

# 上次课程内容回顾

对于相同类型的配合物， $K_f$ 越大，配合物越稳定  
 对于不同类型的配离子，不能简单地从 $K_f$ 来判断稳定性  
 例如： $\text{Cu(en)}_2^{2+}$ 的 $K_f=4\text{e}19$ ， $\text{CuY}^{2-}$ 的 $K_f=6.3\text{e}18$ ，  
 但 $\text{CuY}^{2-}$ 比 $\text{Cu(en)}_2^{2+}$ 稳定

常数：

离解平衡

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{1}{K_f}$$

分步进行：



$$K_f = K_1 \cdot K_2 = \beta_2 \quad \beta = \text{累积平衡常数}$$



## 配位平衡的移动

同溶液的PH值、沉淀反应、氧化-还原反应的密切联系

### 1. 沉淀平衡:



$$K = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]/[\text{NH}_3]^2 = K_f \cdot K_{sp}$$

$K_f$ 越大, 沉淀越易溶解 ( $K_f$ 与 $K_{sp}$ 的竞争)

### 2. 酸碱平衡:

许多配体是弱酸根 (如 $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), 与外来的酸生成弱酸而使平衡移动。

配合物越不稳定, 生成的酸越弱 (即 $K_a$ 越小), 则配离子越容易被加入的酸所离解。

### 3. 配位平衡与氧化—还原平衡

金属配离子的标准电极电位



$$\Phi [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu} = \Phi \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + (0.0592/2) \lg(1/K_f)$$

$$25^\circ\text{C}, 1\text{atm}, [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{NH}_3] = 1\text{mol/dm}^{-3}$$

- ✓ 电对中**Ox**型物质生成配离子： $K_f$ 越大， $\Phi^\ominus$ 越小
- ✓ 电对中**Red**型物质生成配离子： $K_f$ 越大， $\Phi^\ominus$ 越大
- ✓ 电对中**Ox**型和**Red**型物质都形成配离子：**Ox**型、**Red**型配离子的稳定性

配位化合物的稳定性：螯合效应（熵增原理）-- 物种数目

## 硬软酸碱理论：

硬酸：极化能力小、不易变形

**M<sup>(I)</sup>、M<sup>(II)</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、H<sup>+</sup>**

(碱金属、碱土金属离子、高价态过渡金属离子)

软酸：极化能力和变形性大、有易于激发的d电子

**Cu<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Hg<sup>+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup>**

(重过渡金属离子，或低氧化态过渡元素离子)

硬碱：不易给出电子的配位体，配位原子电负性高、变形性小、难于氧化



软碱：容易给出电子的配位体，配位原子电负性低、变形性大、易于氧化



硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管

- ✓ 解释自然界成矿原因
- ✓ 判断化合物的稳定性
- ✓ 判断化学反应的方向

酸碱的强度与硬软度是两种概念

弱酸



硬酸硬碱 硬酸软碱

现在开始进入新的课程内容

描述化学（元素化学）

# 元素化学

- 丰富多彩的物质世界是由基本的元素及其化合物所组成的。
- 目前，教科书公布的已发现元素为**112种**（**实际已达到117种，甚至更多**），其中，有**94种**存在于自然界，人工合成元素**20多种**，人体中含有其中**60多种**。
- **元素化学**—即周期系中各族元素的单质及其化合物的化学。
- **特点**：它是无机化学的中心内容，下一阶段将分区分族简要介绍元素及其常见化合物的特点、性质、制备和用途。

# 元素的分类

- 普通元素和稀有元素
- 稀有元素：
  - 1.轻稀有金属：Li、Rb、Cs、Be；
  - 2.高熔点稀有金属：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Re；
  - 3.分散稀有元素：Ga、In、Tl、Ge、Se、Te；
  - 4.稀有气体：He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn
  - 5.稀土金属：Sc、Y、Lu
  - 6.镧系元素和铂系元素：Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt
  - 7.放射性稀有元素：Fr、Ra、Tc、Po、At、Lr
  - 8.锕系元素

# 元素的丰度

- **定义**：化学元素在地壳中的含量。其含量可用质量分数表示，称为质量Clarke值。也可用原子分数表示，称为原子Clarke值。
- **含量**：氧是含量最高的元素，其次是硅，这两种元素的总质量约占地壳的75%。氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁这8种元素的总质量约占地壳的99%以上。

## 元素的存在形式

- 在自然界中只有少数元素以**单质**的形态存在，大多数元素则以**化合态**存在，而且主要以**氧化物、硫化物、卤化物和含氧酸盐**的形式存在。
- 我国矿产资源丰富，其中**钨、锌、锑、锂和稀土元素**等含量占世界首位，铜、锡、铅、汞、镍、钛、钼等储量也居世界前列。

