

1 氧及其化合物

1.1 单质氧

我们所熟知的氧的单质是氧气和臭氧.

1.1.1 O₂

Substance O₂

氧气是无色气体,常压下在90.2 K时液化为淡蓝色的液体,在54.4 K时凝固为淡蓝色固体.

氧气微溶于水,在室温常压下的溶解度大约为10 mg/L.

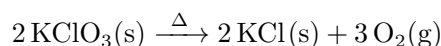
O₂的结构 O₂是少数几种具有偶数个电子而(在基态下)保持顺磁性的分子.基态O₂的分子轨道表示式为

$$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$$

需要注意的是,O₂尽管是特殊的,但它并没有发生s-p混杂.

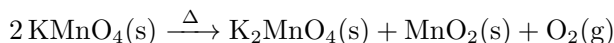
O₂的制备 制备氧气主要通过含氧化合物的分解¹.实验室一般采取如下方法:

1 热分解KClO₃.分解的反应方程式为



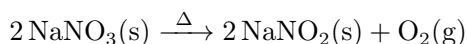
这一反应需要400 ~ 500°C的温度.如果加入MnO₂作为催化剂,则温度可以降低到150°C,但产物中会不可避免地出现少量ClO₂.

2 热分解KMnO₄.分解的反应方程式为

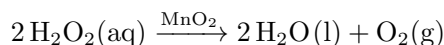


如果所用的KMnO₄足够纯,那么这种办法可以生成非常纯净的O₂.

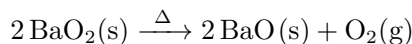
3 硝酸盐的热分解.以NaNO₃为例,分解的反应方程式为



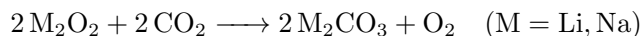
4 过氧化物的分解.典型的有H₂O₂在MnO₂催化下的分解



或者金属的过氧化物的热分解,如



5 碱金属过氧化物与CO₂反应.Na₂O₂与CO₂的反应以前被用于潜水员,消防员等的供氧设备中,而宇航密封舱则考虑到重量因素采用Li₂O₂.反应的方程式如下:



这一反应的好处是既产生O₂,又消耗CO₂.

¹虽然更经济的方法是直接购买氧气罐.在工业上,通过液化的方法分离空气中的各组分已经是一项成熟的技术.

单线态O₂ 基态的O₂又称作**三线态氧**,记作 $^3\Sigma_g^-$.

O₂的第一激发态又称作**单线态氧**,其中两个电子成对地占据一个 π_{2p}^* 轨道,记作 $^1\Delta_g$.O₂的第二激发态中,两个电子自旋反平行地分占 π_{2p}^* 轨道,记作 $^1\Sigma_g^+$.

单线态O₂与基态O₂的能量差为 $94.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.由于单线态氧向基态的跃迁是自旋禁阻的,因此气相中的单线态氧的寿命较长,大约在54 ~ 86 ms左右.

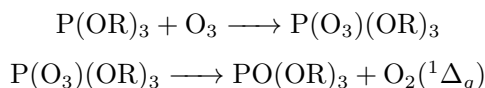
单线态氧需要特殊的方法制备.

1 最简单的方法是H₂O₂与NaOCl的反应:



如果将Cl₂通入较浓的NaOH与H₂O₂的混合液中,可以看到闪烁的红光.这是由于单线态氧向基态跃迁所致.

2 在有机溶剂中,也可以采用亚磷酸酯和O₃在低温下形成加合物后分解的方式制备单线态O₂:



单线态氧在有机化学中有着重要的应用.作为烯烃的等电子体,它可以发生ene反应,环加成反应等周环反应.

固态O₂的结构 固态O₂具有多种不同的晶型.

1 α -O₂

浅蓝色晶体,属于单斜晶系,正常大气压下生成于23.8 K以下.

