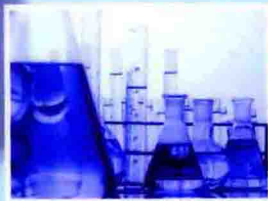
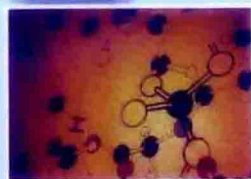




元素化学拾遗

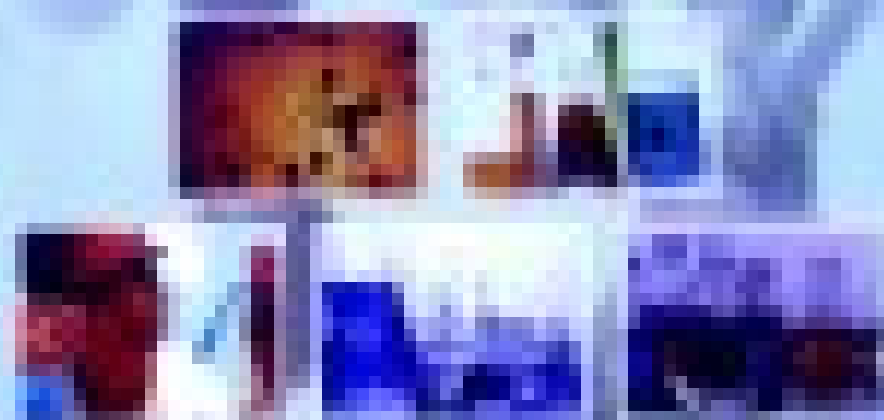
苏 芳 王静霞 著



华东师范大学出版社

元素化学拾遗

第二版 王德明 著



化学工业出版社

元素化学拾遗

苏 芳 王静霞 著

华东师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

元素化学拾遗/苏芳,王静霞著. —上海:华东师范大学出版社,2014.8

ISBN 978-7-5675-2456-9

I. ①元... II. ①苏... ②王... III. ①化学元素—高等学校—教材 IV. ①O611

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 183277 号

元素化学拾遗

著 者 苏 芳 王静霞

项目编辑 吴 余

审读编辑 王伟宁

装帧设计 黄惠敏

出版发行 华东师范大学出版社

社 址 上海市中山北路 3663 号 邮编 200062

网 址 www.ecnupress.com.cn

电 话 021-60821666 行政传真 021-62572105

客服电话 021-62865537 门市(邮购)电话 021-62869887

地 址 上海市中山北路 3663 号华东师范大学校内先锋路口

网 店 <http://hdsdcbs.tmall.com>

印 刷 者 昆山市亭林彩印厂有限公司

开 本 890×1240 32 开

印 张 5

字 数 143 千字

版 次 2014 年 8 月第 1 版

印 次 2014 年 8 月第 1 次

书 号 ISBN 978-7-5675-2456-9/O·253

定 价 16.00 元

出 版 人 王 焰

(如发现本版图书有印订质量问题,请寄回本社客服中心调换或电话 021-62865537 联系)

序言

元素化学是化学的事实依据,是化学研究的科学基础,是初学者步入化学殿堂的垫脚石。但是,元素化学内容繁多杂乱,一时难得学习要领,所以往往令人生厌。元素化学的教与学,教师要以“授之以渔”为纲领,学生要以“获知于渔”为目标。为此,一直有人在进行有关探讨,从不同角度积累了诸多宝贵经验,并且形成了众多文献资料。综观相关文献资料,总感尚有未尽之处。因此,我们将这本小册子名之曰“元素化学拾遗”。

众所周知,结构决定性质是化学的思维路线和理论精髓。原子结构决定分子结构,分子结构决定物质性质。显然,原子结构是化学的理论基点,分子结构是主导物质化学性质的根据。学习元素化学,首先要根据原子结构弄清楚各种元素的成键性质。元素周期系是一张网,每种元素都是一个网目,原子结构理论则是这张网的纲。必须明确,这张网无所不包,且网目可自由伸缩。各种化合物都是网中之物,即使尚未出现的化合物迟早都将被这张网所捕获。

