

第九章 氢、稀有气体

9.1 元素概述

9.2 氢

9.3 稀有气体

9.1 元素概述

- 1 元素的分类
- 2 在自然界的存在形态
- 3 单质的制取方法

9.2 氢

1. 氢的同位素

氢有三种同位素，（氕、 H ），（氘、 D ）和（氚、 T ）。普通的氢和氘有稳定的核，氚是一种不稳定的放射性同位素，发生 β 衰变，其半衰期为 12.35 年。

此外还有瞬间即逝的 4H 和 5H 。重氢以重水（ D_2O ）的形式存在于天然水中，平均约占氢原子总数的 0.016%。

中文名	英文名称	表示方法	符号	说明
氕*(音撇)	protium	^1H	H	稳定同位素
氘(音刀)	deuterium	^2H	D	稳定同位素
氚(音川)	tritium	^3H	T	放射性同位素

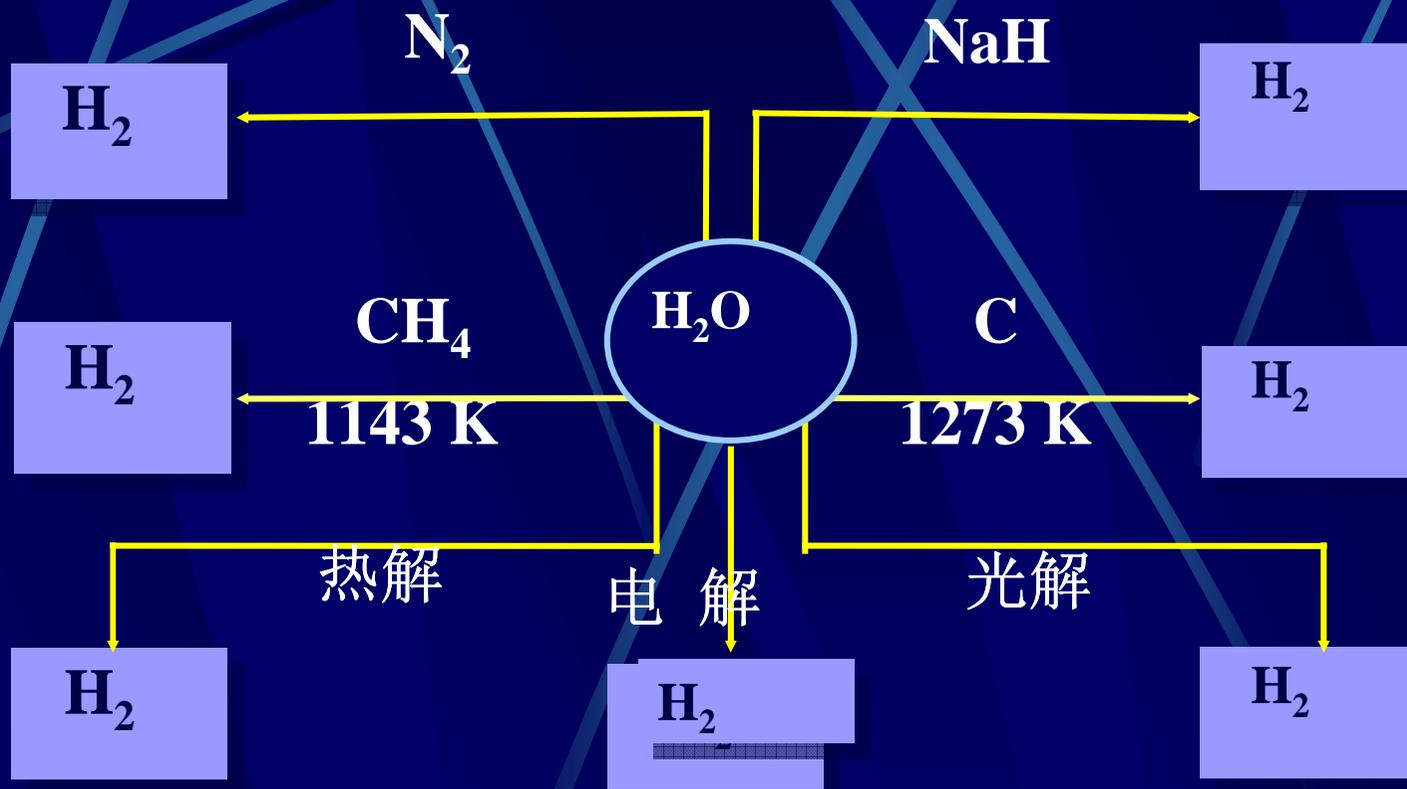
* 氕这个名称只在个别情况下使用，通常直接叫氢；氘有时又叫“重氢”。

2. 同位素效应

一般情况下不同的同位素形成的同型分子表现为极为相似的物理和化学性质。然而，质量相对差特大的氢同位素却表现不同：

	H_2	D_2	H_2O	D_2O
标准沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-252.8	-249.7	100.00	101.42
平均键焓/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	436.0	443.3	463.5	470.9

