

我的化学笔记

1 氢和稀有气体

稀有元素：自然界中含量少和分布稀少，被人们发现较晚，难以从矿物中提取或是在工业上制备和应用较晚的元素

1.1 稀有元素分类

稀有元素：

- (1) 轻稀有元素：Li, Rb, Cs, Be
- (2) 分散性稀有元素：Ga, In, Tl, Se, Te
- (3) 高熔点稀有元素：Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W
- (4) 稀土元素：Sc, Y, La 及镧系元素

1.2 化合态和游离态

游离态：

- (1) 气态非金属单质
- (2) 固态非金属单质
- (3) 金属单质

注：

过冷状态：液态物质在温度降低到凝固点而仍不发生凝固或结晶等相变的现象。(Cs, Ga)

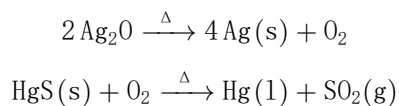
1.3 单质的制取方法

1. 物理分离法

淘洗黄金，分离氧气氮气

2. 热分解法

热稳定性差的某些金属化合物直接加热

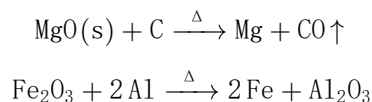


热分解法还用于制备某些高纯单质



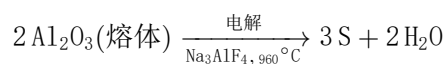
3. 还原法

使用还原剂制取单质的方法叫做还原法。



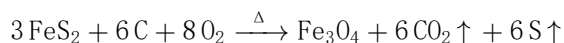
4. 电解法

活泼金属和非金属单质的制备可采用电解法。

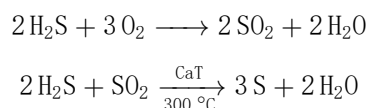


5. 氧化法

用氧化剂制取单质的方法。如制取 S:



也可从 H_2S 制取 S:



1.4 氢

1.4.1 氢原子的成键效应

1. 失去价电子

H^+ 半径小, 具有很强电场, 极化作用很强。

2. 结合一个电子

这是H 与活泼金属形成离子型氢化物如 NaH 、 CaH_2 的成键特征

3. 形成共价化合物

与其他非金属形成共价型氢化物 (HCl 、 H_2S 、 NH_3)。

1.4.2 氢的性质和用途

性质:

1. 溶解度: 氢在水中溶解度很小, 在金属中溶解度却很大。

2. 活泼性: 在常温下不活泼。原因是氢原子半径小, 无内层电子, 所以共用电子对直接受核作用, 形成的 σ 键很牢固, H_2 的解离能很大。

3. 与金属：加热时，与碱金属、碱土金属化合形成离子型氢化物（性质见碱金属/碱土金属部分）；

在过渡型氢化物中，氢以三种形式存在：

- 原子状态存在于金属晶格中
- 氢的价电子进入氢化物导带，以 H^+ 形式存在
- 氢从氢化物导带中得一个电子，以 H^- 形式存在

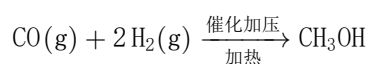
高温下， H_2 作为还原剂与氧化物或氯化物反应，还原某些金属和非金属。

用途：

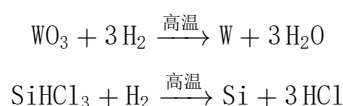
氢的扩散性好，导热性强；熔沸点均低，难液化，可作超低温制冷剂；热值高可作高能燃料。

与碱金属、碱土金属化合形成离子型氢化物（性质见碱金属/碱土金属部分）

化工上，氢气和用于生产甲醇。



食品工业上，则可用于有机物催化加氢。



4. 与非金属：绝大多数 p 区元素与 H_2 反应生成共价型氢化物，它们在固态多数属于分子晶体，故又称分子型氢化物；它们大多是无色的，熔沸点较低；它们的物理性质相似，但化学性质显著不同。