s区: 13种  
12种金属

# 元素周期表

p区: 31种  
10种金属

周期 \ 族	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	XI	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	电子层	0 族
1	1 H 氢 1.008 1s <sup>1</sup>																	2 He 氦 4.003 1s <sup>2</sup>	K	2
2	3 Li 锂 6.941 2s <sup>1</sup>	4 Be 铍 9.012 2s <sup>2</sup>											5 B 硼 10.81 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	6 C 碳 12.01 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7 N 氮 14.01 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8 O 氧 16.00 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9 F 氟 19.00 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10 Ne 氖 20.18 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	L K	8 2
3	11 Na 钠 22.99 3s <sup>1</sup>	12 Mg 镁 24.31 3s <sup>2</sup>											13 Al 铝 26.98 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	14 Si 硅 28.09 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15 P 磷 30.97 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	16 S 硫 32.06 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17 Cl 氯 35.45 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18 Ar 氩 39.95 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 39.10 4s <sup>1</sup>	20 Ca 钙 40.08 4s <sup>2</sup>	21 Sc 钪 44.96 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	22 Ti 钛 47.87 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23 V 钒 50.94 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24 Cr 铬 52.00 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25 Mn 锰 54.94 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26 Fe 铁 55.85 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27 Co 钴 58.93 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28 Ni 镍 58.69 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29 Cu 铜 63.55 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn 锌 65.41 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	31 Ga 镓 69.72 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	32 Ge 锗 72.64 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	33 As 砷 74.92 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	34 Se 硒 78.96 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	35 Br 溴 79.90 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	36 Kr 氪 83.80 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 85.47 5s <sup>1</sup>	38 Sr 锶 87.62 5s <sup>2</sup>	39 Y 钇 88.91 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	40 Zr 锆 91.22 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	41 Nb 铌 92.91 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	42 Mo 钼 95.94 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	43 Tc 锝 [98] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	44 Ru 钌 101.1 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45 Rh 铑 102.9 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46 Pd 钯 106.4 4d <sup>10</sup>	47 Ag 银 107.9 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd 镉 112.4 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	49 In 铟 114.8 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	50 Sn 锡 118.7 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	51 Sb 锑 121.8 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	52 Te 碲 127.6 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	53 I 碘 126.9 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	54 Xe 氙 131.3 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 132.9 6s <sup>1</sup>	56 Ba 钡 137.3 6s <sup>2</sup>	57~71 La~Lu 镧系	72 Hf 铪 178.5 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73 Ta 钽 180.9 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74 W 钨 183.8 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75 Re 铼 186.2 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76 Os 锇 190.2 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77 Ir 铱 192.2 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	78 Pt 铂 195.1 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	79 Au 金 197.0 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg 汞 200.6 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	81 Tl 铊 204.4 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	82 Pb 铅 207.2 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	83 Bi 铋 209.0 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	84 Po 钋 (209) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	85 At 砹 (210) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	86 Rn 氡 (222) 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 (223) 7s <sup>1</sup>	88 Ra 镭 (226) 7s <sup>2</sup>	89~103 Ac~Lr 锕系	104 Rf 𨭇 (261) 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	105 Db 𨭉 (262) 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	106 Sg 𨭊 (266) 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	107 Bh 𨭋 (264) 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	108 Hs 𨭌 (277) 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	109 Mt 𨭍 (268) 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	110 Uun * (281)	111 Uuu * (272)	112 Uub * (285)	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....

镧系	57 La 镧 138.9 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	58 Ce 铈 140.1 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	59 Pr 镨 140.9 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	60 Nd 钕 144.2 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	61 Pm 钷 (145)	62 Sm 钐 150.4 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	63 Eu 铕 152.0 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	64 Gd 钆 157.3 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	65 Tb 铽 158.9 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	66 Dy 镝 162.5 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	67 Ho 铥 164.9 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	68 Er 铒 167.3 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	69 Tm 铥 168.9 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	70 Yb 镱 173.0 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	71 Lu 镥 175.0 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
锕系	89 Ac 锕 (227) 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	90 Th 钍 232.0 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	91 Pa 镤 231.0 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	92 U 铀 238.0 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	93 Np 镎 (237) 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	94 Pu 钚 (244) 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	95 Am 镅 (243) 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	96 Cm 锔 (247) 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	97 Bk 锫 (247) 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	98 Cf 锿 (251) 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	99 Es 镱 (252) 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	100 Fm 镆 (257) 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	101 Md 镎 (258) 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	102 No 铈 (259) 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	103 Lr 铈 (262) 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>

原子序数  
元素名称  
注\*的是  
人造元素

92 U 元素符号, 红色  
指放射性元素

铀 5f<sup>6</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup> 外围电子层排布, 括号  
指可能的电子层排布  
238.0 相对原子质量(加括号的数  
据为该放射性元素半衰期  
最长同位素的质量数)