3. 制备方法



实验室制法

实验室里，常利用稀盐酸或稀硫酸与锌等活泼金属作用制取氢气。该法制氢需要经过纯化。



实验室中制氢的主要方法

电解水的方法制备氢气纯度高。常采用质量分数为25%的NaOH或KOH溶液为电解液。电极反应如下：



工业制造方法

industrial preparation methods

工业生产上大量需要的氢气是靠催化裂解天然气得到的。

水蒸气转化法



利用水蒸气通过红热的炭层来获得氢气。



为了制氢，必须分离出CO。可将水煤气连同水蒸气一起通过红热的氧化铁催化剂，CO变成CO₂，然后在2×10⁶下用水洗涤CO₂和H₂的混合气体，使CO₂溶于水而分离出H₂。



用焦炭或天然气与水反应制 H_2 ，为什么都需在高温下进行？



$$\Delta H_{\text{m}}^{\theta} = 206.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



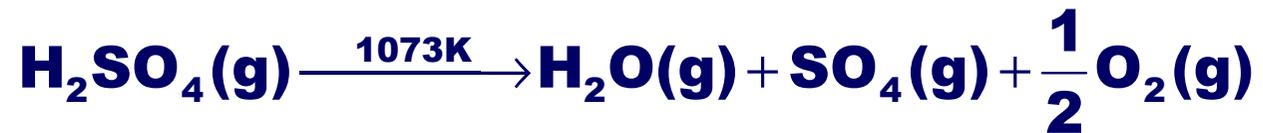
$$\Delta H_{\text{m}}^{\theta} = 131.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

要反应得以进行，则需供给热量：



这样靠“内部燃烧”放热，供焦炭或天然气与水作用所需热量，无须从外部供给热量。

● 热化学循环法制 H₂



- 电解 20% NaOH 或 15% KOH 水溶液，耗能大，效率也只 32%



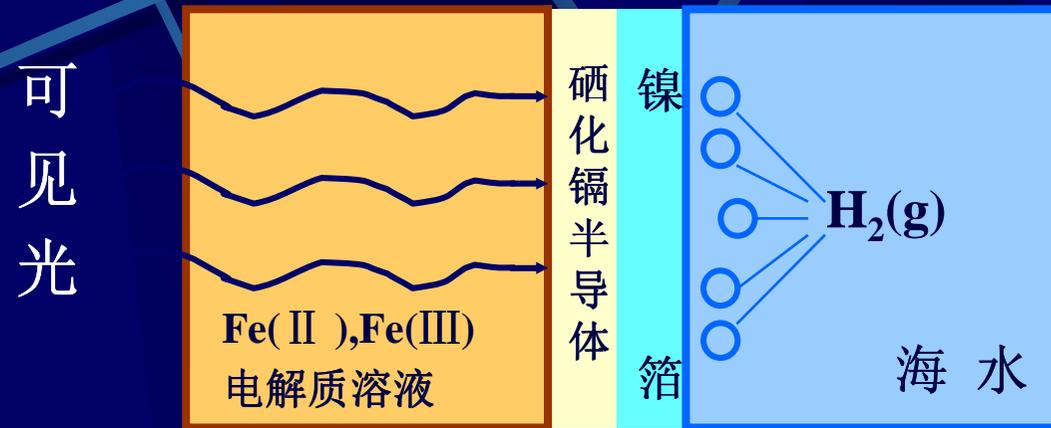
有文献报道，加热(383~423K)加压(1013~3039kPa)，效率可提高到 90% 以

最近，日本有人把太阳能电池板与水电解槽连接在一起，电解部分的材料在产生氢气一侧使用钼氧化钴，产生氧气一侧则使用镍氧化钴。使用1平方米太阳能电池板和100毫升电解溶液，每小时可制作氢气 20 升，纯度为 99.9%。

