

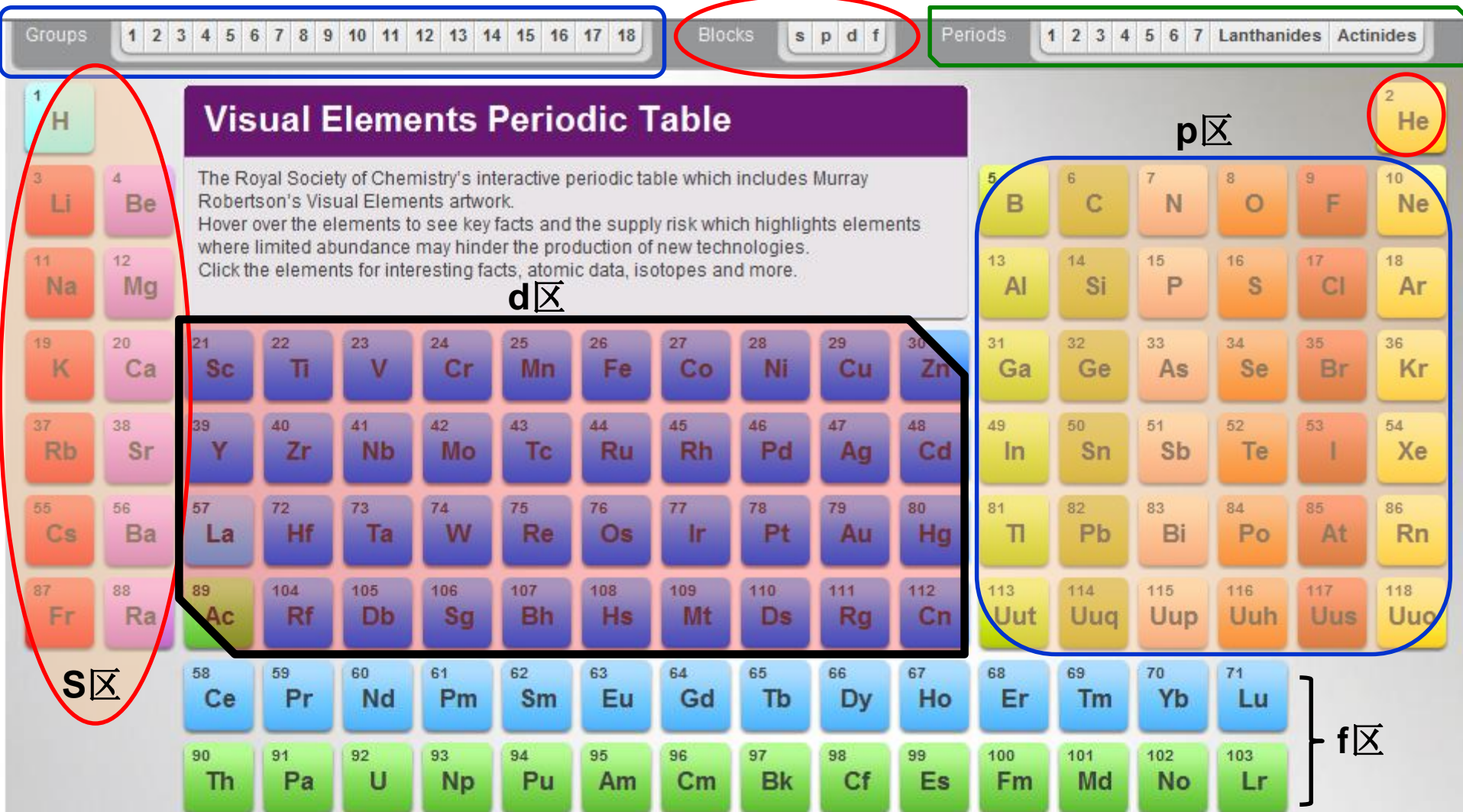
描述化学

Descriptive Chemistry

族

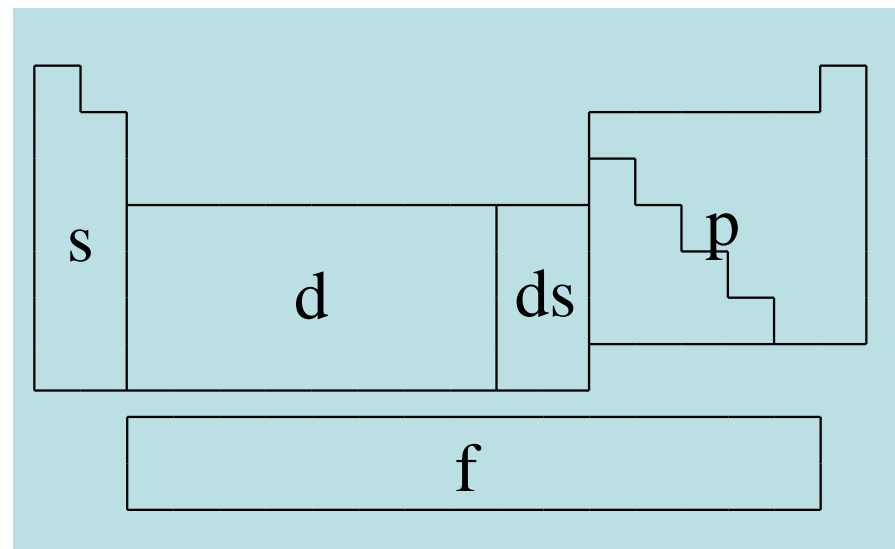
分区

周期



元素基本性质的周期性

The Periodic Properties of the Elements



电子组态与周期表中各区的关系

(1) **s区**(s-block): [稀有气体电子构型] + ns^1 ----- IA

[稀有气体电子构型] + ns^2 ----- IIA

(2) **p区**(p-block): [稀有气体电子构型] + ns^2np^{1-6} --- IIIA \rightarrow VIIIA 或零类)