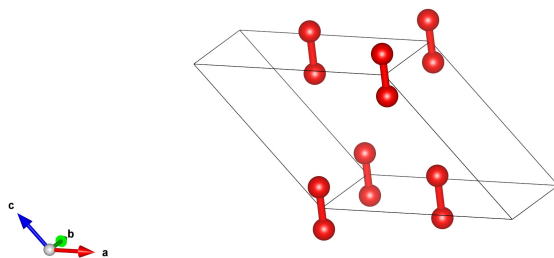


图 1: α -O₂的晶体结构示意图

2 β -O₂

淡蓝色至粉红色晶体,属于三方晶系,正常大气压下生成于43.8 K以下.

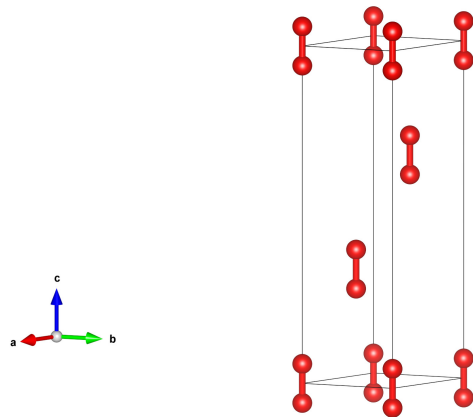
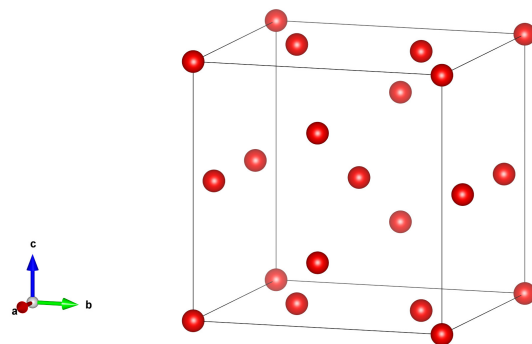


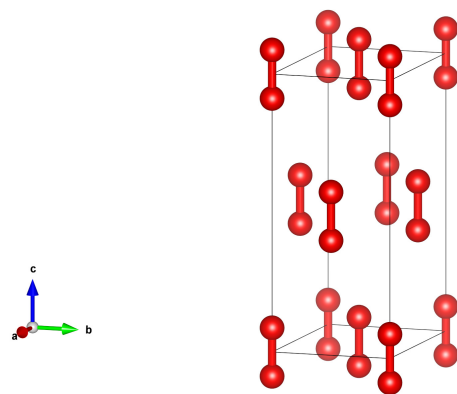
图 2: β -O₂的晶体结构示意图

3 γ -O₂

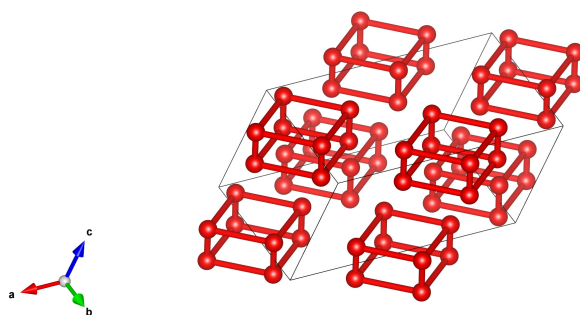
淡蓝色晶体,属于立方晶系,正常大气压下生成于54.4 K以下.

图 3: γ -O₂的晶体结构示意图4 δ -O₂

橙色晶体,属于正交晶系,室温时生成于9 GPa以上.

图 4: δ -O₂的晶体结构示意图5 ϵ -O₂

深红色至黑色晶体,属于单斜晶系,室温时生成于9 GPa以上. ϵ -O₂又被称作**红氧**,其中含有O₂的四聚体O₈.

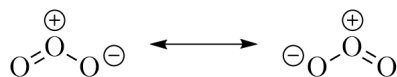
图 5: ϵ -O₂的晶体结构示意图

可以看到,O₈是由四个O₂作用形成的菱面体簇合分子,这与S₈有明显区别.

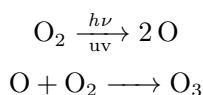
1.1.2 O₃*Substance O₃*

O₃俗称臭氧,室温下为淡蓝色气体,有淡淡的鱼腥味.常压下在161.2 K时液化为深蓝色液体,在80.6 K时凝固为紫黑色固体².