● 生物分解水制氢

生物体分解水不需要电和高温，科学家们试图修改光合作用的过程来完成这一技术。小规模实验已成功。

● 从海水中制氢



原理：当可见光照射在半导体膜上时，电子被激发进入导带而留下空穴(低能级的电子空间)。在导带中电子移动到金属薄膜与海水之间表面上，水即被还原产生H₂。同时，空穴迁移到半导体与电解质间的表面，来自Fe²⁺的电子填充空穴。

4 氢的用途

氢气重要的用途之一是作为合成氨工业的原料，氨又是生产硝酸，进一步生产硝酸铵的原料。

高温下，氢气能将许多金属氧化物或金属卤化物还原成单质，人们经常利用氢气的这一性质制备金属单质。



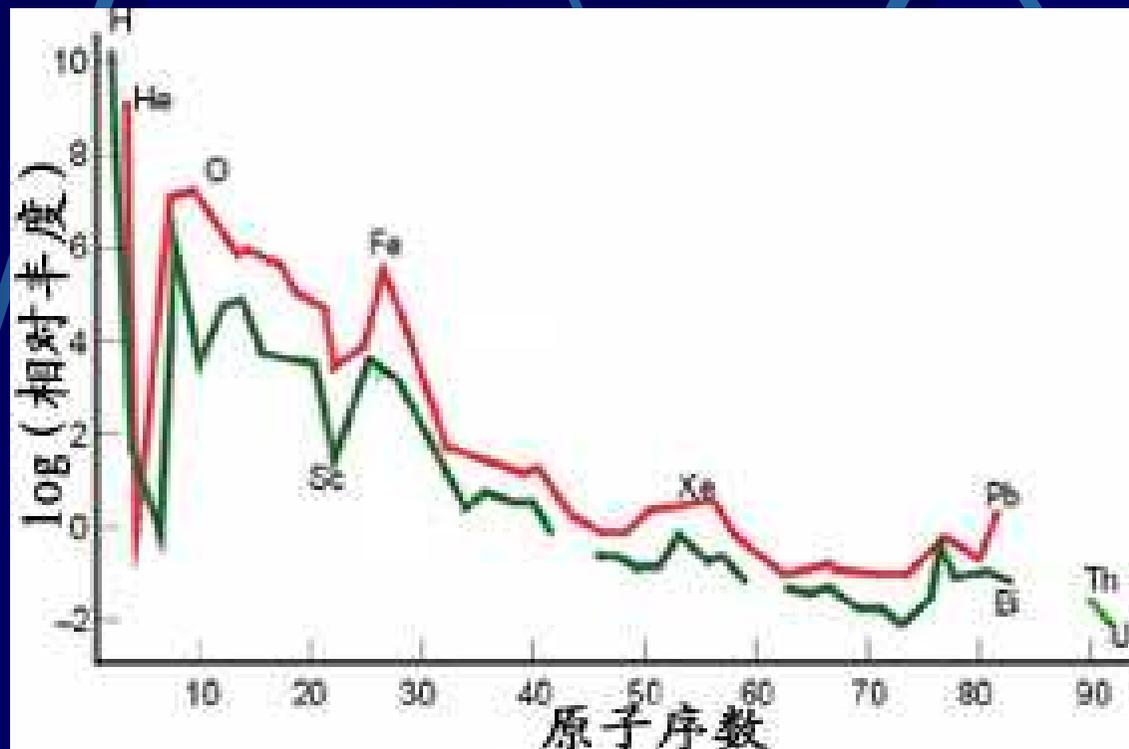
氢气也是一种重要的有机化工原料，如不饱和的有机分子的氢化等都需要氢气。

氢气是重要的无污染燃料。氢气在氧气或空气中燃烧时，火焰温度可以达到**3273K**左右，工业上利用此反应切割和焊接金属。

液态氢可把除氦以外的其它气体冷却并转变成固体。同温同压下，所有气体中氢气的密度最小，常用来填充气球。

存在

氢是宇宙中丰度最高的元素，在地球上的丰度排在第15位
某些矿物（例如石油、天然气）和水是氢的主要资源，大气中 H_2 的含量很低是因为它太轻而容易脱离地球引力场



★ 氢的存在状态

氢的状态	金属氢(s)	液态氢(l)	固态氢(s)
------	--------	--------	--------

密度/(g·cm ⁻³)	0.562	0.071	0.089
--------------------------	-------	-------	-------