(3) **d区**(d-block): $(n-1)d^xns^{1(2)}$

a. $x + s$ 上的电子数 = 3 \rightarrow 7, 为 IIIB \rightarrow VIIB

b. $x + s$ 上的电子数 = 8、9、10, 为 VIIIIB

(4) **ds区**(ds-block): $(n-1)d^{10}ns^1$ ----- IB

$(n-1)d^{10}ns^2$ ----- IIB

(5) **f区**(f-block): $(n-2)f^{0-14}(n-1)d^0-2ns^2$, 4f — 镧系元素, 5f — 锕系元素。



元素的性质主要是由原子的电子层结构和最外层电子数决定的, 元素性质的周期性变化是原子的电子层结构周期性变化的反映。

s区和p区元素化学引言

Introduction of the Chemistry of s and p Elements

➤ 原子半径 (**Atomic Radii**)、电离势 (**Ionization Energy**)、电子亲和能 (**Electron Affinity**) 和电负性 (**Electronegativity**) 的周期性变化 ⇒ Chapter 7

➤ s和p区元素的氧化态 (**Oxidation State of s and p Element**)

The Energy Difference (eV) of the Outer s and p Orbital in the Main Subgroups

2 nd period	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	1.9	2.8	4.6	5.3	6.0	14.9	20.4	26.8
3 rd period	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	2.1	2.7	4.5	5.2	5.6	9.8	11.6	12.5
4 th period	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	–	–	5.9	6.7	6.8	10.4	12.0	13.2
5 th period			In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			5.2	5.8	6.6	8.8	10.1	–
6 th period			$\Delta E_{3s \sim 3p}$	$\Delta E_{4s \sim 4p}$	$\Delta E_{5s \sim 5p}$		At	Rn
			(7)	(9)	(10)	(12)	(16)	–

s区和p区元素化学引言

Introduction of the Chemistry of s and p Elements

➤ s和p区元素的配位数 (Coordination Numbers of s and p Elements)

1. Fluoro and oxy complexes of selected elements)

2nd period	BeF_4^{2-}	BF_4^-	CF_4	NF_4^+		
3rd period		AlF_6^{3-}	SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6	ClF_6^+
4th period		GaF_6^{3-}	GeF_6^{2-}	AsF_6^-	SeF_6	
<hr/>						
2nd period		BO_3^{3-}	CO_3^{2-}	NO_3^-		
3rd period			SiO_4^{4-}	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-
4th period			GeO_4^{4-}	AsO_4^{3-}	SeO_4^{2-}	BrO_4^-
5th period			SnO_6^{8-}	SbO_6^{7-}	TeO_6^{6-}	IO_6^{5-} XeO_6^{4-}

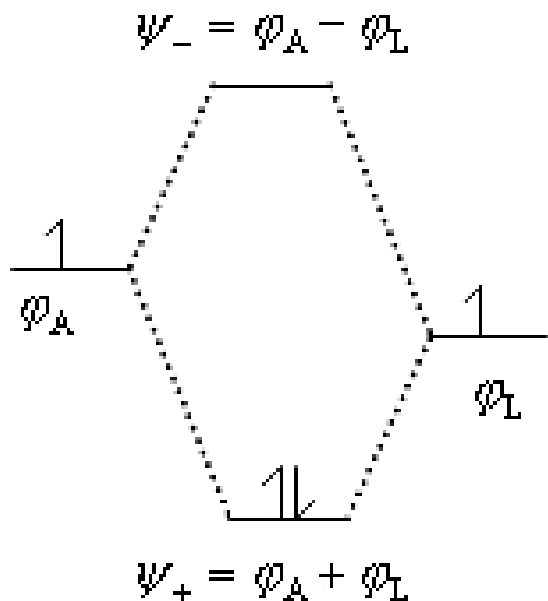
➤ 主族元素从上到下，配位数增大；

➤ 同种元素与不同配体配位，配体体积越小，配位数越大

➤ 共价化合物的分子轨道理论 (The theory of molecular orbital of covalent compounds)

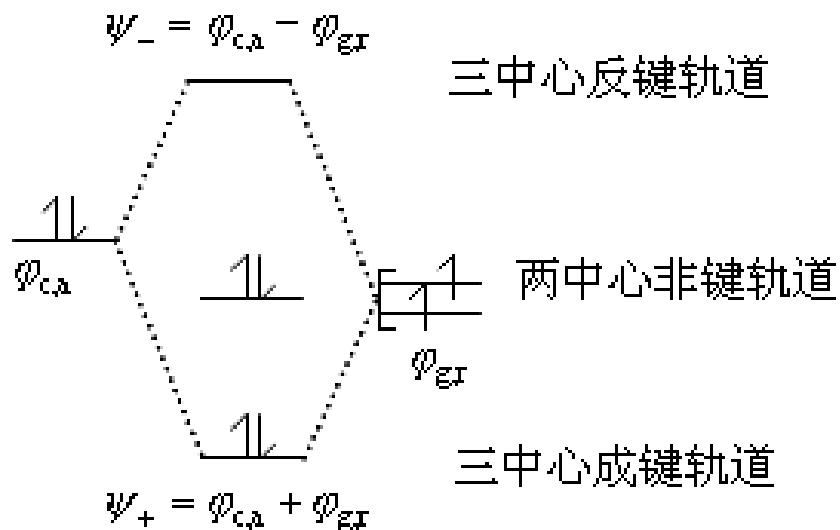
① s、p区元素的价轨道(valence orbital)是外层能级, 即 ns 、 np 轨道。虽然从第三周期开始, 元素有相应的 nd 空轨道, 但计算表明 nd 轨道所处能态相当高, 以致形成化学键的可能性相当小。

① 多中心多电子键:



两中心两电子键

(two-centre two-electron, 2c-2e)



三中心反键轨道

两中心非键轨道

三中心成键轨道

三中心四电子键

(three-centre four-electrons, 3c-4e)
(超共价键, hypervalence bond)

第10章 稀有气体

Chapter 10 The Rare Gases

Helium (He)

氦，太阳

Krypton (Kr)

氪，隐藏的

Neon (Ne)

氖，新的

Xenon (Xe)

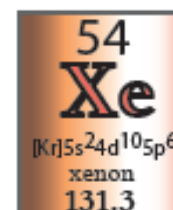
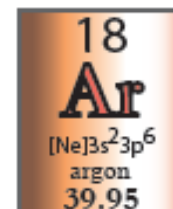
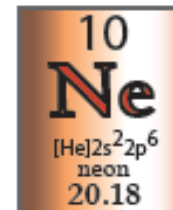
氙，陌生的

Argon (Ar)

氩，懒惰的

Radon (Rn)