O₃的结构 O₃为折线形分子,中心O原子为sp²杂化,键角为116.8°.O₃的HOMO轨道系数最大处在两端的O原子上,这与其共振式中两端O原子带形式负电荷也相符合.

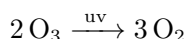
图 6: O₃的共振式

自然界中的O₃ 自然界中的O₃主要来源于以下途径:



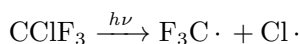
即O₂在光照作用下分解生成O原子,O原子再与O₂化合形成O₃.

除了O₃在光谱的红端500 ~ 700 nm处的强烈吸收使其显现蓝色以外,我们关心得更多的,O₃的另一个重要吸收区域位于紫外220 ~ 290 nm处,O₃吸收这一波长的光后重新分解形成O₂:

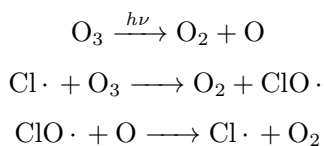


大气中的臭氧层正是因此而将太阳辐射中的紫外线吸收,保护了地球表面居民们免遭强烈辐射.

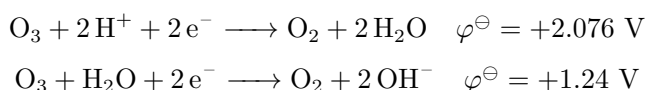
然而,以氟利昂CClF₃为代表的物质对臭氧层有巨大破坏.它们性质稳定,进入大气后则被紫外光照射而生成Cl·:



而Cl·可以催化O₃的分解:

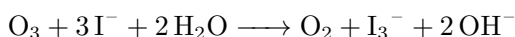


O₃的反应 O₃具有强氧化性,其标准电极电势数据如下:



需要注意的是,O₃作为氧化剂,还原产物一般为O₂.

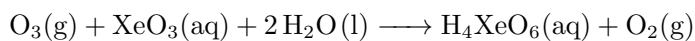
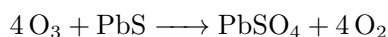
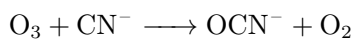
测定O₃/O₂混合气体中O₃的含量可以通过碘量法.在硼酸缓冲液中,O₃与I⁻发生如下反应



然后用Na₂S₂O₃进行反滴定即可.注意氧化产物为I₃⁻,而没有进一步被氧化.这可能是动力学因素导致的.

O₃作为氧化剂的其它典型反应列举如下:

²值得注意的是,O₃和I₂是唯二的紫黑色固体单质.



等等.

关于 O_3 的另一类重要反应,即形成臭氧化物 MO_3 的反应,我们留到后面再叙.

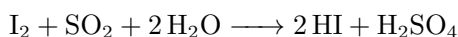
1.2 氧的化合物

1.2.1 -2氧化态:水

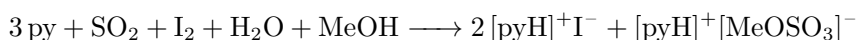
Substance H_2O

水的化学式为 H_2O ,在常温下是无色无味的液体.在标准大气压下,水的沸点是373.15 K,凝固点是273.15 K.

滴定微量 H_2O 的方法 我们先来介绍测定微量水的方法—Karl Fischer法.这一方法的原理是 I_2 氧化 SO_2 时需要定量的水参与反应:



然而,实际条件下需要加入碱使得反应进行得完全.一般选用吡啶和甲醇作为辅助试剂,此时 I_2 与 H_2O 的计量比为1 : 1,反应方程式为



滴定时,将试样加入甲醇溶液中,然后用含有 I_2 , SO_2 和吡啶的甲醇溶液(即Fischer试剂)进行滴定.过量的Fischer试剂显示棕色,可以作为判断终点的依据.

需要注意的是,这一方法的计量比很容易被混淆³.

水的电离与水合质子 我们已经知道水可以进行自耦电离:



除了 H_3O^+ 以外,还有多种多样的水合质子 $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$.它们的结构如下.