非金属 金属

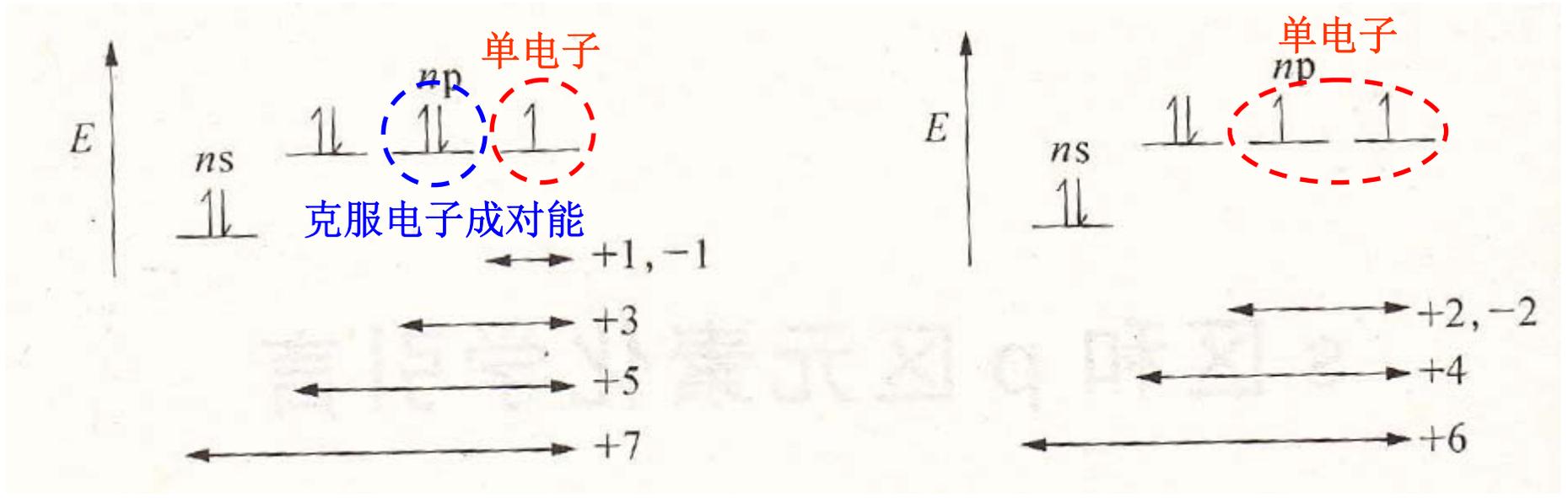
过渡元素

注: 相对原子质量录自2001年  
国际原子量表, 并全部取4位有  
效数字。



# s、p区元素：

氧化态：奇数族元素的奇氧化态稳定，偶数族元素的偶氧化态稳定



$ns^2np^5$

$ns^2np^4$

## s、p区元素：

每一周期内ns和np轨道之间的能量差值 $\Delta E_{ns-np}$

最高氧化态化合物的氧化性： $\text{BrO}_4^- > \text{ClO}_4^-$ ， $\text{IO}_4^-$   
第四周期最高氧化态稳定性低 ( $\text{AsCl}_5 < \text{PCl}_5$ ， $\text{SbCl}_5$ )

2nd 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
3rd 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
4th period	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	—	—	5.9	6.7	6.8	10.4	12.0	13.2
5th period			In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			5.2	5.8	6.6	8.8	10.1	—
6th period			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
			(7)	(9)	(10)	(12)	(16)	—

→  
同一周期：最高氧化态的稳定性降低（失去ns<sup>2</sup>电子机会减少）  
稳定性： $\text{SiO}_4^{4-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$