氡，发光的



命名

“noble gases”在十九世纪被化学家发现以来，由于深入理解其性质而多次改名。

➤ 稀有气体 (rare gases)：因为化学家认为它们是很罕见的。不过，这种说法只适用其中部分元素，并非所有都很少见。例如氩气 (Ar, argon) 在地球大气层的含量占0.9%，胜过二氧化碳；而氦气 (He, helium) 在地球大气层的含量确实很少，但在宇宙却是相当充沛，它占有25%，仅次于氢。

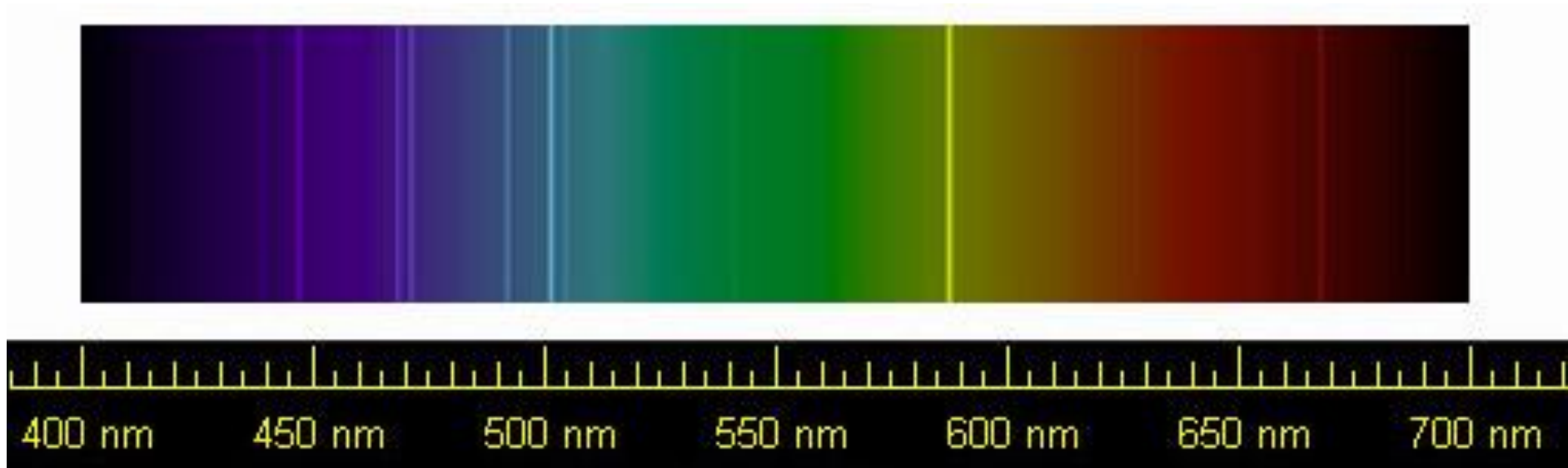
➤ 惰性气体 (又称钝气, inert gases)：表示它们的反应性很低，不曾在自然中出现化合物过。对于那些早期需借由化合物来寻找元素的科学家，这些元素是比较难以寻找的。不过，最近的研究指出他们是可以和其他元素结合成化合物（此即稀有气体化合物），只是需要借助人工合成的方式。

➤ 贵重气体 (又称贵族气体、贵气体或高贵气体, noble gases)：这个称呼是源自德语的Edelgas所翻译来的，是由雨果·埃德曼于1898年所定名。“noble”与黄金等的“贵金属”类似，表示它们不易发生化学反应，但并非不能产生任何化合物。

➤ 中文译名：全国自然科学名词审定委员会于1991年公布的《化学名词》中正式规定“rare gases”称为稀有气体一词。

He: 发现

1868年8月18日，皮埃尔·让森（Janssen）和约瑟夫·诺曼底·洛克伊尔在观测太阳的色球层时，发现了一种发射光谱中有黄色谱线的物质，他们把此物质命名为“氦”（法语：hélium、英语：helium），该词源自希腊语ἥλιος，意为“太阳”。



科学家最先在太阳的发射光谱上发现氦气独特的谱线。

Ar的发现—小数点后第三位的胜利

十七世纪七十年代只知道空气的固定成分是氮和氧。1785年，*Cavendish* 在电火花的作用下使氮和氧化合为橙红色的氧化氮气体，继而又用氢氧化钠溶液吸收氧化氮，三个星期后才使氮化合完毕，余下的氧用“硫肝”吸收后，还残留下1/120的微小气泡。他对这个现象很重视，写到“这个气泡是特殊的，不象一般的氮，因为不管什么样的火花都不能使它同氧结合。”但他又说“**这是由于某种原因没有跟氧化合而剩下来的氮**”。后来，直到1892年，物理学家 *Rayleigh* 和化学家 *Ramsay* 分析了由氨分解出来的氮每升1.2507g，而由一升空气中获得的氮重1.2565g，相差的**5.8 mg** 并非氮，命名为“氩”（argon，原文含有懒惰的意思。）这被称为“**小数点后第三位的胜利**”。

The Nobel Prize in Chemistry 1904
Sir William Ramsay

The Nobel Prize in
Chemistry 1904



Sir William Ramsay
Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Chemistry 1904 was awarded to Sir William Ramsay "in recognition of his services in the discovery of the inert gaseous elements in air, and his determination of their place in the periodic system".

