

第十八章 氢和稀有气体



§ 18-1 氢

一、氢在自然界的分布

二、氢的成键特征

氢的电子层构型为 $1s^1$ ，电负性为**2.2**。

1. 形成离子键：**Na、K、Ca**等形成 H^- ，这个离子因有较大的半径(**208 pm**)，仅存在于离子型氢化物的晶体中。

第十八章 氢和稀有气体

§ 18.1 氢

2. 形成共价键

1)、 H_2 (非极性)

2)、极性共价键 H_2O, HCl

3. 独特的键型

1)、氢原子可以填充到许多过渡金属晶格的空隙中，形成一类非整比化合物，一般称之为金属氢化物。如， **$LaH_{2.87}, ZrH_{1.30}$**

2)、氢桥键

3)、氢键



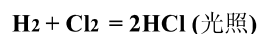
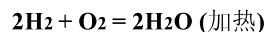
第十八章 氢和稀有气体

§ 18.1 氢

三、氢的性质和用途

H_2 分子具有高键焓(**$436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**)和短键长(**$74 \text{ pm}$**)，由于分子质量小，电子数少，分子间力非常弱，只有到 **20 K** 时才液化。

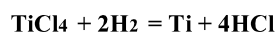
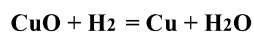
H_2 的高键能，决定了 H_2 有一定的惰性，在常温下与许多元素的反应很慢，但在加热和光照时反应迅速发生。



第十八章 氢和稀有气体

§ 18.1 氢

高温下氢是一个很好的还原剂
制备许多高纯金属：



在适当温度、压力和相应催化剂的条件下，

H_2 可以和一系列的有机不饱和化合物加氢反应。

第十八章 氢和稀有气体

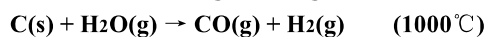
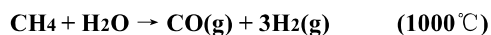
§ 18.1 氢



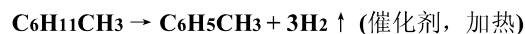
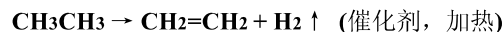
具有前景的是光解水和光电池获得电能电解水，可解决石油资源的枯竭和环境问题。

四、氢的制备（化学法、电解法、工业法）

H_2 在地壳中的存在量很低，主要是以水的形式存在。最经济的方法是用C和 CH_4 高温还原 H_2O 。



氢也是氯碱工业生产 NaOH 和 Cl_2 的副产物。氢的另一个重要来源是作为烷烃脱氢生产烯烃和芳烃的副产物。

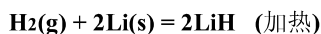


五、氢化物

氢同其它元素形成的二元化合物叫做氢化物。除稀有气体外，大多数的元素几乎都能同氢结合而成氢化物。

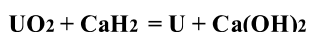
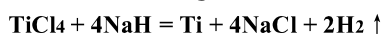
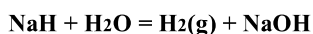
1. 离子型氢化物及制备

氢同电负性很小的碱金属和碱土金属在高温下直接化合时，它倾向于获得一个电子，成为 H^- 离子。氢的这类性质类似于卤素。

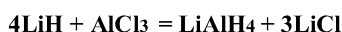
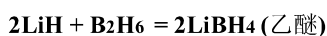


这类氢化物具有离子型化合物的共性，它们都是白色晶体，常因含少量金属而显灰色。除 LiH 、 BaH_2 外，一般都会在熔化前后分解为单质。

离子型氢化物是强还原剂，遇水可还原水中 H^+ 。利用此性质，在实验室可以除去许多有机溶剂中微量的水。高温下还原金属盐。



离子型氢化物在非水溶剂中能同一些缺电子化合物结合成复合氢化物。



2. 金属型氢化物

第3至第5族所有d区元素和f区元素都形成金属型氢化物，而第6族只有Cr能形成氢化物，第8族Pd在适当压力下，可与氢形成稳定松散相，组成 $\text{PdH}_x(x < 1)$ ，Ni只有在高压下才能形成氢化物。Pt在任何条件下都不能形成氢化物，但氢可以在Pt(Ni)表面形成化学吸附氢化物，从而使Pt在加氢作用中广泛的起催化作用。

大多数金属型氢化物为组成可变的金属型导体，并因此而得名。它们基本上保留着金属的外观特征(如光泽、导电性)。金属氢化物的导电性随氢含量的改变而改变，金属型氢化物的导电是由于金属的离域轨道带能够接纳H原子提供的电子，H⁺离子与金属离子处在这种电子海洋中的平衡位置上。而金属型氢化物的导电性通常随氢的含量而变化，这种现象可能与加入或除去氢时导带被充满或腾空的程度有关。

金属型氢化物的密度比母体金属的低，一些过渡金属能够可逆地吸收和放出氢气。

许多金属型氢化物的另一显著性质是H原子在稍高温下能在固体中快速扩散，氢穿过Pd-Ag合金管壁发生的扩散作用被用来制备超纯H₂。

3. 分子型氢化物

氢与p区元素形成二元共价型化合物，根据路易斯结构中电子数和化学键的相对数目分为：

缺电子化合物：B₂H₆是三中心两电子键。

足电子化合物：CH₄等

富电子化合物：NH₃、H₂O等

六、氢能源

每公斤燃料燃烧放出的热

H₂: 120918 kJ

C₅H₁₂: 45367 kJ

高能、无污染、无腐蚀。

问题：氢气的规模发生

氢气的储存：钯，镍合金等。

§ 18-2 稀有气体

一 稀有气体通性

1. 价层电子构型

| | |
|----|---------------------------------|
| He | 1s ² |
| Ne | 2s ² 2p ⁶ |
| Ar | 3s ² 3p ⁶ |
| Kr | 4s ² 4p ⁶ |
| Xe | 5s ² 5p ⁶ |
| Rn | 6s ² 6p ⁶ |

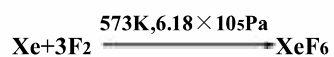
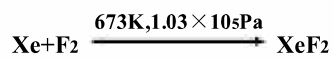
2. 物理性质

| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|---|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 第一电离能/(kJ·mol ⁻¹) | 2372 | 2087 | 1527 | 1357 | 1176 | 1043 |
| 熔点/°C | 2.72 | 249 | 189 | 157 | 112 | 71 |
| 溶解度(ml.kg ⁻¹ H ₂ O) | 8.6 | 10.5 | 33.6 | 59.4 | 108 | 230 |
| 临界温度/K | 5.25 | 44.5 | 150.9 | 209.4 | 289.7 | 378.1 |

高电离能，低熔沸点，在水中溶解度也小。

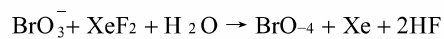
二 稀有气体化合物—氟化氙(Xenon Fluoride)

1. 合成方法



2. 性质

性质一：强氧化性



性质二：温和的氟化剂



性质三：形成配合物

XeF₆的结构：

$$V_p = 1/2 \times (8+6) = 7 \quad \text{变形八面体}$$