1 H_3O^+ .作为 NH_3 的等电子体, H_3O^+ 也是三角锥型的离子.它存在于 $[\text{H}_3\text{O}][\text{SbF}_6]$, $[\text{H}_3\text{O}][\text{HSO}_4]$ 等多种晶体中.

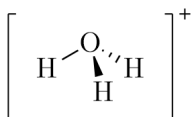


图 7: H_3O^+ 的结构

2 H_5O_2^+ .它存在于多种晶体中,既有交错式,也有重叠式.

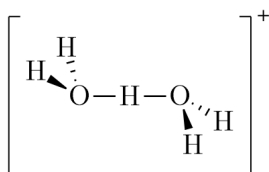


图 8: H_5O_2^+ 的结构

³Fischer当年发明这一方法时就弄错了计量比,直到后来才被纠正.

3 H_7O_3^+ 和 H_9O_4^+ .



图 9: H_7O_3^+ 和 H_9O_4^+ 的结构

4 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$. 它最初被发现于笼状阳离子 $[(\text{C}_9\text{H}_{18})_3(\text{NH})_2\text{Cl}]^+$ 在盐酸溶液析出的结晶中. 该固体中的 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 被周围的 Cl^- 离子所稳定. 下面是该笼状阳离子结构和水合氢离子的结构.

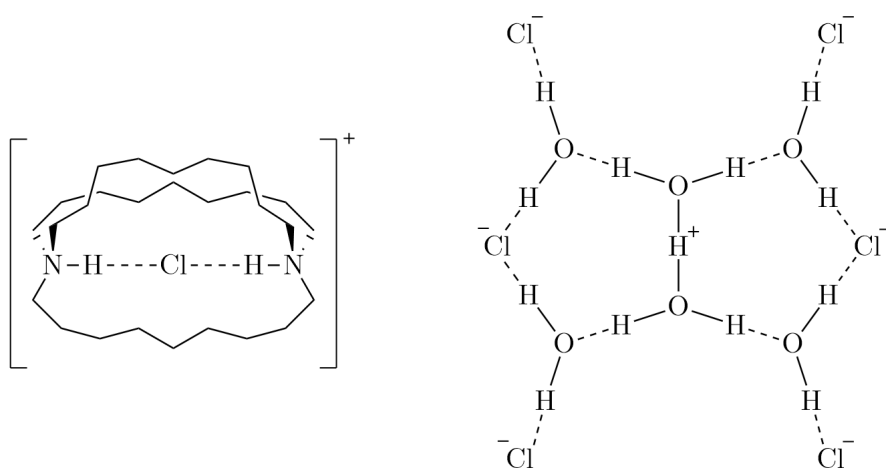


图 10: $[(\text{C}_9\text{H}_{18})_3(\text{NH})_2\text{Cl}]^+$ 和 $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ 的结构

各种晶型的冰 我们现在来介绍各种晶型的冰.

1 冰- I_h

冰- I_h 是冰的最常见的晶型, 其晶体结构示意图如下.

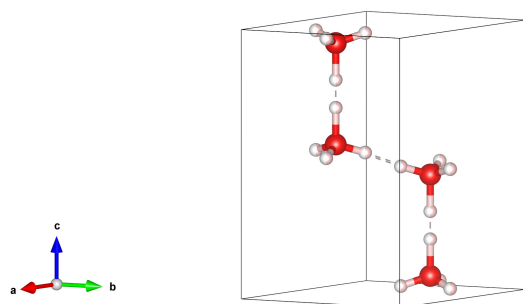


图 11: 冰- I_h 的晶体结构

冰- I_h 中, O 做六方密堆积, 每两个 O 之间有一个 H 原子. 所有 H 都是统计分布的, 它与某一边的 O 形成化学键, 与另一边的 O 形成氢键.

一个值得考虑的问题是冰- I_h 的残余熵. 我们可以推导如下.

Derivation.

考虑到六方冰中O原子做六方密堆积排列,因此O的位置就固定不动.