The Nobel Prize in Physics 1904
Lord Rayleigh

The Nobel Prize in
Physics 1904

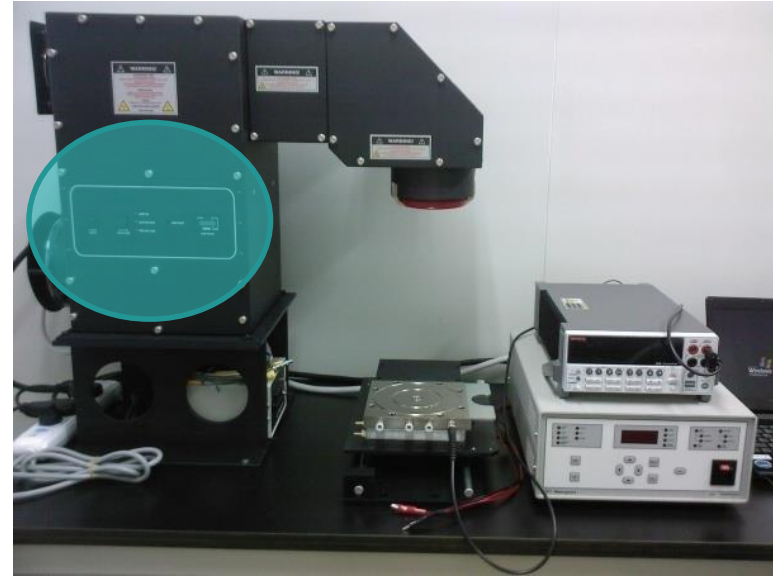
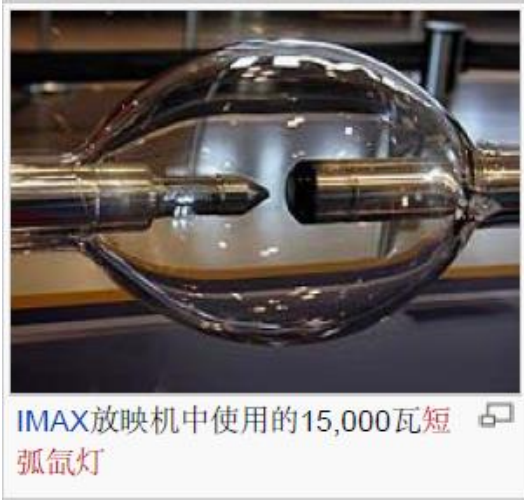


Lord Rayleigh (John
William Strutt)
Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Physics 1904 was awarded to Lord Rayleigh "for his investigations of the densities of the most important gases and for his discovery of argon in connection with these studies".

应用

➤ 照明、霓虹灯



稀有气体放电的颜色和光谱（最后一行），只有从上往下第二行代表纯净的气体。



Solar simulator (Newport)

应用



液氦用于冷却现代核磁共振成像扫描系统中的超导磁铁



飞艇

➤低温学工作介质（熔沸点非常低）。**液氦**：沸点低达4.2K（-268.95 ° C）。

➤提供惰性气氛（保护气，如Ar）。

➤因为氦在液体尤其是脂质中的溶解度较低，它在潜水员的呼吸气体中代替了氮气。由于溶解在体内的气体减少，上浮时由于减压而形成的气泡将大大减少。

➤氦：水中呼吸器潜水最好的防水衣填充气体。

➤氦、氙的同位素在医学上被用来测量脑血流量和研究肺功能，计算胰岛素分泌量。

➤氦也用作核反应堆中核燃料棒的填充气体。

➤氦气代替氢气填充飞艇和气球：密度小且不可燃，尽管这样会使浮力降低8.6%。

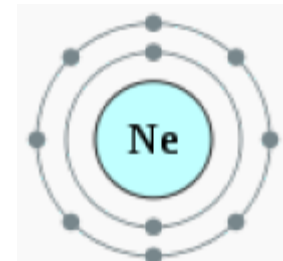
➤准分子激光器：因为它们可形成短暂存在的电子激发态受激子（excimer）。

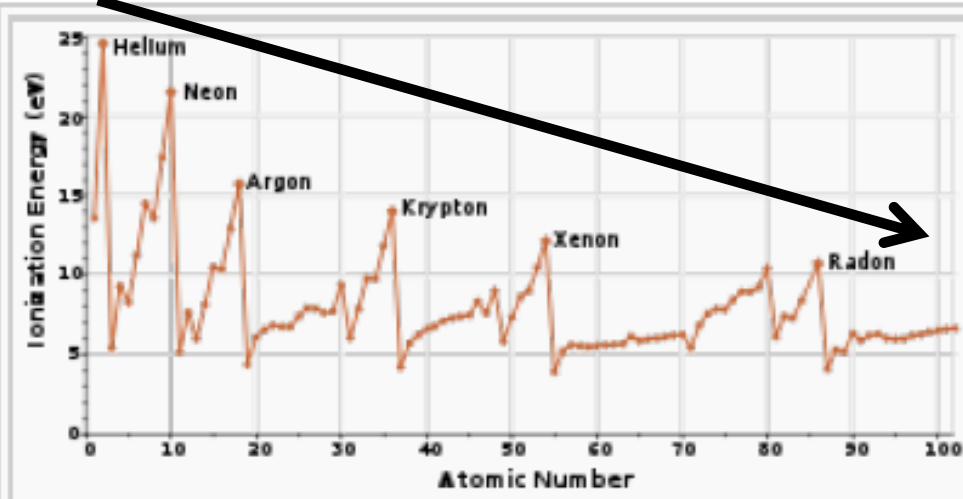
。 。 。 。 。 。

一、General properties:

- 1、它们都是单原子分子 (monoatomic molecular), 在通常条件下, 它们都是气体, 也称为惰性气体 (noble or inert gases)
- 2、蒸发热, 在水中的溶解度以及熔、沸点都很小, 并且随着原子序数的增加而逐渐升高。
- 3、由于稀有气体的外电子层都有相对饱和的结构 (octet rule, 八隅体状态), 这种电子结构是相当稳定的, 其电子亲和势都接近于零, 而且都有很高的电离势。

Z	元素	电子数目/电子层
2	氦	2
10	氖	2, 8
18	氩	2, 8, 8
36	氪	2, 8, 18, 8
54	氙	2, 8, 18, 18, 8
86	氡	2, 8, 18, 32, 18, 8





这是一个电离能对原子序数的图。图中所标示的稀有气体是每一个周期里面电离能最大的。

4、在自然界中的分布：在接近地球表面的空气中，每1000升空气中约含9.3升氦、18毫升氖、5毫升氩、1毫升氪和0.8升氙，所以液态空气是提取稀有气体的主要原料。

丰度	氦	氖	氩	氪	氙	氡
太阳系（以硅原子为相对标准） ^[64]	2343	2.148	0.1025	5.515×10^{-5}	5.391×10^{-6}	-
地球大气（体积分数，单位：ppm） ^[65]	5.20	18.20	9340.00	1.10	0.09	$(0.06-18) \times 10^{-19}$ ^[66]
火成岩（质量分数，单位：ppm） ^[29]	3×10^{-3}	7×10^{-5}	4×10^{-2}	-	-	1.7×10^{-10}

