

第11章 氢和稀有气体
(Hydrogen and Noble Gases)

§ 1 氢

§ 2 稀有气体



一、氢的存在和物理性质

1、存在

- ◆ 氢是宇宙中最丰富的元素，在地壳和海洋中的丰度排在第9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。

3

氢有三种同位素。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 0.0156%。

| 中文名称 | 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”。

4

Urey(尤里) was an American physical chemist whose pioneering work on isotopes earned him the Nobel Prize in Chemistry in 1934 for the discovery of deuterium. He played a significant role in the development of the atom bomb, but may be most prominent for his contribution to theories on the development of organic life from non-living matter.

Harold Clayton Urey
(April 29, 1893-January 5, 1981)

5

重水

重水在尖端科技中有十分重要的用途。原子能发电站的心脏是原子反应堆，为了控制原子反应堆中核裂变反应的正常进行，需要用重水做中子的减速剂。电解重水可以得到重氢，重氢是制氢弹的原料。重水虽然在尖端技术上是宝贵的资源，但对人却是有害的。人是不能饮用重水的，微生物、鱼类在纯重水或含重水较多的水中，只要数小时就会死亡。

6

2、物理性质

- ◆ 所有气体中最轻的；
- ◆ 氢是无色、无味无臭的可燃性气体；
- ◆ 易被 Rh、Ni、Pd、Pt 等金属吸附；

7

2、共价型氢化物 (Covalent hydride)

H₂与大多非金属元素反应而得：

| | | | | |
|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------|----|
| B ₂ H ₆ | CH ₄ | NH ₃ | H ₂ O | HF |
| SiH ₄ | PH ₃ | H ₂ S | HCl | |
| AsH ₃ | H ₂ Se | HBr | | |
| H ₂ Te | | HI | | |

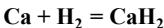
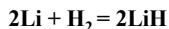
特点：熔沸点低，易挥发，不导电。

10

二、H₂ 的化学性质和氢化物

1、离子型氢化物 (Ionic hydride)

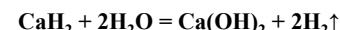
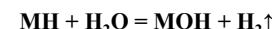
H₂与活泼金属反应而得：



特点：熔点较高，熔融时能导电。

8

该离子型氢化物剧烈水解：



该性质可用来除去有机溶剂或惰性气体中微量水，但溶剂中有大量水不能采用这种方法，因强放热反应会使产生的 H₂ 燃烧。

9

2、共价型氢化物 (Covalent hydride)

H₂与大多非金属元素反应而得：

| | | | | |
|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------|----|
| B ₂ H ₆ | CH ₄ | NH ₃ | H ₂ O | HF |
| SiH ₄ | PH ₃ | H ₂ S | HCl | |
| AsH ₃ | H ₂ Se | HBr | | |
| H ₂ Te | | HI | | |

特点：熔沸点低，易挥发，不导电。

3、金属型氢化物 (Metallic hydride)

H₂与 d 区和 f 区元素形成的二元化合物(H原子填充至许多过渡金属晶格空隙中)，常具金属的外貌和传导性：

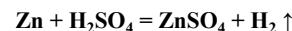


特点：氢原子在较高温度下能在固体中快速扩散，组成是可变的(非化学计量化合物)，是潜在的储氢材料。

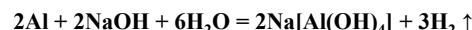
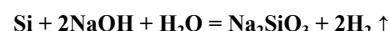
11

三、H₂ 的制备

1. 活泼金属与稀酸：

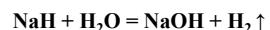
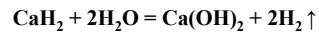


2. 硅或两性金属与强碱：

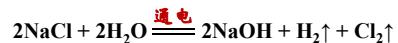


12

3. 氢化物水解:



4. 电解食盐水的副产物:



13

当今制氢最经济的原料是煤和以甲烷为主要成分的天然气，而且都是通过与水(最廉价的氢资源)的反应实现的。

5. 水蒸气转化法:



其中产物氢的三分之一来自于水。

14

6. 水煤气反应:



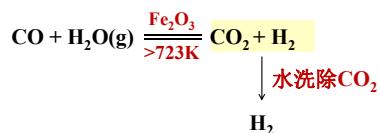
其中产物氢百分之百来自于水。

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 就是水煤气，可做工业燃料，使用时不必分离，但若为了制氢，必须分离出 CO。

15

如何分离?