由于固态的冰中存在氢键网络,每个O原子都通过氢键和周围四个O原子连接,因此我们需要做一个假设,即每个O原子周围都有两个H与其距离较远,另外两个与其距离较近.这对应着O形成两根O—H化学键和两根O··H氢键.

这样,我们只需要考虑H的位置即可.对于1 mol冰中的2 mol H原子,都有两种状态,即处于两个O原子之间离其中某个O原子更近的位置.这样的微观状态数一共有 2^{2N_A} 种.

考虑到O原子对H原子的位置,每个O原子周围恰好有两个H靠近,两个H远离.这样的概率为

$$P_O = \frac{C_4^2}{2^4} = \frac{3}{8}$$

于是总的微观状态数为

$$\Omega = 2^{2N_A} \cdot (P_O)^{N_A} = \left(\frac{3}{2}\right)^{N_A}$$

于是

$$S = k_B \ln \Omega = R \ln \frac{3}{2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 3.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

冰- I_h 的氢键网络使得其密度小于水.当冰- I_h 融化时,约有 $\frac{1}{4}$ 的氢键被破坏,并且这一比例将随着温度升高而持续增大,从而使得 H_2O 分子相互靠近,密度增大.另一方面,温度升高将使得分子热运动加剧,从而使密度减小.这两个效应的净结果是 H_2O 的密度在 3.98°C 时达到最大.

2 冰- I_c

冰- I_c 的结构与冰- I_h 十分相近,区别只在于冰- I_c 中的O原子做立方最密堆积,而H分布的方式则相同.

1.2.2 -1氧化态

在O的-1氧化态中最重要的化合物就是过氧化氢.其余的过氧化物,处于内容的连续性的考虑,放在1.2.4中进行介绍.

Substance H_2O_2

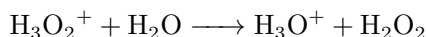
过氧化氢,化学式为 H_2O_2 .纯净的 H_2O_2 为几乎无色(带有非常浅的蓝色)的液体. H_2O_2 可以与 H_2O 任意比例地互溶,这是由于两者形成氢键的缘故.实验室中常用的是3%~30%的过氧化氢水溶液,称为双氧水.

H_2O_2 的酸性 H_2O_2 是比 H_2O 稍强的酸:



这可能是由于O的吸电子效应所致.另一方面, HOO^- 是比 HO^- 更好的亲核试剂,因为两个O原子的孤对电子排斥使得HOMO能量升高.

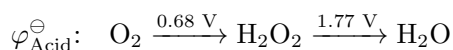
也正因为O的吸电子效应, H_2O_2 的碱性比 H_2O 弱得多.下面这一反应



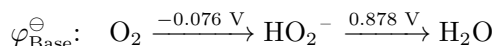
的平衡常数估计在 10^6 以上.

液氨能与 H_2O_2 反应生成白色的 NH_4OOH 固体,其中含有 NH_4^+ 和 OOH^- 离子,但熔融时似乎只存在由氢键联系的 NH_3 和 H_2O_2 分子.这导致其熔点只有 25°C ,明显低于一般的离子化合物.

H₂O₂的氧化还原性 在酸性条件下,H₂O₂是很好的氧化剂,但在强氧化剂存在时也可以作为还原剂.

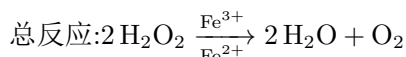
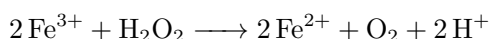
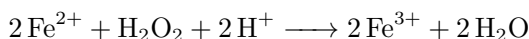


而在碱性条件下,H₂O₂是中等的氧化剂.



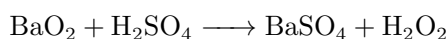
无论是作为氧化剂还是还原剂,H₂O₂在水溶液体系中都不会引入杂质.因此,H₂O₂是实验室中常用的氧化剂.