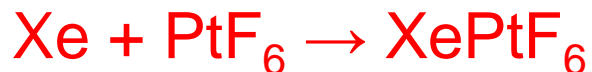
制 备

- **He**: 提取自天然气;
- **Ne、Ar、Kr、Xe**: 从空气中使用气体液化的方法获得的, 先将各种气体液化, 再根据沸点不同来分馏, 将混合物分离成不同的馏分;
- **Ra**: 从镭化合物放射性衰变的产物中分离出来。

气体	2004年价格 (美元/m ³) [67]
氦 (工业级)	4.20–4.90
氦 (实验室级)	22.30–44.90
氩	2.70–8.50
氙	60–120
氪	400–500
氡	4000–5000

二、Chemical properties of Xenon

1. XePtF₆ (六氟合铂酸氙) --- 首个稀有气体化合物 (稀有气体化学引人注目的第二次大发现)



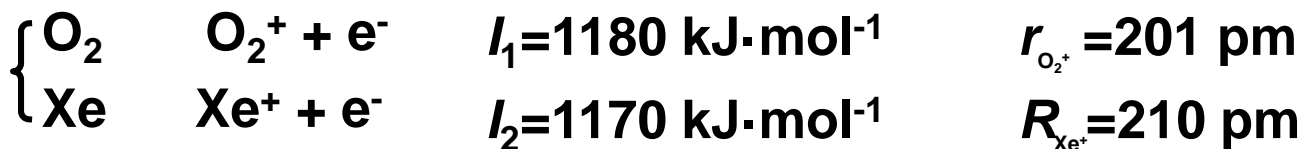
Coordination Chemistry Reviews
197 (2000) 321–334

COORDINATION
CHEMISTRY
REVIEWS

www.elsevier.com/locate/ccr

1962年3月22日下午6时45分 **Bartlett N**
第一个观察到“惰性气体”元素的化学行为：
XePtF₆ (橙黄色固体)!

思路：刚刚制备出新化合物：

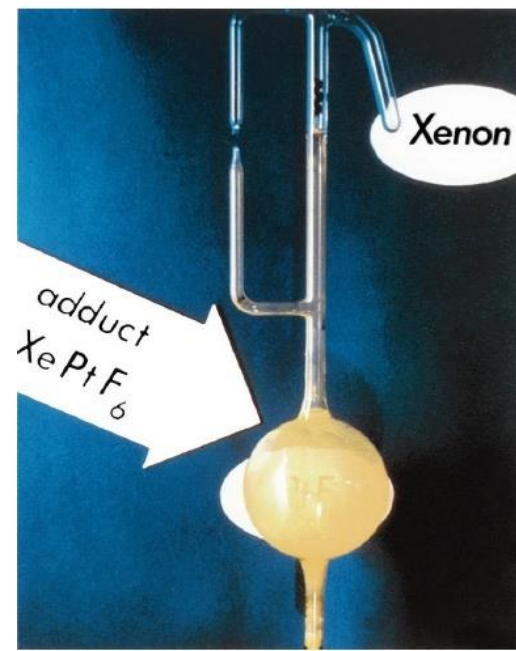


Concerning the nature of XePtF₆[☆]

Lionell Graham^a, Oliver Graudejus^a, Narendra K. Jha^b,
Neil Bartlett^{a,b,*}

^a Department of Chemistry and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory,
University of California, Berkeley, CA 94720, USA

^b Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada V6T 121



二、Chemical properties of Xenon

➤ 氙氟化物 —— XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6

➤ 氙氧化物 —— XeO_3 、 XeO_4

➤ 氙的氟氧化物 —— XeOF_2 、 XeOF_4 、

XeO_2F_2 、 XeO_3F_2 、 XeO_2F_4

二、Chemical properties of Xenon

2. 氙的氟化物 Fluoride of Xenon

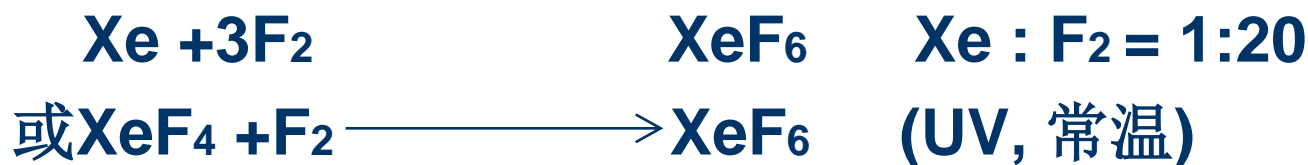
(1) preparation



(由Xe在缺F₂情况下加压反应)



较易制得，在如上条件下加入Xe和F₂(1:5)混合物，几十小时后便制得。



四氟化氙晶体的图片。它是第一个制得的简单稀有气体化合物。



XeF₆的结构，一个早期发现的稀有气体化合物

Irradiating a xenon-fluorine mixture with ultra-violet light at ordinary temperature produces XeF_2 (together with some XeF_4 (“windowsill” synthesis))

为什么**Xe**与**F₂**混合如此容易化合，但六十多年间却没有能合成出**Xe**的化合物？

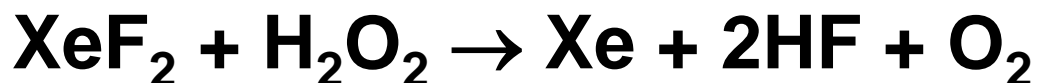
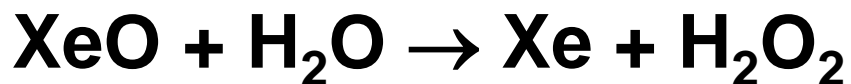
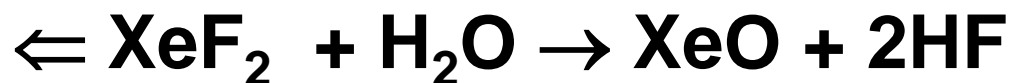
Xe的量太少；绝对干燥的玻璃仪器不能获得，实验技术落后。

⇒通常在经 **F₂** 钝化使容器表面生成一层 **NiF₂** 保护层的镍制容器中进行

(2) Properties

a. 与水的反应（都与水反应，但活性不同!）：

(i) **XeF₂**在水中溶解放出刺激性臭味。在酸性溶液中水解很慢，但在碱性溶液中水解很快：



➤ **XeF₂**在碱性溶液中发生Ox-Red反应：



(ii) **XeF₄**在水中既有歧化反应又有氧化还原反应:



所以上述反应方程式只是**XeF₄**等摩尔参与自身Ox-Red以及与水的氧化还原的配平结果。

(实际上这是一个多重配平的方程式)

(iii) **XeF₆** + H₂O = XeOF₄ + 2HF (部分水解)

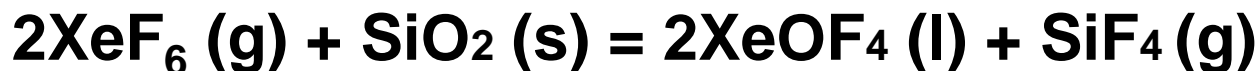


b. 都是强氧化剂



(可氧化Cl⁻, Ce(III), Co(II))

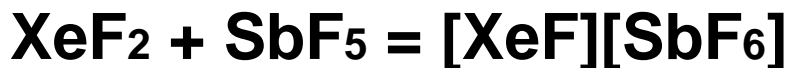
XeF₆化学性质非常活泼，甚至与石英反应：



XeF₆也能发生歧化反应：



c. 都是良好的氟化剂



2. 氙的氧化物 Oxide of Xenon

(1) Preparation:

a. **XeO₃**由**XeF₄**和**XeF₆**水解制得。



b. **XeO₄**由**XeF₆**在**Ba(OH)₂**中歧化制得的高氙酸钡

Ba₂XeO₆与硫酸反应制得:



※ **XeO₄**是一种气体，缓慢分解成**XeO₃**和**O₂**。当**XeO₄**固态时，即使在室温下都发生爆炸。

(2) Properties:

a. 稳定性(stabilization)

无色无味。 XeO_3 在水中稳定，但在固态时 XeO_3 会发生爆炸。它在 OH^- 介质中形成 HXeO_4^- 离子：



此离子发生缓慢歧化(disproportionation)得到 XeO_6^{4-}



或者：



结论:

氙的含氧化物在酸性和中性溶液中
Xe(VI)稳定；在碱性溶液中**Xe(VIII)**稳定。

b. 氧化性: **高氯酸盐是最强的氧化剂之一**。它能将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ，将 ClO_3^- 氧化成 ClO_4^-

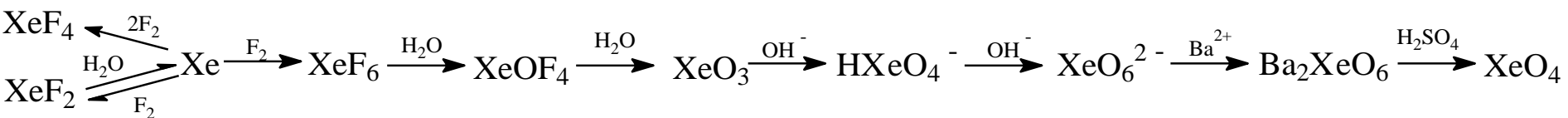
c. 在碱性溶液中，高氯酸盐的主要形式是 HXeO_6^{3-} ，它被水缓慢还原，然而在酸性溶液中:

Reduction is almost instantaneous:



and the hydroxyl radical is involved as an intermediate.

Xenon compounds: follow-up reactions



3. 氙的氟氧化物 Oxyfluoride of Xenon

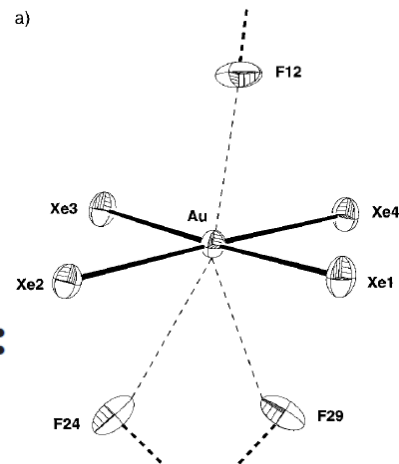
a. XeF_6 不完全水解，产物为 XeOF_4



SCIENCE VOL 290 6 OCTOBER 2000

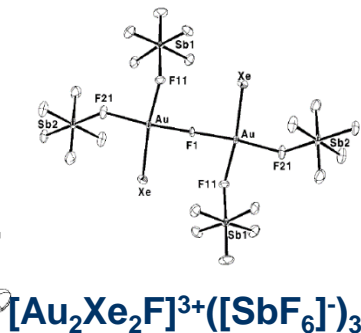
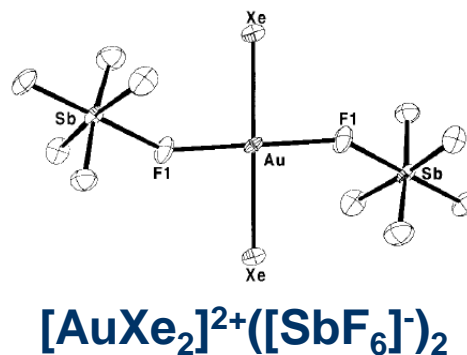
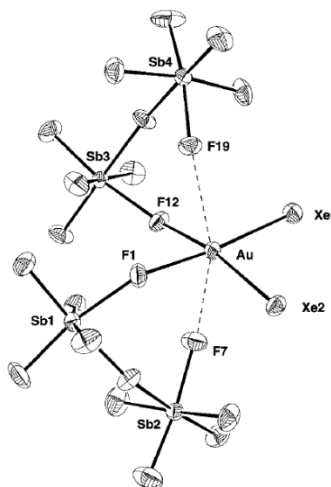
Xenon as a Complex Ligand: The Tetra Xenono Gold(II) Cation in $\text{AuXe}_4^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)_2$

Stefan Seidel and Konrad Seppelt*



4. 氙的金属化合物

- $[\text{AuXe}_4]^{2+}([\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-)_2$ (Science 2000)
- $[\text{AuXe}_2]^{2+}([\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-)_2$; $[\text{AuXe}_2]^{2+}([\text{SbF}_6]^-)_2$; $[\text{Au}_2\text{Xe}_2\text{F}]^{3+}([\text{SbF}_6]^-)_3$;
 $[\text{AuXe}_2\text{F}]^{2+}[\text{SbF}_6]^-[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$
- (Angew.Chem.2002)