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 CO_2 ，然后用水洗涤 CO_2 和 H_2 的混合气体，使 CO_2 溶于水而分离出 H_2 。

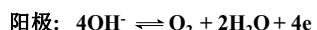


16

7. 电解水:



把太阳能电池板与水电解槽连接在一起，电解液为质量分数为25%的 NaOH 或 KOH 溶液。电解部分的材料：产生 H_2 一侧使用的是铝氧化锆，产生 O_2 一侧则使用镍氧化锆，使用 1m^2 太阳能电池板和 100 ml 电解溶液，每小时可制作氢气 20 升，纯度高达 99.9% (日本)。



17

我国已建成大型制氢设备



大容量电解槽体



H_2 大型制氢站



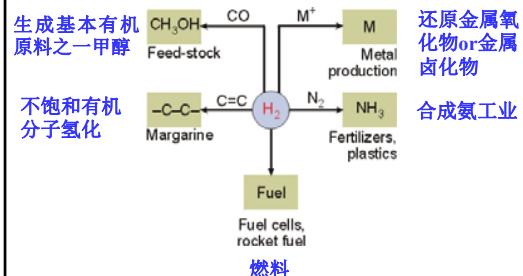
氢气纯化装置



氢气储罐群

18

四、氢能源



19

| 燃料 | 燃烧值 / kJ·kg ⁻¹ |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 氢气 (H ₂) | 120918 |
| 辛烷 (C ₈ H ₁₈) | 48270 |
| 戊硼烷 (B ₅ H ₉) | 64183 |
| 戊烷 (C ₅ H ₁₂) | 43367 |

20

氢能源—21世纪的清洁能源

- 氢燃烧速率快，反应完全，热值高，1kg 氢燃烧放出的热量为1kg 汽油的3倍。
- 氢能源是清洁能源，燃烧产物是水，没有环境污染。
- 与煤气、天然气一样，可采用管道输送。
- 与电能不同，氢可储存起来，在需要时使用。

21

氢能源研究面临的几大问题：

- 氢气的发生 (降低生产成本)
- 氢气的储存
- 氢气的输送 (利用)
- 氢气的安全问题

22

§ 2 稀有气体

一、概述

| 性质 | He(氦) | Ne(氖) | Ar(氩) | Kr(氪) | Xe(氙) |
|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 价电子层结构 | 1s ² | 2s ² 2p ⁶ | 3s ² 3p ⁶ | 4s ² 4p ⁶ | 5s ² 5p ⁶ |
| 原子半径/pm | 122 | 160 | 191 | 198 | 217 |
| I ₁ / kJ·mol ⁻¹ | 2372.2 | 2080.5 | 1520.4 | 1350.6 | 1170.3 |
| 熔点/ °C | -272.25 | -248.6 | -189.4 | -157.2 | -111.8 |
| 沸点/ °C | -268.9 | -246.1 | -185.9 | -153.4 | -108.1 |

沸点是已知物质中最低的。

23

主要用途：

| | |
|----|--|
| He | 大型反应堆的冷却剂，He-O ₂ 呼吸气可防“气塞病”，飞船的飞升气体，保护气 |
| Ne | 霓虹灯，电子工业中的充气介质，低温冷冻剂 |
| Ar | 灯泡填充气，保护气 |
| Kr | 灯泡填充气，同位素测量 |
| Xe | Xe-O ₂ 深度麻醉剂，制造高压“人造小太阳” |
| Rn | “氡管”用于治疗癌症和中子源 |

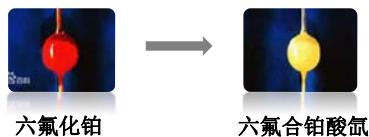
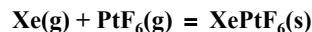
24

气塞病

He气可用来代替 N_2 作人造空气，供深海潜水员呼吸。因为在压强较大的深海里，用普通空气呼吸，会有较多的 N_2 溶解在血液里。当潜水员从深海处上升，体内逐渐恢复常压时，溶解在血液里的 N_2 会放出来形成气泡，对微血管起阻塞作用，引起“气塞症”。He气在血液里的溶解度比 N_2 小得多，用He-O₂混合气体(人造空气)代替普通空气，就不会发生上述现象。

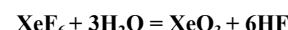
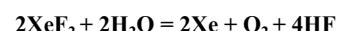
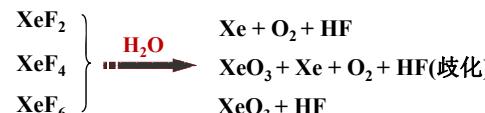
二、稀有气体化合物

英国化学家巴特列在 1962 年制得了第一个稀有气体化合物： $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ （橙黄色）



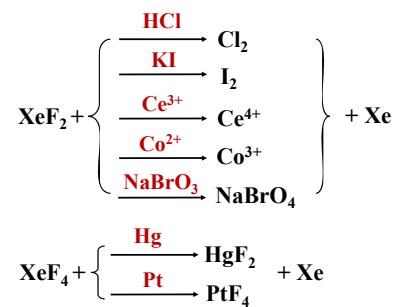
2

(1) 氟化氙易水解:



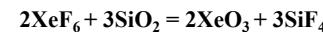
生成的 XeO_3 可以溶解于水并稳定存在，不会进一步氧化水。

(2) 氟化氙的强氧化性:



2

(3) 氟化氙作氟化剂:



2、氧化物

XeO_3 易爆炸，向 XeO_3 的水溶液中通入 O_3 将生成 H_4XeO_6 。