5. 检验：氢气能让粉红色 $PdCl_2$ 水溶液迅速变黑（析出金属钯粉）



6. 温度影响：高温下，氢分子分解为原子氢，具有极强还原性。

1.4.3 氢气的制备

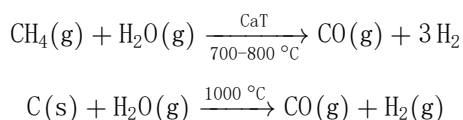
实验室里，用Zn 与盐酸、稀硫酸作用制取氢气：

军事上使用 CaH_2 与水反应制取氢气。

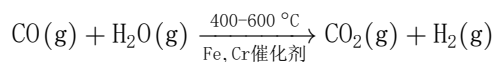
工业上，主要有：

1. 矿物燃料转化法：

制备水煤气：



将水煤气与水蒸气反应



本质上，每一步都是在让C 夺走水中的H

该法制氢伴随大量 CO_2 产生。

2. 电解法

电解NaOH 溶液，则在阴极产生氢气，阳极产生氧气。

1.5 稀有气体

稀有气体：0 族元素所对应的气体单质。

1.5.1 稀有气体的性质和用途

稀有气体原子间存在微弱的色散力，作用力随着原子序数增大而增大（因为分子变形性增大）。

所以，稀有气体的物理性质（熔沸点、临界温度、溶解度）也随着原子序数增大而增大。

1. 氦 (He)

用来代替氧气瓶中 N_2 ，防止潜水员“潜水病”。

2. 氖 (Ne) 和氩 (Ar)

霓虹灯、保护气、冷冻剂。

3. 氙 (Kr) 和氙 (Xe)

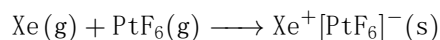
特种光源、麻醉剂。

4. 氡 (Rn)

有放射性，可用于放疗。

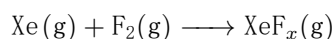
1.5.2 稀有气体化合物

第一个稀有气体化合物：



现在，有稀有气体卤化物、氧化物、含氧酸盐等，大多都与氟化物的反应有关。

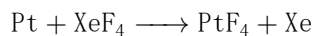
稀有气体氟化物：



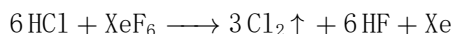
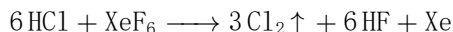
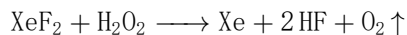
根据F 的用量和时间长短，可分别制得 $x = 2, 4, 6$ 的化合物；反应中若进入湿气，则生成爆炸的 XeO_3 。

XeF_2 与水反应生成Xe 和HF、 O_2 ； XeF_4 、 XeF_6 则与水反应生成固态的 XeO_3

Xe 的氟化物是优良的氟化剂，如：



Xe 的三种氟化物均为强氧化剂，如：



需要注意的是Xe 的氟化物的分子结构。 XeF_4 中有中心原子的 8 个电子，每个F 原子提供一个价电子，价层有 $\frac{8+(4 \times 1)}{2} = 6$ 对电子，为八面体结构。两对孤电子占据对角，四个成键电子对占据四个顶点，为正方形，Xe 位于正方形中心。

2 碱金属和碱土金属元素

2.1 碱金属和碱土金属通性

IA 和 IIA 族元素均只有 1 到 2 个 s 电子，同一周期中，半径大、电荷少。所以，它们的金属晶体中金属键不牢固，单质熔沸点低，硬度小。由于碱土金属比碱金属原子半径小、原子电荷多，因此碱土金属的熔沸点都比碱金属高，密度、硬度都比碱金属大。

总的来说，从上到下熔沸点降低、密度增加、硬度减小、电负性降低、 $E^\theta(\text{M}_2^+/\text{M})$ 绝对值增加，还原性增加。

然而，Li/Li⁺ 的标准电极电势反常，因为其原子半径小，很容易与H₂O 结合放出能量，水合焓代数值最小，

3 过渡元素（二）

3.1 铜族元素

3.1.1 铜族元素通性

铜族元素位于元素周期表 ds 区 IB 族，包含铜 (Cu)、银 (Ag)、金 (Au)、錀 (Rg)。

铜、银主要以硫化物、氧化物矿的形式存在；铜、银、金均有单质状态存在的矿物。

铜族元素原子价层电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$ ，氧化数有 +1, +2, +3；