液态或固态氢在上百万大气压的高压下变成的
导体、由于导电是金属的特性，故称金属氢

5 氢的独特键型

(1) . 非整比化合物

(2) . 氢桥键

(3) . 氢键

(4) . 氢化合物



二元氢化合物在周期表中的分布

氢的大多数二元化合物可归入下述三大类中的某一类。但是这种分类的界限也不十分明确，结构类型并非非此即彼，而是表现出某种连续性。

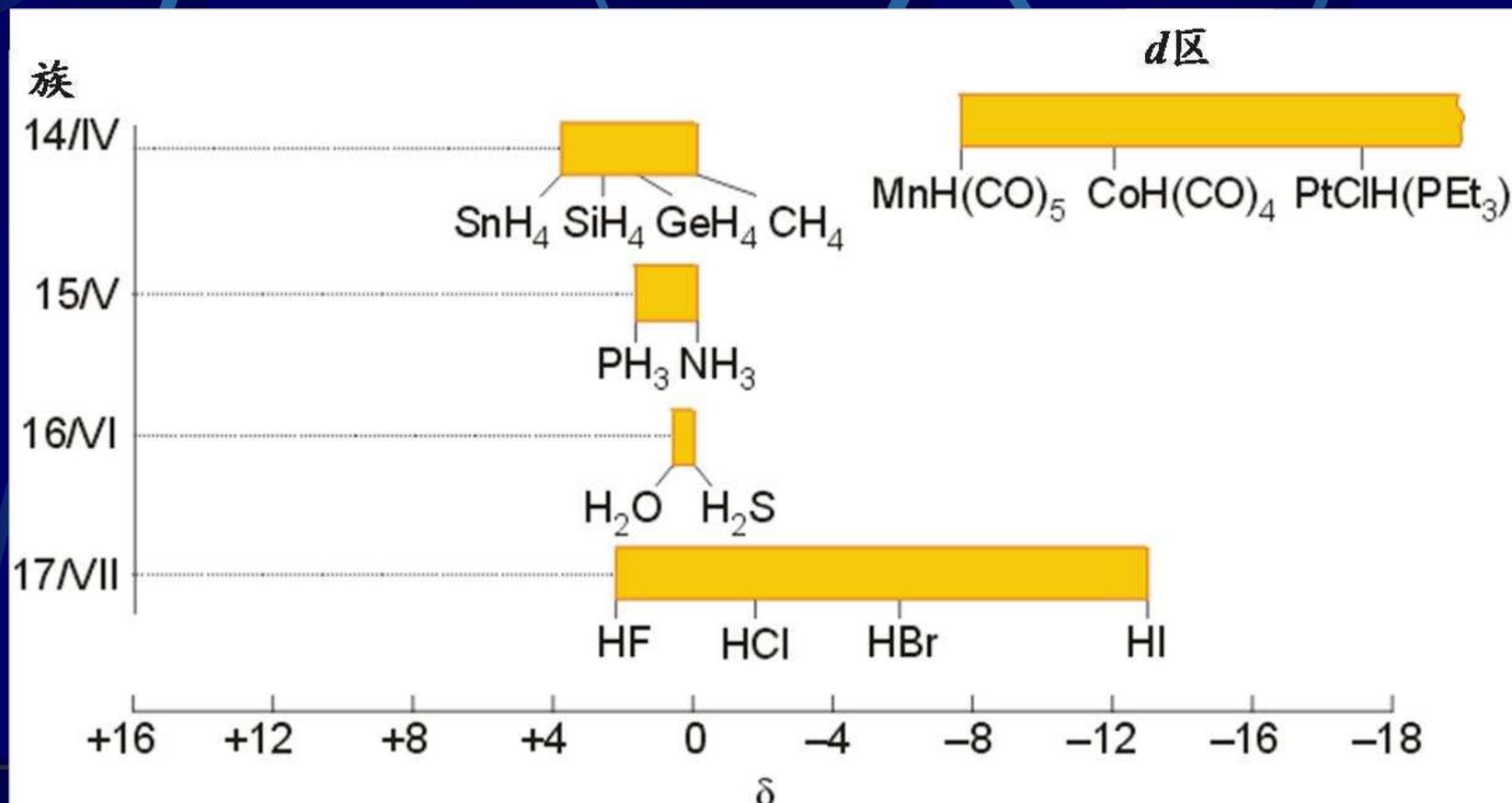
	1	2											13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li	Be											B	C	N	O	F	He
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Legend:

- 似盐型 (Light Brown)
- 金属型 (Yellow)
- 中间型 (Light Blue)
- 分子型 (Green)
- 未知 (White)