$\Delta E_{ns-np}$ 特别大：6s<sup>2</sup>电子很难参与形成化学键（6s<sup>2</sup>惰性电子对效应）

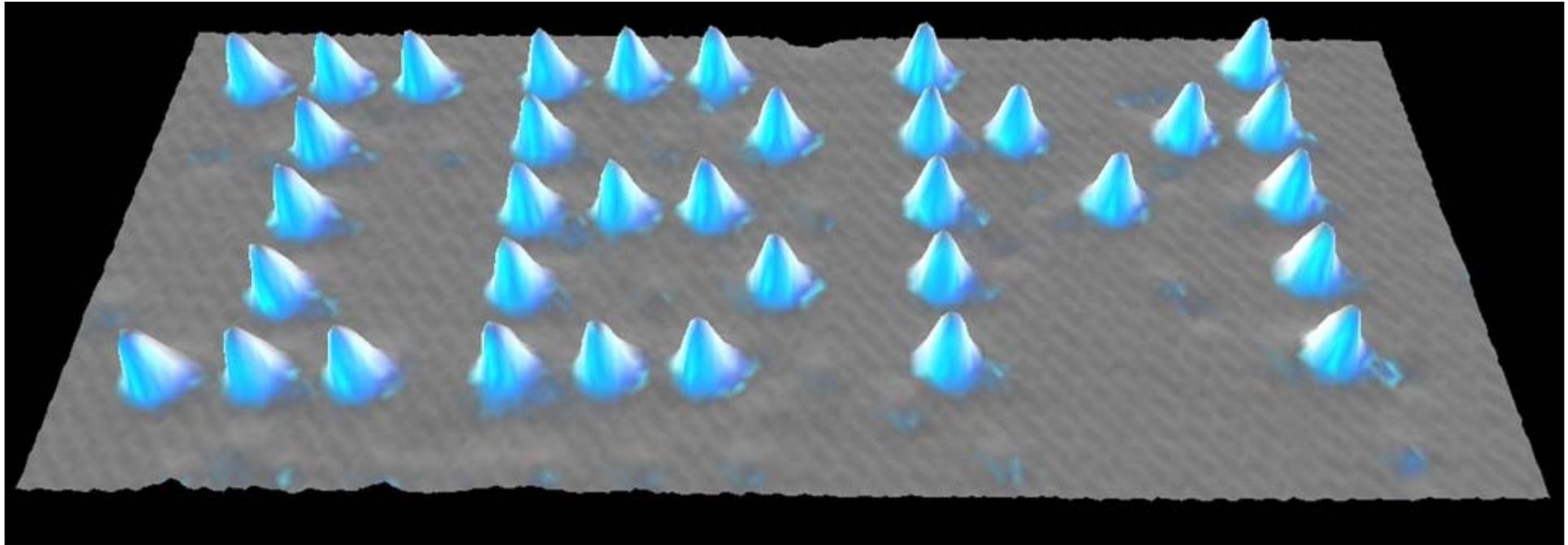
## s、p区元素：

配位数：含氟、含氧配体的配合物或配离子

配位数增加

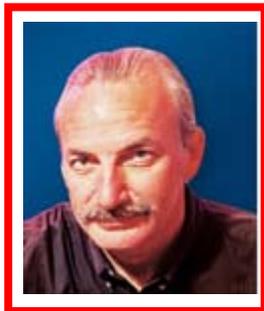
2nd period	$\text{BeF}_4^{2-}$	$\text{BF}_4^-$	$\text{CF}_4$	$\text{NF}_4^+$				
3rd period		$\text{AlF}_6^{3-}$	$\text{SiF}_6^{2-}$	$\text{PF}_6^-$	$\text{SF}_6$	$\text{ClF}_6^+$		
4th period		$\text{GaF}_6^{3-}$	$\text{GeF}_6^{2-}$	$\text{AsF}_6^-$	$\text{SeF}_6$			
2nd period		$\text{BO}_3^{3-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NO}_3^-$				
3rd period			$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$		
4th period			$\text{GeO}_4^{4-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{BrO}_4^-$		
5th period			$\text{SnO}_6^{8-}$	$\text{SbO}_6^{7-}$	$\text{TeO}_6^{6-}$	$\text{IO}_6^{5-}$	$\text{XeO}_6^{4-}$	

同种元素：配体体积小，配位数大



Spelling out IBM with 35 Xe atoms, by Don Eigler of IBM in 1989

氙Xe



1989年9月28日，IBM阿尔马登研究中心的科学家、IBM院士Donald Mark Eigler成为历史上第一个控制和移动单个原子的人

2010 Kavli prize

# 第十章 稀有气体

## Chapter 10 The Rare Gases

Helium (He)

Neon (Ne)

Argon (Ar)

Krypton (Kr)

Xenon (Xe)

Radon (Rn)

- 稀有气体: **He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn**
- 价电子构型: 除了氦为 $1s^2$ 外, 其余均为 $ns^2np^6$
- “第三位小数的胜利”: **Ar**的发现
  - 空气分馏氮:  $1.2572 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
  - 化学法制备氮:  $1.2505 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

**1892年:** 与臭氧相似的 $\text{N}_3$ ? → **1894年:** 除去氮氧, 光谱测定**Ar**  
**1904年**诺贝尔化学奖

- 拉姆赛（**Willimas Ramsay**），英国化学家，稀有气体元素的主要发现者。**1852年10月**生于格拉斯歌市，**1866年**进入格拉斯歌大学文学系学习文学，**17岁**时曾担任过分析化学助手，从此对化学产生浓厚兴趣，**1870年**留学德国，**1872年**，获得博士学位，当时年几仅**19岁**。**1880年28岁**的拉姆赛被聘为伦敦大学教授。拉姆赛不仅是一位科学家，而且还是一位语言文学家。他既精通英语，也能纯熟地用德语演讲，他既可用法语侃侃而谈，也可用意大利语交往。拉姆赛于**1912年**退休，但仍然在家中继续进行科学研究，直到**1916年7月23日**在英国的白金汉郡病逝，享年**64岁**。

Helium (He)

太阳

1868年：太阳光谱中的黄线  
太阳独有 → 金属元素？

Helio太阳神 -ium金属元素

Neon (Ne)

新的

1898年：蒸发液态氩  
逸出气体，光谱分析

neos: “从空气中发现的新气体”

霓虹灯

Argon (Ar)

懒惰的

Krypton (Kr)

隐蔽的

蒸发液态空气得到的残留物  
比氩重

“隐藏多年于空气中”

Xenon (Xe)

陌生的

反复萃取氩  
比氩重

xenos: “陌生的元素”

Radon (Rn)

发光的

放射性的稀有气体

1908年确定

radium: “镭射气中得到的”

一、General properties: He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn

1、它们都是单原子分子(**monatomic molecular**)，一般很难和其他元素发生化学反应，以至于长期以来被称为“惰性元素”。

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**)，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；第一电离能随着原子序数的增加而逐渐减小。

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**升氩、**18**毫升氦、**5**毫升氩、**1**毫升氮和**0.8**升氩，所以液态空气是提取稀有气体的主要原料。

• **分离**：液态空气分馏，

– 分馏分离：**C**吸附**O<sub>2</sub>**；**NaOH**吸附**CO<sub>2</sub>**；赤热**Cu**丝微量**O<sub>2</sub>**，热**Mg**屑微量**N<sub>2</sub>**。

- 1962年，29岁的英国化学家巴特利特（N. Bartlett）在研究铂的氟化合物时，曾将O<sub>2</sub>分子同六氟化铂反应而生成一种新的化合物O<sub>2</sub><sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>。
- 当时他联想到氙（Xe）的第一电离能（1171.5kJ·mol<sup>-1</sup>）同氧分子的第一电离能（1175.7 kJ·mol<sup>-1</sup>）相近，可能PtF<sub>6</sub>也能氧化Xe。此外，他又估算了XePtF<sub>6</sub>的晶格能，发现只比O<sub>2</sub>[PtF<sub>6</sub>]的晶格能小41.84 kJ·mol<sup>-1</sup>。这说明XePtF<sub>6</sub>一旦制得，就能稳定存在。他按此理论分析进行实验，把等体积的PtF<sub>6</sub>蒸汽和Xe混合起来，使之在室温下反应，结果获得一种淡红色的固体Xe [PtF<sub>6</sub>]。从此，“惰性气体”改名为“稀有气体”，揭开了元素化学的新篇章。