铜、银、金最常见的氧化数分别为 +2、+1、+3。(铜、金非 +1 的原因可参考它们的氧化电极电势, 并且 Cu^+ 在水中容易与水结合, 导致能量变化, 易歧化为 0、+2 价)

$$E_A^\ominus/V \quad \text{Cu}^{3+} \xrightarrow{-2.4} \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0.159} \text{Cu}^+ \xrightarrow{0.520} \text{Cu}$$

$$E_A^\ominus/V \quad \text{Ag}^{3+} \xrightarrow{-1.8} \text{Ag}^{2+} \xrightarrow{1.980} \text{Ag}^+ \xrightarrow{0.7991} \text{Ag}$$

铜族金属离子有较强的极化力, 本身变形性大, 二元化合物有相当的共价型(如 CuCl_2 为共价化合物)。

与其他过渡金属类似, 易形成配合物。

△ 原因: (1) 过渡元素有能量相近的未充满的 $(n-1)d, ns, np$ 价轨道, 属于同一能级组, 可以通过不同杂化方式形成杂化轨道, 接受配体提供的孤对电子, 有的还可以形成 $d-p$ 反馈 π 键。(2) 过渡金属电子层数增加慢, 钻穿效应强, 有效核电荷数多, 有利于作为中心原子吸引配体。

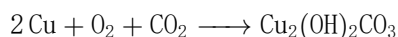
3.1.2 铜族元素单质

熔沸点相对较低, 硬度小, 有极好延展性和可塑性; 导热、导电能力极强, Cu 是最通用导体。

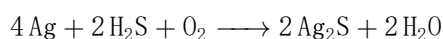
银、金熔体能从空气中吸收大量氧气, 冷凝时又释放。

银、铜、金能与多种金属形成合金。

银、铜、金的化学活泼性差; Cu 在潮湿空气中生成铜绿:



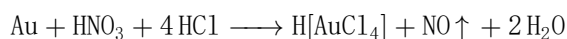
银的化学活泼性在铜、金之间, 在室温下不与氧气、水反应, 在高温不与氢、氮、碳反应, 与卤素反应较慢。在室温下与含有 H_2S 的空气反应会生成深色 Ag_2S 。



铜, 银仅与氧化性酸反应: 与稀硝酸生成硝酸盐和 NO , 与浓硝酸生成硝酸盐和 NO_2 , 与热的浓硫酸反应生成 SO_2

高温下与氧气不反应的只有金。

金不溶于单一无机酸, 但溶于王水:



银遇王水产生 AgCl 薄膜阻止反应继续进行。

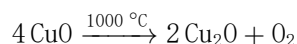
3.1.3 铜的重要化合物

1. 氧化物和氢氧化物

CuO:

加热分解硝酸铜和碳酸铜可得黑色CuO; Cu(OH)₂ 受热分解脱水也生成CuO

CuO 加热可分解为暗红色Cu₂O

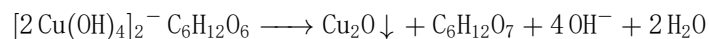


CuO 是高温超导材料。

Cu(OH)₂:

Cu(OH)₂ 显两性 (以弱碱性为主), 既溶于酸也溶于浓强碱, 在强碱中生成四羟基合铜离子。

[Cu(OH)₄]₂⁻ 可被葡萄糖还原为暗红色的Cu₂O



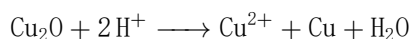
Cu(OH)₂ 易溶于氨水, 生成深蓝色[Cu(NH₃)₄]²⁺。

CuCl 和Cu₂O:

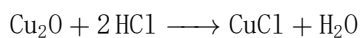
CuCl 难溶于水, 溶于氨水和浓盐酸并生成配合物。

向CuCl 的盐酸冷溶液中加入NaOH, 生成黄色CuOH 沉淀, 但沉淀很快变为橙色, 最后变为红色Cu₂O。

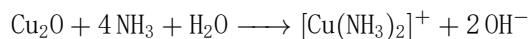
Cu₂O 热稳定性很强, 难溶于水, 但是易溶于稀酸, 并立即歧化为Cu²⁺ 和Cu。