从标准电极电势看,H₂O₂容易发生歧化.这在由催化剂的存在下进行地十分迅速.事实上,这一分解反应的催化剂大多是那些处于氧化态时可以氧化H₂O₂,处于还原态时可以被H₂O₂氧化的物质.我们以Fe³⁺/Fe²⁺电对为例,催化反应的方程式为

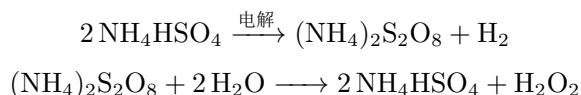


因此,在酸性溶液中还原电势处于0.68 V和1.77 V之间的物质理论上均可催化这一反应.各种过渡金属离子,例如Fe²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺的存在都会加速这一反应.此外,光照或加热也可以促使H₂O₂分解.因此需要将其存放在棕色瓶中在避光阴凉处保存,并加入稳定剂(常用的有Na₂SnO₃, Na₄P₂O₇和8-羟基喹啉等).

H₂O₂的制备 J.L.Thenard于1818年首次通过酸化BaO₂的方式后减压蒸除H₂O的方式制得了H₂O₂.



后来,人们采用电解-水解法制备H₂O₂.



但以上两种方法都已被乙基蒽醌法所取代.这一方法采用乙基蒽醌和Pd作为催化剂,由H₂和O₂直接合成H₂O₂,具体反应过程如下.

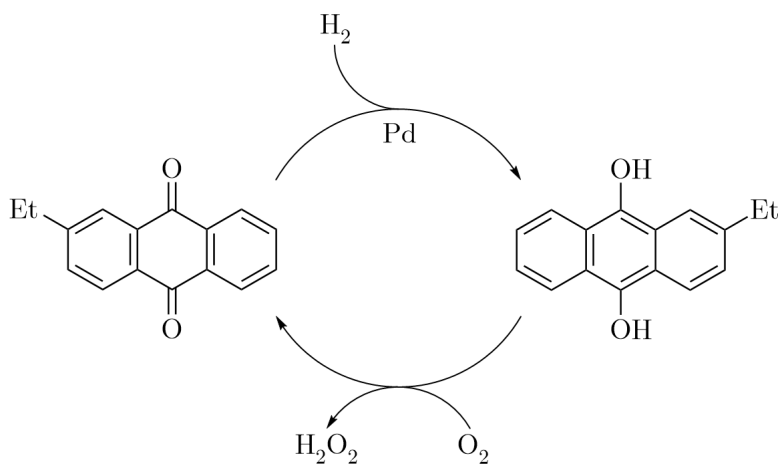


图 12: 乙基蒽醌法制备H₂O₂

工业上采取此方法大量地合成H₂O₂.

1.2.3 正氧化态:氧的氟化物

由于氧的高电负性,几乎只有在与氟形成共价键时才显正价.典型的物质有 OF_2 , HOF 和 O_2F_2 等.

Substance OF_2

OF_2 是一种无色,剧毒的气体,可以冷凝为淡黄色的液体.纯净的 OF_2 对热稳定,直到 200°C 才开始分解.

Substance HOF

HOF 是一种白色固体,于 -117°C 熔化为淡黄色液体. HOF 在室温下迅速地分解为 HF 和 O_2 .

Substance O_2F_2

OF_2 是一种黄色固体,于 -154°C 熔化为淡黄色液体. O_2F_2 极不稳定,甚至在 -160°C 就以每日约4%的速度分解.

氧的氟化物的结构 不出所料地, OF_2 和 HOF 均为折线形分子.它们的键角数据如下(作为对比,这里一并放上 H_2O 的键角数据):

$$\text{OF}_2 \quad \angle(\text{F}-\text{O}-\text{F}) = 103^\circ$$

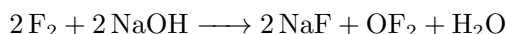
$$\text{HOF} \quad \angle(\text{H}-\text{O}-\text{F}) = 97^\circ$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \angle(\text{H}-\text{O}-\text{H}) = 104.5^\circ$$

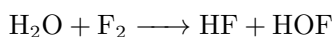
HOF 的键角明显比另外两者更小⁴.这一点可以用**配体紧密堆积模型**⁵(LCP模型)进行解释.LCP模型认为具有两个或多个不同配体的分子中,配位原子间距等于或接近相应配体半径之和.对于 HOF 而言, $\text{H}-\text{O}$ 键明显短于 $\text{F}-\text{O}$ 键,这意味着键角需要更小以满足 H 与 F 之间距离为配体半径之和的条件⁶.