## 5、用途：

# 稀有气体的用途——氦

- 氦是目前已知的沸点最低的物质，可作超低温冷却剂；液氦在温度小于**2.2K**时，是一种超流体，具有超导性和低粘性，对于研究和验证量子理论有重要的意义。
- 氦不燃烧，密度又小，故用它来代替氢气充填的气球，不仅效果好而且比氢气更为安全；
- 氦在血液中溶解度比氮小得多，所以可以利用“氦空气”（**He**占**79%**，**O<sub>2</sub>**占**21%**）代替空气供潜水员呼吸，以防止潜水员“气塞病”；
- 氦的光谱线可被用做划分分光器刻度的标准；
- 作惰性保护气用于核反应堆热交换器；
- 还可制作氦、氖气体激光器。

# 氖、氩、氙、氡、氦的用途

- **氖**在电场作用下可产生美丽的红光，所以它被广泛地用来制造霓虹灯（氖灯）或仪器中的指示灯；
- **氩**具有热传导系数小、惰性和绝缘性，用作保护气氛；
- **氙**气能发出强烈的白光，利用氙的这一特性，它被用来制作有“人造小太阳”之称的高压长弧氙灯，由于这种氙灯特别亮，常被用作电影摄影、舞台和运动场所等地方的照明；
- **氙和氩**的同位素在医学上被用来测量脑血流量和研究肺功能、计算胰岛素分泌量等；
- **氡**本身也具有放射性，如果被吸入体内将危害人的健康。

## 二、氙的化学：

### 1. 氙的氟化物 Fluoride of Xenon

#### (1) preparation

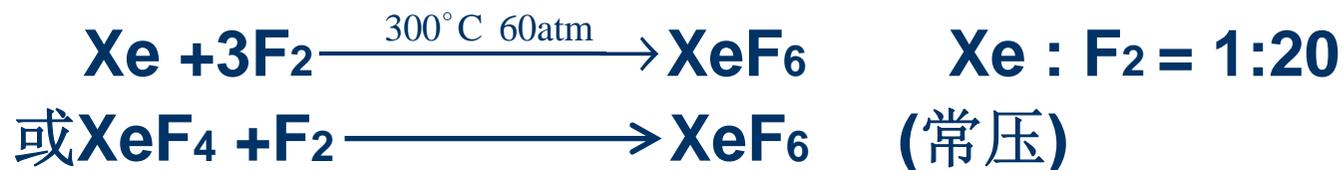
元素直接反应，密闭的镍反应器



(由Xe在缺F<sub>2</sub>情况下加压反应)



较易制得，在如上条件下加入Xe和F<sub>2</sub>(1:5)混合物，几十小时后便制得。



**Irradiating a xenon-fluorine mixture with ultra-violet light at ordinary temperature produces  $\text{XeF}_2$  (together with some  $\text{XeF}_4$  (“windowsill” synthesis))**

为什么**Xe**与**F<sub>2</sub>**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，**“惰性”的束缚**。

## (2) Properties

$\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ 都是无色晶体，在镍容器中储存，（无水/HF）石英和硬质玻璃容器

a. 与水的反应：

(i)  $\text{XeF}_2$ 在水中的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：



$\text{XeF}_2$ 在碱性溶液中发生Ox-Red反应：



(ii)  $\text{XeF}_4$ 也能氧化水



实际上  $\text{Xe}:\text{O}_2 = 4:3$

$\text{XeF}_4$ 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 $\text{XeF}_4$ 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) XeF<sub>6</sub>水解反应



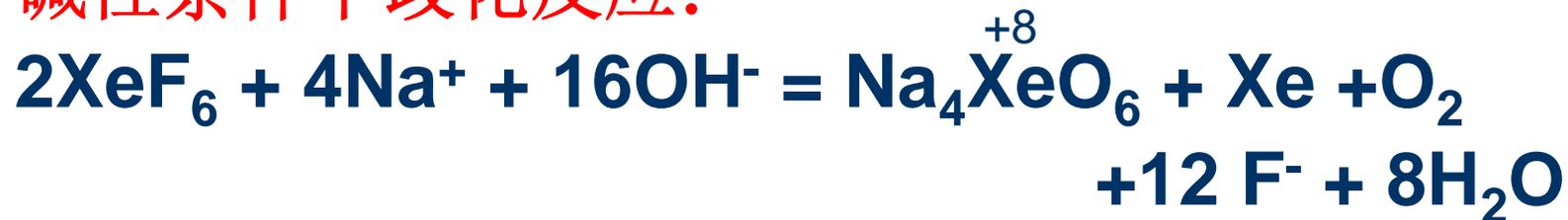
### XeF<sub>6</sub>氧化能力?