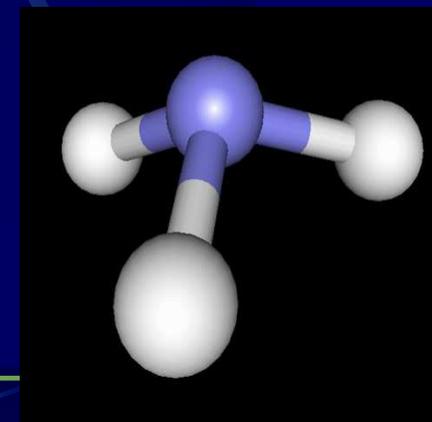
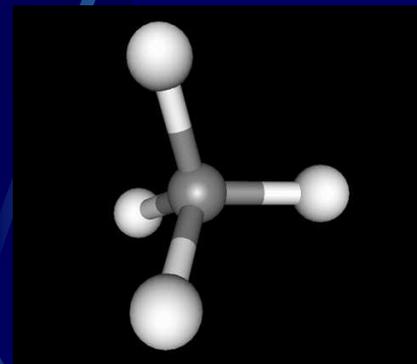
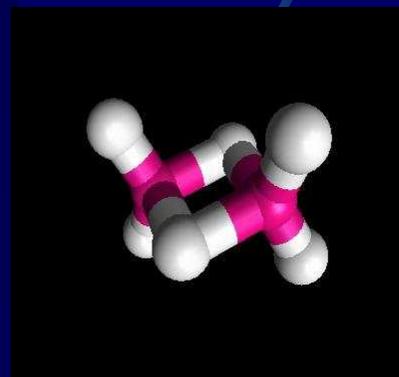
分子型氢化合物

除铝、铍和钋外，第13至第17族元素都形成这类氢化合物。它们以其分子能够独立存在为特征。



(1) 存在形式

- 缺电子氢化物，如 B_2H_6 中心原子 B 未满足 8 电子构型。
- 满电子氢化物，如 CH_4 中心原子价电子全部参与成键。
- 富电子氢化物，如 NH_3 ，中心原子成键后有剩余未成键的孤电子对。



(2) 熔沸点低，通常条件下为气体

(3) 因共价键极性差别较大而化学行为复杂

似盐型氢化物（离子型）

- (1) 电正性高的 s 区金属似盐氢化物是非挥发性，不导电并具有明确结构的晶形固体。
- (2) H^- 的半径在 126 pm(LiH)与154 pm(CsH) 之间，如此大的变化幅度说明原子核对核外电子的控制较松弛。 H^- 与 X^- 所带电荷相同，半径介于 F^- 与 Cl^- 间，因此才显示出 NaCl 型。

(3) H^- 存在的重要化学证据：电解其与碱金属的熔融物，阳极放 H_2 ： $2\text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{e}^-$

(4) 与水反应的实质是： $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$

此时 H^- 表现出强还原性、不稳定性和强碱性。

金属型氢化物(*Metallic hydrides*)

1. 在周期表中的分布

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
MH	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn				
MH ₂														
MH	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				
MH ₂														
MH ₃														
MH	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				
MH ₂														
MH ₃														
MH ₂	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
MH ₃														
MH ₂	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
MH ₃														

已知的是 (Yellow)
未知的是 (White)

Th_4H_{15} Np_4H_{15}

- (1) 大部分是用单质直接化合的方法制备。
- (2) 都有金属的电传导性和显有其他金属性质如磁性。
- (3) 除 $\text{PbH}_{0.8}$ 是非整比外，它们都有明确的物相。
- (4) 过渡金属吸氢后往往发生晶格膨胀，产物的密度比母体金属的大。