O_2F_2 和 H_2O_2 的结构相似.值得注意的是, O_2F_2 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键长为121.7 pm,明显小于 H_2O_2 中的147.5 pm;而 O_2F_2 中的 $\text{O}-\text{F}$ 键长为157.5 pm,明显大于 OF_2 中的140.5 pm.这可能是由于氧原子的孤对电子对 $\sigma^*(\text{O}-\text{F})$ 轨道的超共轭效应削弱 $\text{O}-\text{F}$ 键而增强 $\text{O}-\text{O}$ 键所致.

氧的氟化物的合成 OF_2 是上述三种化合物中最稳定的,其制备方式也比较简单,将 F_2 通入 NaOH 溶液即可:

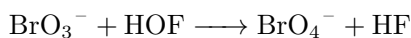


没有证据表明 OF_2 能与水反应生成 HOF ,因此 OF_2 严格意义上不能称作次氟酸酐. HOF 需要于低温下 F_2 与 H_2O 反应得到(最初是在 N_2 气氛中将 F_2 缓慢通过碎冰的表面而少量得到的):



而 O_2F_2 则需要通过对 O_2 和 F_2 的混合气体低压放电得到.

HOF 的反应 HOF 具有强烈的氧化性.典型的反应如下.



鉴于 F_2 能氧化 BrO_3^- 为 BrO_4^- ,这很可能就是反应体系中发生的主要反应之一.

⁴一种扯淡的解释是 H 和 F 之间的经典吸引作用.

⁵R.J. Gillespie, Coord. Chem. Rev. 197 (2000) 51, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00199-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00199-X),

⁶关于LCP模型的更多应用,应该会在后面再提到.

1.2.4 复杂价态的含氧阴离子

过氧化物 我们主要讨论碱金属的过氧化物.它们都可以视作 H_2O_2 的盐,其中含有过氧根阴离子 O_2^{2-} .除了 Li_2O_2 以外,其它碱金属的过氧化物都有着较好的热稳定性.

Substance Li_2O_2

过氧化锂,化学式为 Li_2O_2 ,外观为白色晶型固体. Li_2O_2 的热稳定性尚可,在 195°C 以上开始分解为 Li_2O .

工业上制备 Li_2O_2 是让 LiOH 与 H_2O_2 反应后减压脱水而得.

Substance Na_2O_2

过氧化钠,化学式为 Na_2O_2 ,外观为浅黄色粉末状固体. Na_2O_2 是 Na 在过量 O_2 下燃烧的最终产物,直到约 675°C 以上才开始分解.

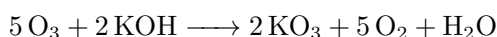
正如上面所说,直接对 Na_2O 氧化就可以制备 Na_2O_2 .用这种方法制备 K_2O_2 , Rb_2O_2 和 Cs_2O_2 则较为困难,因为它们很容易被继续氧化为超氧化物.

过氧化物在工业上作为漂白剂和强氧化剂使用.

超氧化物 超氧化物 MO_2 含有顺磁性的超氧根阴离子 O_2^- .只有较大的阳离子(K^+ , Rb^+ , Cs^+)形成的超氧化物才是较稳定的,对应的碱金属在足量空气中燃烧的产物即为超氧化物.而 Na 和 Li 的超氧化物则需要在低温条件下合成.这再一次说明了极化作用对离子化合物稳定性的影响.

臭氧化物 臭氧化物 MO_3 中含有顺磁性的 O_3^- .它们都是红棕色固体,其稳定性以 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$ 的顺序降低,而尚且没有制备出 LiO_3 .

制备 MO_3 的最佳方法是将 O_3 与干燥的 MOH 粉末作用,再用液氨萃取其中的 MO_3 .以 KO_3 为例,反应的方程式如下:



这一反应的计量系数比较古怪,是同位素标记所得出的结果.