氧化数越高的化合物氧化能力越强



XeO<sub>3</sub>在水溶液中可以溶解且稳定

碱性条件下歧化反应:



## b. 都是强氧化剂



(可氧化Ce(III), Co(II))

氧化能力按  $\text{XeF}_2$  ——  $\text{XeF}_4$  ——  
 $\text{XeF}_6$  顺序递增

– 高溴酸钠就是用 $\text{XeF}_2$ 作氧化剂才首次制得成功的  
 $\text{NaBrO}_3 + \text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBrO}_4 + 2\text{HF} + \text{Xe}$

## c. 都是良好的氟化剂

- **XeF<sub>2</sub>**、**XeF<sub>4</sub>**、**XeF<sub>6</sub>**都是优良而且温和的氟化剂。例如：
  - **XeF<sub>6</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F+HF+Xe**
  - **XeF<sub>2</sub>+IF<sub>5</sub> = IF<sub>7</sub>+Xe**
  - **XeF<sub>4</sub>+2CF<sub>3</sub>CFCF<sub>2</sub> = 2CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>+Xe** 双键加成

**XeF<sub>6</sub>**化学性质非常活泼，甚至与石英反应：



## d. 与共价氟化物形成配合物

- 氙的氟化物与互卤化物一样，通过F<sup>-</sup>离子与带相反电荷离子的缔合，与路易斯酸反应形成阳离子氙的氟化物：



## 2. 氙的含氧化合物      Oxo-compounds of Xenon

主要有 **$\text{XeO}_3$** ， **$\text{XeO}_4$** 以及氙酸盐和高氙酸盐

### (1) Preparation:

a.  **$\text{XeO}_3$** 由 **$\text{XeF}_4$** 和 **$\text{XeF}_6$** 水解制得。

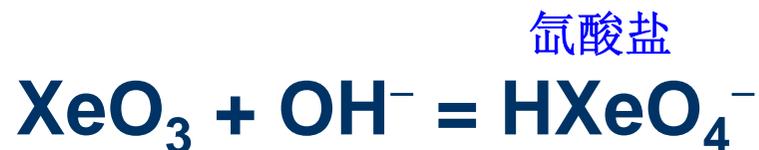
b.  **$\text{XeO}_4$** 由：（1） **$\text{XeF}_6$** 在 **$\text{Ba(OH)}_2$** 中歧化制得的高氙酸钡；（2） **$\text{Ba}_2\text{XeO}_6$** 与硫酸反应制得：



## (2) Properties:

### a. 稳定性(stabilization)

无色无味 $\text{XeO}_3$ 中含有 $\text{XeO}_3$ 分子。 $\text{XeO}_3$ 在水中稳定，但在固态时 $\text{XeO}_3$ 会发生爆炸。它在 $\text{OH}^-$ 介质中形成 $\text{HXeO}_4^-$ 离子：



此离子发生缓慢歧化(disproportion)得到 $\text{XeO}_6^{4-}$



或者：



因此可以得出这样的结论: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。

**XeO<sub>4</sub>**是一种气体，缓慢分解成**XeO<sub>3</sub>**和**O<sub>2</sub>**。  
当**XeO<sub>4</sub>**固态时,即使在室温下都发生爆炸。

**热稳定性极差!**

**b. 氧化性:**高铊酸盐是最强的氧化剂之一。它能把 $\text{Mn}^{2+}$ 氧化成 $\text{MnO}_4^-$ ， $\text{ClO}_3^-$ 氧化成 $\text{ClO}_4^-$

在碱性溶液中.高铊酸盐的主要形式是 $\text{HXeO}_6^{3-}$ ，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.

### 三、The stereo structures of Xenon compounds

#### 1. 符合VSEPR理论(valence shell electron pair repulsion) 价键电子对互斥理论

<b>XeF<sub>2</sub></b>	AB <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	sp <sup>3</sup> d	直线型
<b>XeF<sub>4</sub></b>	AB <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	平面四方
<b>XeO<sub>3</sub></b>	AB <sub>3</sub> E	sp <sup>3</sup>	三角锥型
<b>XeO<sub>4</sub></b>	AB <sub>4</sub>	sp <sup>3</sup>	正四面体
<b>XeOF<sub>4</sub></b>	AB <sub>5</sub>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	四角锥型
<b>XeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b>	AB <sub>4</sub> E	sp <sup>3</sup> d	歪四面体
<b>XeO<sub>6</sub><sup>4-</sup></b>	AB <sub>6</sub>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	正八面体

## 确定中心原子的杂化类型

a. 计算共价分子或共价型离子的价电子总数( $n_v$ );

$$\text{PCl}_4^+ \quad n_v = 5 + 4 \times 7 - 1 = 32$$

$$\text{PCl}_5 \quad n_v = 5 + 5 \times 7 = 40$$

$$\text{PCl}_6^- \quad n_v = 5 + 6 \times 7 + 1 = 48$$

$$\text{ClF}_3 \quad n_v = 4 \times 7 = 28$$

b.  $n_v \div 8 = \text{商}_{(1)} \cdots \cdots \text{余数}_{(1)}$ ,  $\text{商}_{(1)} = \text{成键电子对数}$ ;

c.  $\text{余数}_{(1)} \div 2 = \text{商}_{(2)}$ , 若余数为 1, 则也当作一对孤对电子,  $\text{商}_{(2)} = \text{孤对电子}$

对数;

d.  $\text{商}_{(1)} + \text{商}_{(2)} = \text{中心原子的杂化轨道数}$ 。

e. 实例:

	$\text{PCl}_4^+$	$\text{PCl}_5$	$\text{PCl}_6^-$	$\text{ClF}_3$
成键电子对数	$32/8 = 4$	$40/8 = 5$	$48/8 = 6$	$28/8 = 3 \cdots \cdots 4$
孤对电子对数	0	0	0	$4/2 = 2$
中心原子杂化类型	$sp^3$	$sp^3 d$	$sp^3 d^2$	$sp^3 d$

画出分子几何构型图 (电子对之间的排斥力最小)

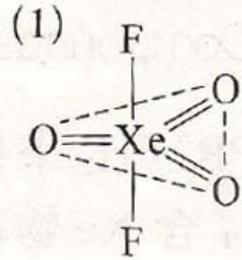
孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-双键 > 孤电子对-单键 > 双键-双键 > 双键-单键 > 单键-单键

例 10.1 试画出下列物种的几何构型(标出中心原子上的孤电子对)。

(1)  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  (2)  $\text{XeOF}_3^+$  (3)  $\text{XeOF}_4$  (4)  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  (5)  $\text{XeF}_5^-$

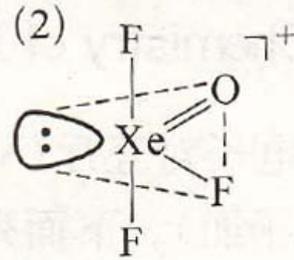
解

90度键角之间的排斥力最大



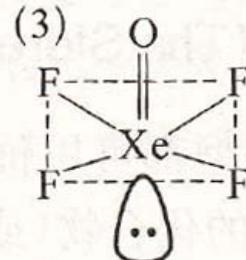
$8+6 \times 3+7 \times 2=40$   
成键  $40/8=5$

$sp^3d$  三角双锥  
避免双键-双键



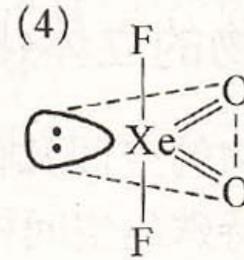
$8+6+7 \times 3-1=34$   
成键  $34/8=4.25$   
孤电子对 1

$sp^3d$  三角双锥  
避免孤对-双键



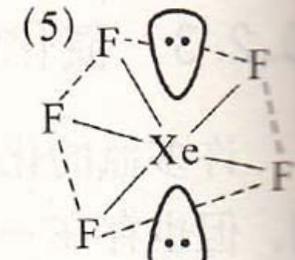
$8+6+7 \times 4=42$   
成键  $42/8=5.25$   
孤电子对 1

$sp^3d^2$  正八面体  
避免孤对-双键



$8+6 \times 2+7 \times 2=34$   
成键  $34/8=4.25$   
孤电子对 1

$sp^3d$  三角双锥  
避免孤对-双键

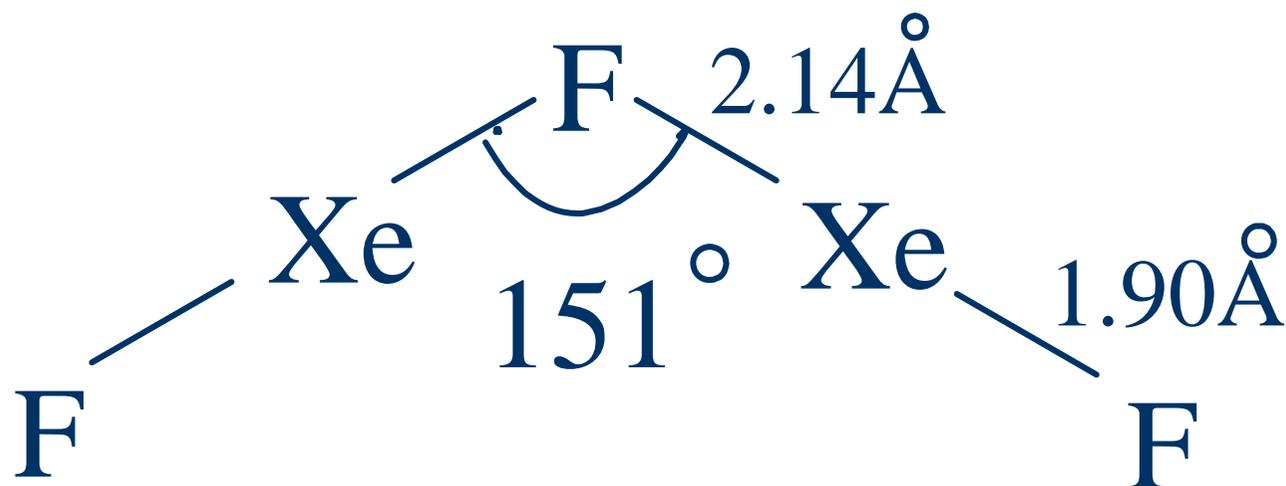


$8+7 \times 5+1=44$   
成键  $44/8=5.5$   
孤电子对 2

$sp^3d^3$  五角双锥  
避免孤对-孤对

孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-双键 > 孤电子对-单键 > 双键-双键 > 双键-单键 > 单键-单键