撒网要抓纲,纲举则目张。不言而喻,学习元素化学需要抓住原子结构这个纲撒网捕鱼——把知识揽入网中。原子结构理论有三个要素:价层结构、有效核电荷 Z^* 与原子半径 r 。 Z^* 与 r 常常又被综合为原子势 ($\varphi = Z^* / r$),或者被描述为电负性 χ 。 φ 和 χ 影响化学键的强弱或性质(形成离子键或共价键),价层结构决定原子的成键能力和成键方式。例如,第二周期元素,原子的价层只有 $2s$ 和 $2p$ 两种共 4 个原子轨道,所以每个原子最多只能形成 4 条共价键,于是最大配位数为 4。而第三周期元素的原子,价层有 $3s$ 、 $3p$ 和 $3d$ 三种共 9 个原子轨道,可以形成更多的共价键,所以配位数可以大于 4。配位数

通常之所以多为 6, 是因为 6 配位形成的正八面体的对称性高, 更稳定。第四、第五、第六周期的情况和第三周期类似。过渡系列的元素, 原子的 $(n-1)d$ 轨道和 nd 轨道都是价层轨道, 所以原子的成键方式更多, 成键能力更强, 可以形成更多种类的化合物。本书按照周期进行相关讨论, 目的就是凸显这种成键规律。

化合物的性质取决于分子结构。化合物的稳定性、氧化还原性、酸碱性等等, 可以根据分子结构的对称性、化学键的强度、元素价态的稳定性等来考虑。对称性是一种几何因素, 一目了然; 化学键强度是一种能量因素, 可借助热力学数据进行判断; 元素价态的稳定性可根据电极电势(元素电势图)进行分析。不论哪种因素的影响, 都是自然界的普遍规律——能量最低原理的反映。

网纲在手, 怎样撒网, 往何处撒网, 关键在于个人的努力与练习。

本书在编写过程中借鉴了相关专家学者的诸多资料, 得到了殷向晨教授的帮助, 受到了我系系主任陈万东教授的支持和鼓励, 在此一并感谢!

我们还要感谢华东师范大学出版社的吴余编辑以及为本书的出版不辞辛劳反复校稿、认真排版的老师们。

我们虽然做了许多努力, 试图编撰一本富有自身特色的元素化学学习指导用书, 但因时间仓促, 书中难免存在不当或者错误之处, 敬请读者批评指正。

苏 芳 王静霞

2014 年 6 月于圣城曲阜

目 录

第一章	第一周期元素	(1)
第一节	氢	(1)
第二节	稀有气体	(10)
第二章	第二周期元素	(12)
第一节	原子结构与元素基本性质	(12)
第二节	价层电子构型与成键特征	(14)
第三节	第二周期元素性质介绍	(16)
第三章	第三周期元素	(39)
第一节	价层 3d 轨道的影响	(39)
第二节	不易形成多重键	(43)
第三节	第三周期元素的氢氧化物	(50)
第四节	第三周期元素在碱中的化学反应	(62)
第五节	Al 的亲氧性及其重要应用	(66)
第四章	第四周期元素	(68)
第一节	原子结构与成键特征	(68)
第二节	第四周期金属元素的性质	(74)
第三节	第四周期 p 区元素的不规则性	(79)
第四节	过渡元素化合物性质	(86)

第五章	第六周期元素	(100)
第一节	原子结构与成键特征	(100)
第二节	镧系收缩及其结果	(104)
第三节	镧系元素	(106)
第四节	第六周期过渡元素的特性——兼谈过渡元素 同族性质递变规律	(115)
第五节	p 区第六周期元素的特性——兼谈 p 区元素四、 五、六周期性质递变	(126)
第六章	元素周期性小结	(133)
第一节	周期表中的量变质变规律	(133)
第二节	周期表的“双向相似性”	(138)
专题	化学研究的思想方法	(143)

第一章 第一周期元素

第一周期只包括 H 和 He 两种元素。两者原子结构最简单,在宇宙中的丰度却最大。

第一节 氢

H 原子仅有一个核外电子,价层电子构型为 $1s^1$ 。既可以失去这个电子也可得到一个电子。因此,既与碱金属性质相似也与卤族元素性质相似。于是,H 可安排在周期系的 I A 或 VII A 两个位置。但也有人认为,氢既然可以与 C 形成众多的化合物,H 应该归于 IV A 族。实际上,迄今 H 在周期系中的位置尚未确定。

一、价层电子构型与成键特征

1. H 失去电子成为 H^+

除了气态的质子流外, H^+ 总是与其他的原子或分子结合在一起。如,在水溶液中总以水合状态存在,通常简单的表示为 H_3O^+ 。 H^+ 离子虽然只带一个正电荷,但因其半径特别小(仅为 $10^{-5} \text{ \AA}$),致使离子势 ($\Phi = Z^+ / r$) 格外大,所以极化力很强烈,由此显著影响了相关化合物的许多性质(诸如:稳定性、氧化还原性等等)。