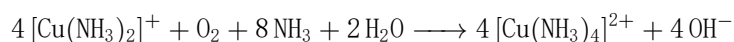
与盐酸则反应生成难溶于水的CuCl



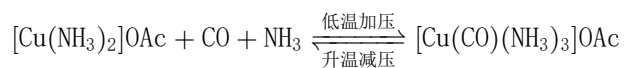
溶于氨水, 形成无色配离子[Cu(NH₃)₂]⁺



但[Cu(NH₃)₂]⁺ 遇到空气就被氧化为深蓝色[Cu(NH₃)₄]²⁺



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$ 可以吸收CO。

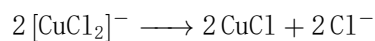
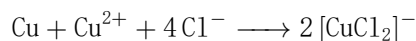


Cu_2O 可用作红色颜料。

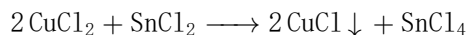
2. 盐类

(1) 氯化亚铜

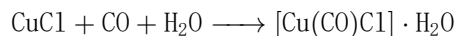
向热的浓盐酸中用铜还原 CuCl_2 可以生成无色 $[\text{CuCl}_2]^-$ 配合物, 用水稀释即可生成白色 CuCl 沉淀。



用还原剂 SnCl_2 也可以得到 CuCl 。



另外, CuCl 还可以吸收CO 生成氯化羰基亚铜 ($[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$)



该反应可用于测定有机反应中CO 的产生量。

(2) 氯化铜

CuCl_2 是一种棕黄色固体, 可由单质直接化合而成, 是一种共价化合物, 结构为 CuCl_4 组成的长链。

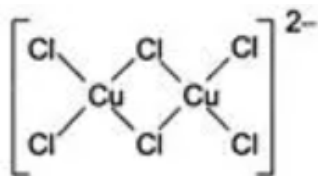
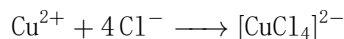
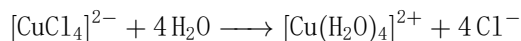


图 1: Cu 结构. png

CuCl_2 不仅易溶于水, 而且易溶于有机溶剂, 如乙醇, 丙酮等。在很高浓度 CuCl_2 溶液中, 可形成黄色配合物 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, 显黄色。



在 CuCl_2 稀溶液中, 由于被 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 取代, 显浅蓝色。



所以, CuCl_2 高浓度溶液常显黄色或黄绿色, 这是两种配离子都存在的缘故。

(3) 硫酸铜

无水硫酸铜为白色粉末, 在水中结晶时为五水合硫酸铜, 呈蓝色。五水合硫酸铜 $([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4)$ 俗称胆矾, 其结构为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 个水分子与 Cu^{2+} 配位, 1 个水分子通过氢键与 SO_4^{2-} 结合。温度升高, 水逐渐脱去。

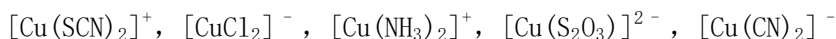
无水硫酸铜易溶于水, 吸水性强, 吸水则显出特征性蓝色, 可用于测量气体微量水分和作为干燥剂。 CuSO_4 由于铜离子水解而呈弱酸性。

CuSO_4 具有杀菌性, 可制备波尔多液。

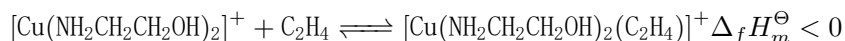
3. 配合物

(1) $\text{Cu}(\text{I})$ 的配合物:

$\text{Cu}(\text{I})$ 通常形成配位数为 2 的配合物, 常见的有:



由于 Cu^+ 的价电子结构为 d^{10} 型, 形成的配离子基本无色, 大多配合物溶液有吸收 CO、烯烃、炔烃和释放的能力。



该反应常用于石油中分离烯烃。

(2) $\text{Cu}(\text{II})$ 的配合物:

$\text{Cu}(\text{II})$ 与单齿配体通常形成配位数为 4 的正方形配合物, 例如 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。

过量氨水与 Cu^{2+} 盐溶液反应可以生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