COMMUNICATIONS

Gold – Xenon Complexes**

Thomas Drews, Stefan Seidel,
and Konrad Seppelt*

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, No. 3



Rare gas-based Endohedral fullerenes (内嵌富勒烯)

Science 5 March 1993:
Vol. 259, no. 5100, pp. 1428 - 1430
DOI: 10.1126/science.259.5100.1428

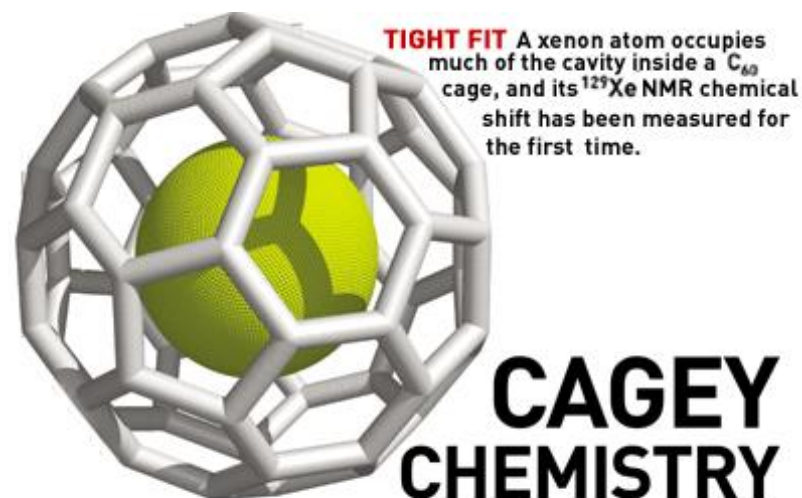
ARTICLES

Stable Compounds of Helium and Neon: He@C₆₀ and Ne@C₆₀

Martin Saunders¹, Hugo A. Jiménez-Vázquez¹, R. James Cross¹, and Robert J. Poreda²

¹ Department of Chemistry, Yale University, New Haven, CT 06511

² Department of Geology, University of Rochester, Rochester, NY 14627



Scientists are making headway in exploring and exploiting the unique properties of endohedral fullerenes

IMAGE BY DENIS OSTROVSKY

C&EN News 2002, 80, 32.

J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 2193–2194

Incorporation of Helium, Neon, Argon, Krypton, and Xenon into Fullerenes using High Pressure

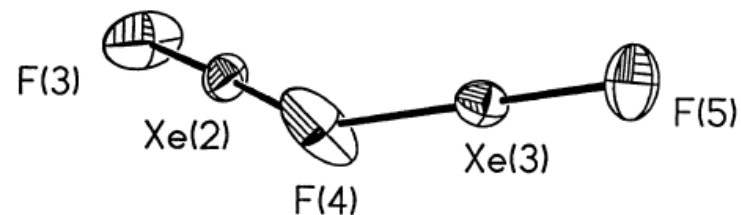
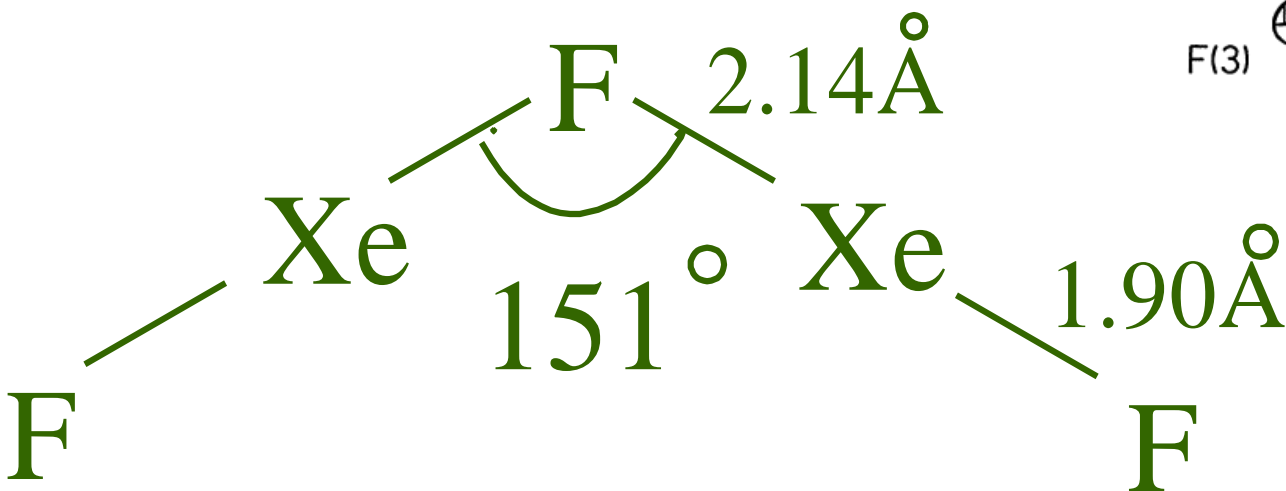
Martin Saunders,* Hugo A. Jiménez-Vázquez, and R. James Cross

三、The stereo structures of Xenon compounds

1. 符合VSEPR理论(valence shell electron pair repulsion)

XeF₂	AB ₂ E ₃	sp³d	直线型
XeF₄	AB ₄ E ₂	sp³d²	平面四方
XeO₃	AB ₃ E	sp³	三角锥型
XeO₄	AB ₄	sp³	正四面体
XeOF₄	AB ₅	sp³d²	四方锥型
XeO₂F₂	AB ₄ E	sp³d	变形四面体
XeO₆⁴⁻	AB ₆	sp³d²	正八面体

2. 特殊构型



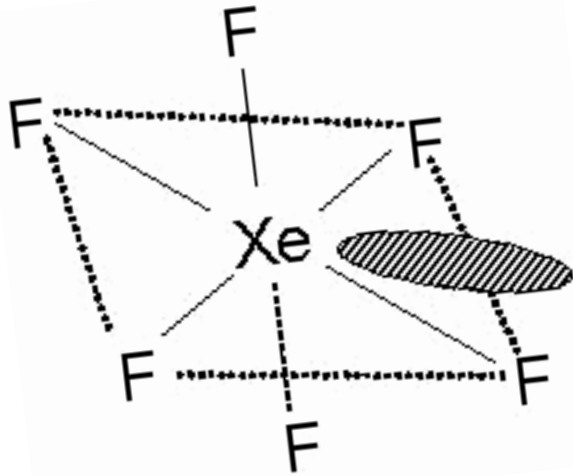
B.A. Fir et al. / Journal of Fluorine Chemistry 105 (2000) 159–167