(5) 成键理论

- 氢以原子状态存在于金属晶格中。
- 氢以 H^+ 存在于氢化物中，氢将电子供入化合物的导带中。
- 氢以 H^- 形式存在，每个氢原子从导带取得1个电子。

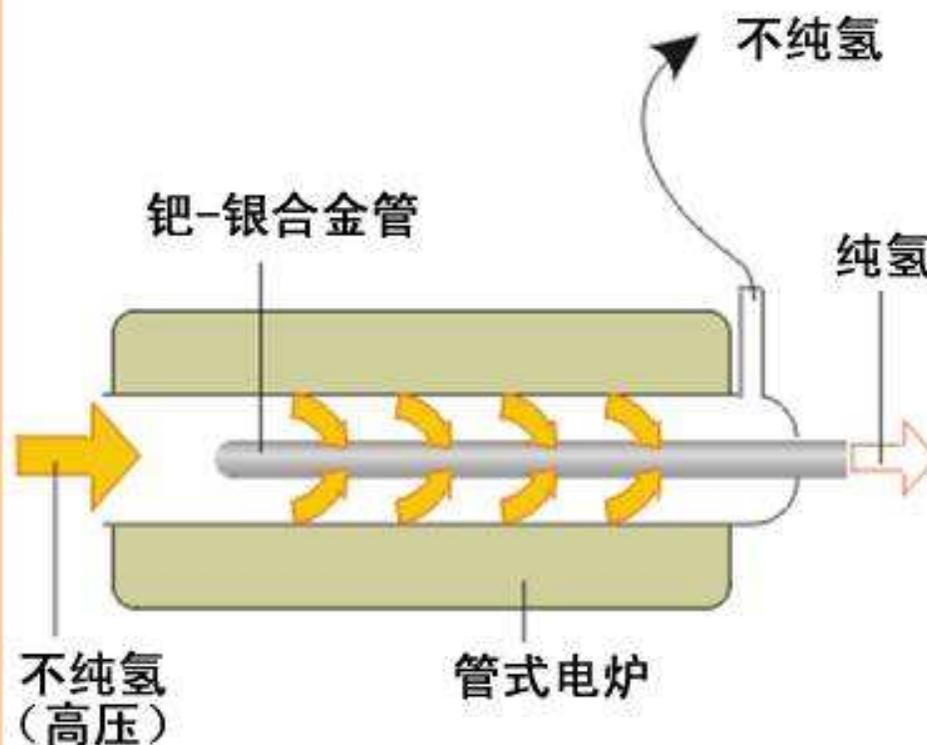
(6) 金属 Pt 具有催化作用，可以被解释为表面 Pt 原子形成 Pt-H 键的键焓大得足以使键断开，却不足以补偿 Pt-Pt 金属键断裂所需的能量。

(7) 可逆储氢材料

1体积 金属Pd 可吸收 700 体积 H_2 ,
减压或加热可使其分解:



钯的这一性质被用于制备超纯氢：基于微热时， PdH_2 分解，由于压差和 H 原子在金属 Pd 中的流动性，氢以原子形式迅速扩散穿过 Pd-Ag 合金而杂质气体则不能。



含 H_2 量大于同体积液氢

化学元素中，氢在哪些方面显得独一无二？

1. 氢是宇宙中丰度最大的元素，按原子数计占90%，按质量计则占75%。
2. 氢的三种同位素质量之间的相对差值特别高，并因此而各有自己的名称，这在周期表元素中绝无仅有。
3. 氢原子是周期表中结构最简单的原子。
4. 氢化学是内容最丰富的元素化学领域之一。
5. 氢形成氢键。如果没有氢键，地球上不会存在液态水！人体内将不存在现在的DNA双螺旋链！
6. 氢是周期表中唯一尚未找到确切位置的元素。

9.3 稀有气体

稀有气体相当稳定。稀有气体原子在一般条件下不易得到或失去电子而与其它原子形成化学键。通常，由于稀有气体以原子状态存在，原子之间仅存在着微弱的范德华力，主要是色散力。它们的蒸发热和在水中的溶解度都很小，随着原子序数的增加而逐渐升高。

氦是所有气体中最难液化的，大约 2.2 K 时液氦会由一种液态转变到另一种液态。温度在 2.2 K 以下的液氦具有许多反常的性质，例如超导性、低粘滞性等。氦不能在常压下固化，这也是一种特性。

所有氦的同位素都有放射性。

稀有气体的发现：

“第三位小数的胜利”。

英国物理学家 **Rayleigh**（雷利）发现，分解氮的化合物得来的氮气每升 **1.251 g**，而从空气中分离出来的氮气每升 **1.257 g**。他坚信自己的实验结果，但又百思不得其解。**W. Ramsay**（莱姆赛）与雷利合作，他们经过不懈的努力，除去空气的所有已知成分，在 **1894** 年第一次从空气中分离出氩 **Ar**。

1 应用

为反应提供惰性环境。如：在冶炼金属钛的过程中，要用氩气或氦气作保护气。

氦气密度低，在一定场合下用它代替氢气，比使用氢气安全得多。

液氦被用于超低温的保持，这是超导技术所的必要条件。

氙灯作为光源有“人造小太阳”之称；而氖放出十分美丽的红光，氖灯俗称霓虹灯，被广泛地用于广告和标牌。

2 稀有气体的化合物

已知稳定的化合物仅包括元素 **Kr**、**Xe**、**Rn** 的共价化合物，但是利用质谱已经观察到 **He**、**Ne** 以及其它稀有气体的极不稳定的化合物。氡 **Rn** 可以形成 **RnF₂**，但由于放射性强，半衰期很短，所以对氡的化合物研究较少。