## 2. 特殊构型



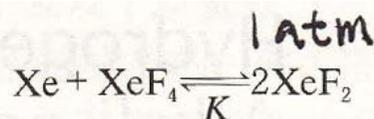
可通过x-射线衍射确定原子位置

例 10.2 Xe 与 F<sub>2</sub> 作用生成 XeF<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub>、XeF<sub>6</sub>，反应的平衡常数分别为：

	$K_p(250^\circ\text{C})$	$K_p(400^\circ\text{C})$
Xe(g) + F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>2</sub> (g) ①	$8.80 \times 10^4$	$3.60 \times 10^2$
Xe(g) + 2F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>4</sub> (g) ②	$1.07 \times 10^8$	$1.98 \times 10^3$
Xe(g) + 3F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>6</sub> (g) ③	$1.06 \times 10^8$	36.0

(1) 现要求制备压力为 1 atm 的 XeF<sub>2</sub> (XeF<sub>4</sub> 含量小于 1%)。求在 250°C 和 400°C 时，起始物中氙和氟的摩尔比。

解 (1) ① × 2 - ② 得



$$K_{(250^\circ\text{C})} = \frac{K_{p①}^2}{K_{p②}} = \frac{(8.80 \times 10^4)^2}{1.07 \times 10^8} = 72.4, \quad \text{XeF}_4 1\%$$

在 T 恒定时，气体分压与浓度成正比，

$$\therefore K_{(250^\circ\text{C})} = \frac{p_{\text{XeF}_2}^2}{p_{\text{Xe}} \cdot p_{\text{XeF}_4}} = \frac{[\text{XeF}_2]^2}{[\text{Xe}][\text{XeF}_4]} \approx \frac{100[\text{XeF}_2]}{[\text{Xe}]} = 72$$

解得  $\frac{[\text{Xe}]}{[\text{XeF}_2]} = 1.40$ ，故起始物中 Xe : F<sub>2</sub> = 2.4 : 1

例 10.2 Xe 与 F<sub>2</sub> 作用生成 XeF<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub>、XeF<sub>6</sub>，反应的平衡常数分别为：

	$K_p(250^\circ\text{C})$	$K_p(400^\circ\text{C})$
Xe(g) + F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>2</sub> (g) ①	8.80 × 10 <sup>4</sup>	3.60 × 10 <sup>2</sup>
Xe(g) + 2F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>4</sub> (g) ②	1.07 × 10 <sup>8</sup>	1.98 × 10 <sup>3</sup>
Xe(g) + 3F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>6</sub> (g) ③	1.06 × 10 <sup>8</sup>	36.0

(2) 欲制备压力为 1 atm 的 XeF<sub>6</sub> (XeF<sub>4</sub> 含量小于 1/10)。问用单质合成 XeF<sub>6</sub> 应选取哪一种温度，250°C 还是 400°C 或者两者差别不大？在选取的温度下与分压 1.0 atm 的 XeF<sub>6</sub> 达平衡的氟的分压有多大？

(2)  $\frac{K_{250}}{K_{400}} = \frac{0.944}{0.0182} = 51.9$ , 故选用 250°C 较为有利。

令  $p_{\text{XeF}_6} = 1 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{XeF}_4} = 0.1 \text{ atm}$ ,

$\text{XeF}_4 + \text{F}_2 = \text{XeF}_6$   
0.1 atm                      1 atm

$$K_{250} = \frac{p_{\text{XeF}_6}}{p_{\text{XeF}_4} \cdot p_{\text{F}_2}} = \frac{K_{p(3)}}{K_{p(2)}} = 0.991$$

$$\frac{1}{0.1 \cdot p_{\text{F}_2}} = 0.991$$

$\therefore p_{\text{F}_2} = \frac{1}{0.1 \times 0.991} = 10.1 \text{ atm}$

例 10.2 Xe 与 F<sub>2</sub> 作用生成 XeF<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub>、XeF<sub>6</sub>，反应的平衡常数分别为：

	$K_p(250^\circ\text{C})$	$K_p(400^\circ\text{C})$
Xe(g) + F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>2</sub> (g) ①	8.80 × 10 <sup>4</sup>	3.60 × 10 <sup>2</sup>
Xe(g) + 2F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>4</sub> (g) ②	1.07 × 10 <sup>8</sup>	1.98 × 10 <sup>3</sup>
Xe(g) + 3F <sub>2</sub> (g) = XeF <sub>6</sub> (g) ③	1.06 × 10 <sup>8</sup>	36.0

(3) 由单质合成 XeF<sub>4</sub> 时，应把温度保持在 250°C 还是 400°C (或 250°C, 400°C 均可)? 简述理由。

(3) 由① + ③ - 2 × ②, 得: 2XeF<sub>4</sub>(g) ⇌ XeF<sub>2</sub>(g) + XeF<sub>6</sub>(g)

$$K_{250} = \frac{p_{\text{XeF}_2} \cdot p_{\text{XeF}_6}}{p_{\text{XeF}_4}^2} = \frac{K_{p①} \cdot K_{p③}}{K_{p②}^2} = \frac{8.80 \times 10^4 \times 1.01 \times 10^8}{(1.07 \times 10^8)^2} = 7.76 \times 10^{-4}$$

$$K_{400} = \frac{3.6 \times 10^2 \times 36.0}{(1.98 \times 10^3)^2} = 3.31 \times 10^{-3}$$

K 值相差不大, 且均较小, 故 250 °C 和 400°C 均可, 若考虑反应速率, 选 400°C 有利。