Electronic Structures of $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$ and XeIF_3 . Examples of 5c,6e Hypervalent Bonding

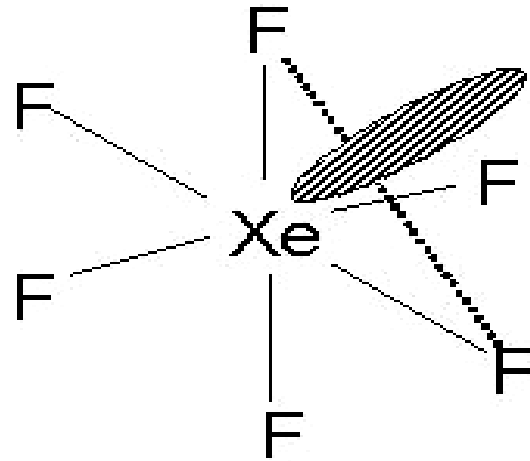
David A. Dixon,* Anthony J. Arduengo, III, and William B. Farnham

Inorg. Chem. **1989**, 28, 4589–4593

2. 特殊构型



(a) lone pair emerging through edge of the octahedron C_{2v} symmetry



(b) lone pair emerging through face of the octahedron C_{3v} symmetry

元素周期表上2号与11号的相遇 万年单身狗的“他”情人节前终脱单！

2017-02-14 ZSH 新能源前线

氦由于非常稳定的核壳电子结构、零电子亲和势和非常高的离子势，因此是化学惰性的。除了一些包合物外，还没有制备出热力学稳定的化合物。本文利用从头计算的进化算法USPEX和金刚石压腔中的高压合成方法得到了热力学稳定的氦-钠化合物—— Na_2He ，其具有萤石结构并且在超过113GPa的压力下能够保持稳定。实验表明，氦原子的存在导致了强烈的电子定域效应，因此 Na_2He 表现出了绝缘的特性。这种状态是一种电子化合物，电子对在间隙中定域，并在 Na_8 的立方体中形成了八中心两电子结合的特殊结构。此外，文中还预言了在15GPa以上条件下类似结构的化合物 Na_2HeO 的存在。

nature
chemistry

Home | Current issue | Comment | Research | Archive | Authors & referees | About the journal

home > advance online publication > full text

NATURE CHEMISTRY | ARTICLE

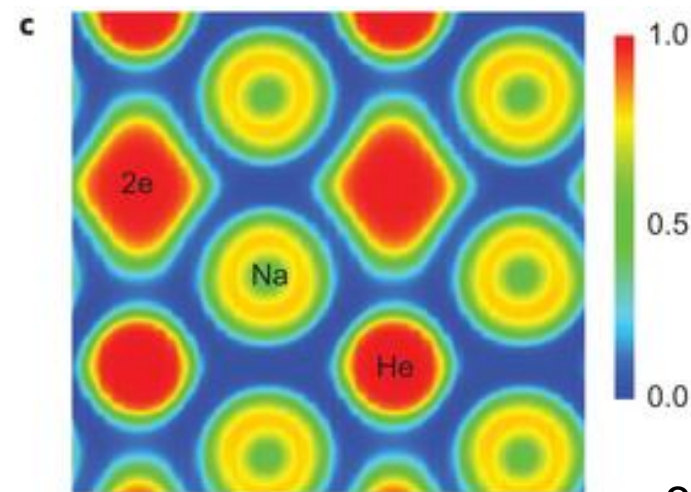
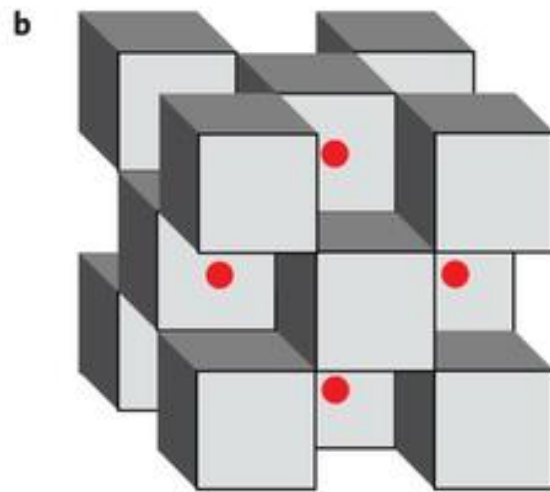
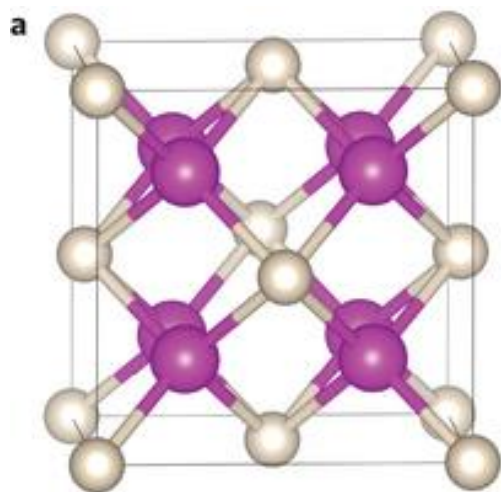
A stable compound of helium and sodium at high pressure

Xiao Dong, Artem R. Oganov, Alexander F. Goncharov, Elissaios Stavrou, Sergey Lobanov, Gabriele Saleh, Guang-Rui Qian, Qiang Zhu, Carlo Gatti, Volker L. Deringer, Richard Dronskowski, Xiang-Feng Zhou, Vitali B. Prakapenka, Zuzana Konópková, Ivan A. Popov, Alexander I. Boldyrev & Hui-Tian Wang

Affiliations | Contributions | Corresponding authors

Nature Chemistry (2017) | doi:10.1038/nchem.2716

Received 22 June 2016 | Accepted 06 December 2016 | Published online 06 February 2017



本章作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 9. 稀有气体 (P51)

4、5、6、7、8