

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

§ 1 氢

§ 2 稀有气体

苏州大学

§ 1 氢



氢是周期表中唯一尚未找到确切位置的元素:

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

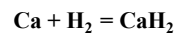
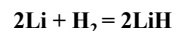
- ◆ 所有气体中最轻的；
- ◆ 氢是无色、无味无嗅的可燃性气体；
- ◆ 易被 Rh、Ni、Pd、Pt 等金属吸附；

7

二、H₂ 的化学性质和氢化物

1、离子型氢化物 (Ionic hydride)

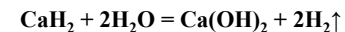
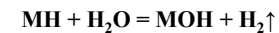
H₂与活泼金属反应而得：



特点：熔点较高，熔融时能导电。

8

该离子型氢化物剧烈水解：

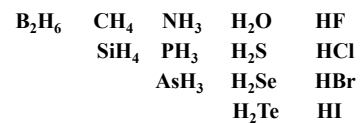


该性质可用来除去有机溶剂或惰性气体中微量水，但溶剂中有大量水不能采用这种方法，因强放热反应会使产生的 H₂ 燃烧。

9

2、共价型氢化物 (Covalent hydride)

H₂与大多非金属元素反应而得：



特点：熔沸点低，易挥发，不导电。

10

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：

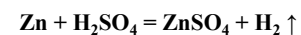


特点：氢原子在较高温度下能在固体中快速扩散，组成是可变的 (非化学计量化合物)，是潜在的储氢材料。

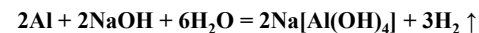
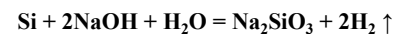
11

三、H₂ 的制备

1. 活泼金属与稀酸：

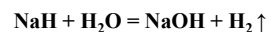
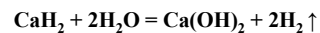


2. 硅或两性金属与强碱：

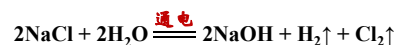


12

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:



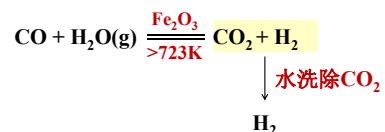
其中产物氢百分之百来自于水。

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 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 一侧使用的是钼氧化钴，产生 O_2 一侧则使用镍氧化钴，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)。

阳极: $4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

17

我国已建成大型制氢设备



大容量电解槽体



大型制氢站



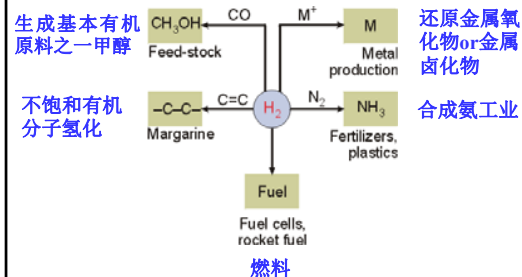
氢气纯化装置



氢气储罐群

18

四、氢能源



19

燃料	燃烧值 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
氢气 (H_2)	120918
辛烷 (C_8H_{18})	48270
戊硼烷 (B_5H_9)	64183
戊烷 (C_5H_{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
$I_1 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	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

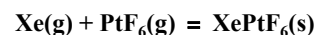
气塞病

He气可用来代替 N₂ 作人造空气，供探海潜水员呼吸。因为在压强较大的深海里，用普通空气呼吸，会有较多的N₂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N₂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N₂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。

25

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)



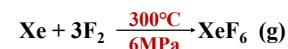
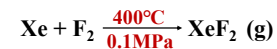
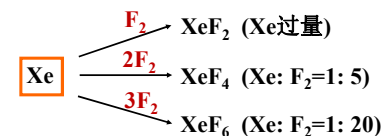
六氟化铂



六氟合铂酸氙

26

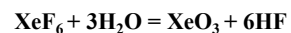
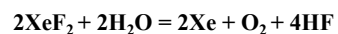
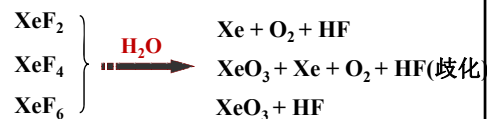
1、氟化物



F₂ 的比例和压力越高，越有利于含氟较高的氟化物(使用镍制容器反应)。

27

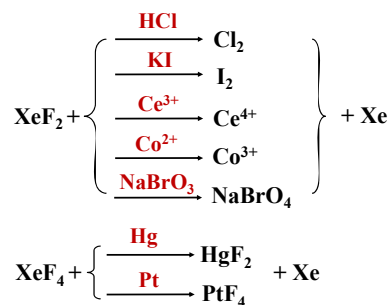
(1) 氟化氙易水解:



生成的 XeO₃可以溶解于水并稳定存在，不会进一步氧化水。

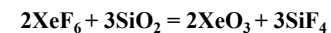
28

(2) 氟化氙的强氧化性:



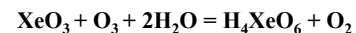
29

(3) 氟化氙作氟化剂:



2、氧化物

XeO₃ 易爆炸，向XeO₃的水溶液中通入O₃将生成H₄XeO₆。



30

