの半  
 径 (pm), 計算結果の単位は kJ/mol

各々をイオン化するのに必要な energy

結晶格子を作って安定化するエネルギー

トータルのエネルギー利得

この値が小さいほど、安定化

Product	Energy required for the formation of			Lattice energy	$\Delta_r H$ (reaction)
	metal ions	oxygen ions	total		
Li <sub>2</sub> O	1336	904	2240	-2972	-732
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1336	553	1889	-2578	-689
2 LiO <sub>2</sub>	1336	-86	1250	-1829	-579
Na <sub>2</sub> O	1190	904	2094	-2653	-559
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1190	553	1743	-2335	-592
2 NaO <sub>2</sub>	1190	-86	1104	-1646	-542
K <sub>2</sub> O	996	904	1900	-2309	-409
K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	996	553	1549	-2064	-515
2 KO <sub>2</sub>	996	-86	910	-1446	-536

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

### Kapustinskii の経験式

$\nu$ : 実験式におけるイオンの総数,  $z_+$ と  $z_-$ : 個々のイオンの電荷,  $r_+$ と  $r_-$ : イオンの半径 (pm), 計算結果の単位は kJ/mol



# M<sup>+</sup>の大きさが関与

M<sup>+</sup>が大きい → クーロン力が働きにくい



アニオンの安定性が重要

O<sub>2</sub><sup>-</sup> (超酸化物) > O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (過酸化物) > O<sup>2-</sup> (酸化物)



M<sup>+</sup>が小さい → クーロン引力が大きい



クーロン力が重要

O<sub>2</sub><sup>-</sup> (超酸化物) < O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (過酸化物) < O<sup>2-</sup> (酸化物)