2. H 得到电子成为 H^-

H^- 主要存在于和碱金属及碱土金属(除 Be 外)形成的离子型氢化物中。 H^- 半径较大,为 154 pm,容易被极化而变形,负电荷容易失去,所以它具有很强的还原性。

3. 形成共价键

两个 H 原子可以形成共价单键, H 原子和其他诸多非金属元素也容易形成共价键。不言而喻, 和 H 的电负性相差越大, 相应共价键的极性就越强, 例如, H_2O 、 HCl 、 H_2SO_4 等分子中就是如此。

4. 特殊键型

(1) 单电子键

如图 1-1 所示, 当两个 H 原子组成 H_2^+ 时, 这个电子占据成键轨道, H_2^+ 键级为 0.5, 所以很不稳定。

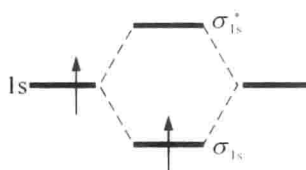


图 1-1 H_2^+ 分子轨道能级图

(2) 氢桥键

在硼烷等化合物中, 氢原子可以与相邻原子形成氢桥键。

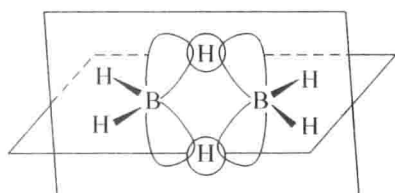


图 1-2 B_2H_6 结构示意图

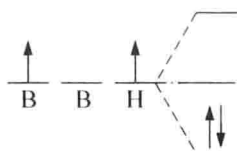


图 1-3 $3c-2e$ 的分子轨道示意图

(3) 金属型氢化物

以 LaNi_5H_6 为例说明氢的成键情况。 H_2 分子与合金接触时, 先吸附于 LaNi_5 合金表面上, H_2 分子发生解离(金属镍对 H_2 分子分解为 H 原子的过程起着催化作用), 称为原子态 H, 原子态 H 经扩散, 进入金属晶体的空隙中, 形成 LaNi_5H_6 。这可以把金属晶格看成是容纳 H 原子的容器, H 原子占据由金属 La 和 Ni 形成的四面体和八面体空隙中。

二、氢的化合物

根据结构和性质,氢的化合物可分为分子型、离子型及金属型,它们在元素周期表中的分布如图 1-4 所示:

1 1A	2 2A	分子型						金属型						离子型						13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
LiH	BeH ₂																			B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	
NaH	MgH ₂	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 9B	10 10B	11 1B	12 2B	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl				GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	
KH	CaH ₂																								
RbH	SrH ₂																								
CsH	BaH ₂																								

图 1-4 氢化物在元素周期表中的分布

1. 分子型氢化物

这类化合物最常见。例如, HX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、 H_2O 、 NH_3 、 PH_3 等。H 和 C 结合形成烷、烯、炔、芳香烃等,称为有机化合物。虽说 C 是有机化学的核心元素,但 H 也决不可或缺。另外, H 还能与硅、硼形成硅烷、硼烷。下面对分子型氢化物的性质进行讨论。

(1) 熔、沸点分析

图 1-5 为 p 区分子型氢化物沸点变化图。

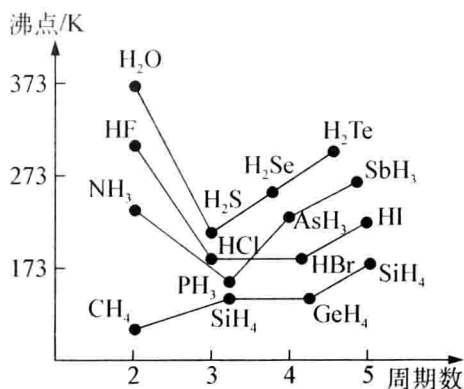


图 1-5 p 区氢化物沸点变化图

整体趋势是,随着相对摩尔质量的增加,分子间的范德华力增大,沸点升高。 NH_3 、 H_2O 、 HF 因形成分子间氢键使得熔、沸点高于同族其他元素的氢化物。当 H 以共价键和一个电负性高、半径小的原子(如 N、O、F 等)结合形成氢化物时,共用电子对强烈偏向电负性大的原子,H 原子几乎成为一个裸体质子而表现明显的正电性,从而它可以与含有孤对电子的原子形成氢键。氢键的强弱与另一元素的电负性、原子半径大小有关。常见氢键键能和键长数据如表 1-1 所示。