目前，研究较多的是一些稳定的稀有气体化合物，如 **Xe** 与高电负性的 **F**、**O** 和 **Cl** 的化合物，近些年来少量含有 **Xe—N** 键和 **Xe—C** 键的化合物也有报道。

$[\text{Xe}^+][\text{PtF}_6^-]$ 橙黄色固体

首次合成的第一个稀有气体化合物

思路：已合成 $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$



$$r_{\text{O}_2^+} = 201 \text{pm}$$

$$r_{\text{Xe}^+} = 210 \text{pm}$$

$$U = \frac{138940 Z_1 Z_2 A}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



(1) . 氟化物

XeF_2 XeF_4 XeF_6 需高温合成

$\text{Xe} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{XeF}_2 \text{ XeF}_4 \text{ XeF}_6$ 的结构

都能与水反应



XeF_4 遇水发生歧化反应:



XeF_6 遇水猛烈反应，低温水解较平稳，不完全



是优良且温和的氟化剂

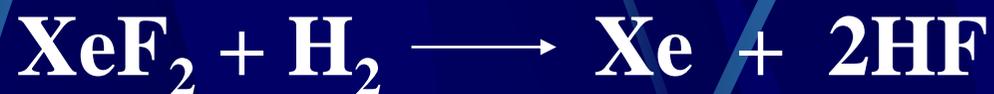


盛氟化氙的容器不能用玻璃或石英，用镍制容器



▲ **Figure 7.28** Crystals of XeF_4 , which is one of the very few compounds that contain a group 8A element.

Xe 的氟化物都是强氧化剂



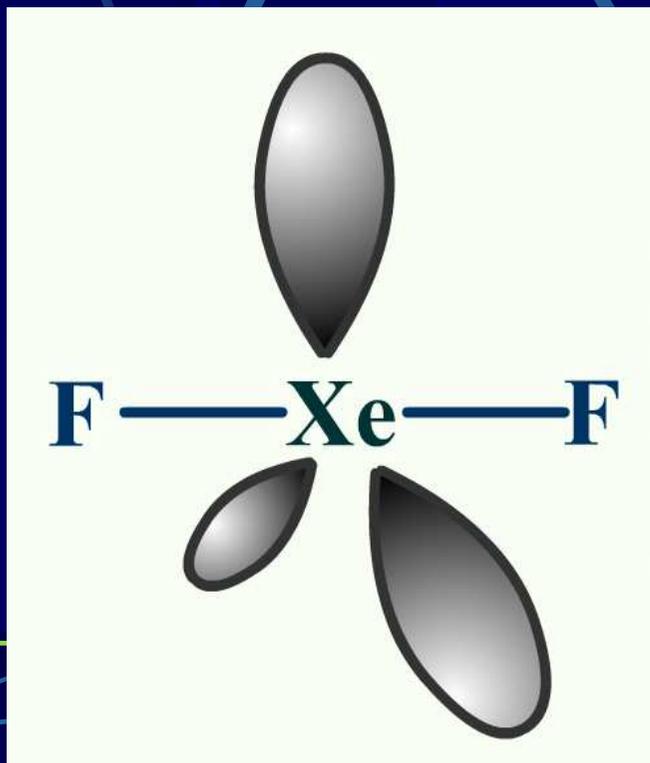
结



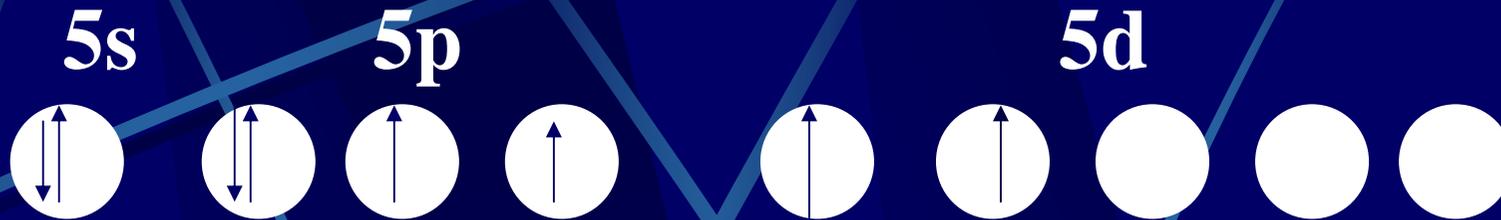
XeF₂:



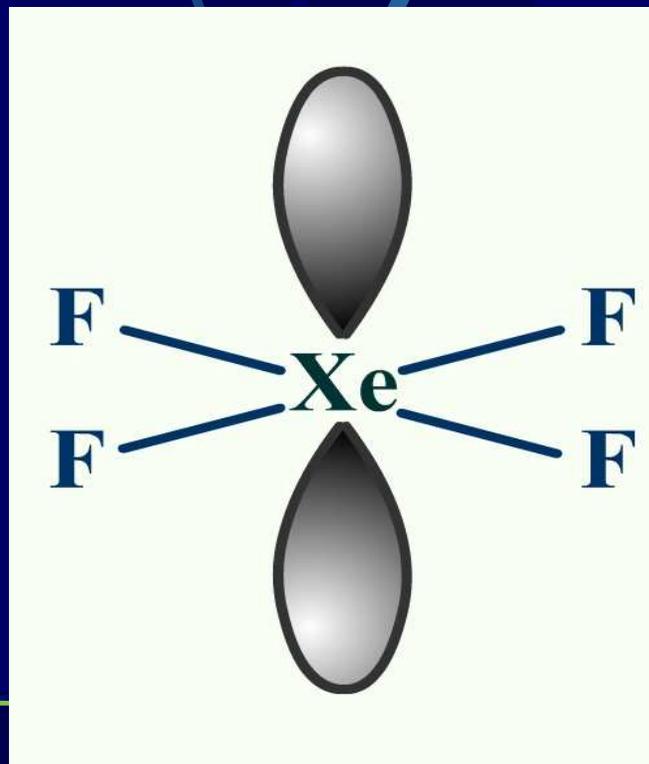
Sp³d杂化 (三角双锥)



XeF₄:



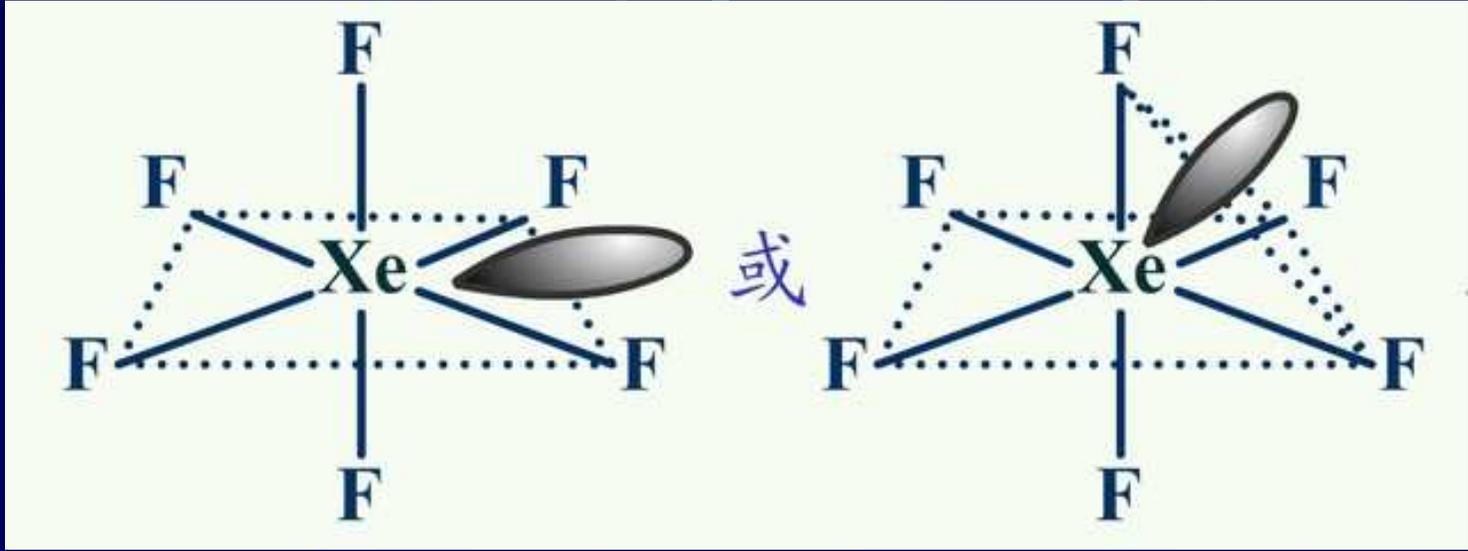
Sp³d²杂化 (八面体)



XeF_6 :



Sp^3d^3 杂化 (变形八面体)



(2) . 氧化物