表 1-1 常见氢键的键能和键长

氢键	键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	键长(pm)	化合物
$\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$	28.1	255	$(\text{HF})_n$
$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	18.8	276	冰
	25.9	266	甲醇、乙醇
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$	20.9	268	NH_4F
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$	20.9	286	$\text{CH}_3\text{COONH}_2$
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$	5.4	338	NH_3

$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的键能小于 $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$,为何水的沸点却高于液态 HF? 这是因为 1 个 H_2O 分子能形成 2 个氢键,而 1 个 HF 分子只能形成 1 个氢键。也就是说,不仅氢键的强弱影响化合物的熔、沸点,同时氢键数目的多少也会影响熔、沸点。

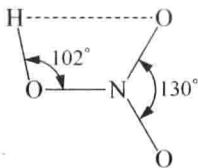


图 1-6 硝酸分子内氢键

如果化合物形成分子内氢键,则熔、沸点反而会降低。因为分子内氢键使分子间的作用力减小。例如, HNO_3 、邻硝基苯酚等存在分子内氢键,其熔、沸点就明显的低。应该注意,要形成分子内氢键,除了电负性差别大以外,还要求分子应该是平面结构,如图 1-6 所示。

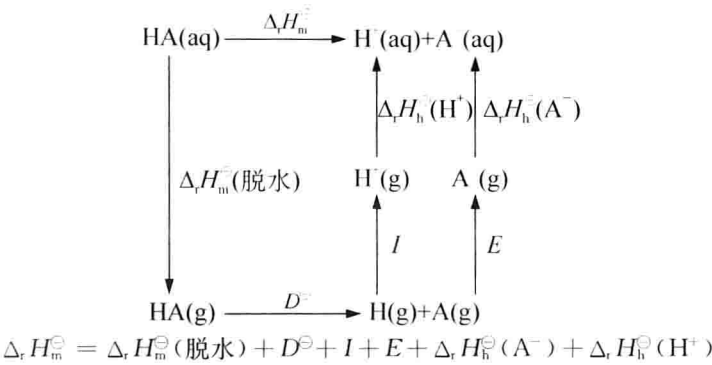
分子间氢键的形成使化合物的酸性减小,分子内氢键则使酸性增强。例如, HF 分子之间容易形成氢键,氢氟酸的酸性较小(氢卤的酸性强弱顺序为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$); HNO_3 存在分子内氢

键,则是强酸。原因很简单,分子间氢键的形成,使本来应该电离下来成为氢离子的那个氢原子用在了氢键当中;而分子内氢键的形成,减弱了羟基氧原子对氢的吸引力,更容易电离出 H^+ 离子。

(2) 酸碱性分析

分子型氢化物(以 HA 表示)在水溶液中的酸碱性,与其在水中给出或接受 H^+ 的能力有关。给出 H^+ 者为酸,如氢卤酸、氢硫酸等;接受 H^+ 者为碱,如 NH_3 、 PH_3 等; H_2O 本身既是酸也是碱,表现两性; CH_4 、 SiH_4 不溶于水也不电离,不显酸碱性。

分子型氢化物在水中电离的难易程度可用电离常数 K_a 来度量, K_a 值越大,酸越强,可应用热力学循环进行定量分析:



以氢卤酸为例,其解离过程有关的热力学数据如表 1-2 所示:

表 1-2 氢卤酸电离过程有关的热力学数据

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_r H_m^\ominus(\text{脱水})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	48	18	21	23
$D^\ominus(\text{HX}, \text{g})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	568.6	431.8	365.7	298.7
$I(\text{H})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1311	1311	1311	1311
$E(\text{H})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-322	-348	-324	-295
$\Delta_r H_h^\ominus(\text{H}^+)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1091	-1091	-1091	-1091
$\Delta_r H_h^\ominus(\text{X}^-)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-515	-381	-347	-305
$\Delta_r H_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-3	-60	-64	-58
$T\Delta_r S_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-29	-13	-4	4
$\Delta_r G_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	26	-47	-60	-62

根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 可知 HF、HCl、HBr 和 HI 在 298.15 K 时的 K_a 依次等于 10^{-4} 、 10^8 、 10^{10} 、 10^{11} 。

简而言之, 分子中的 H 原子越难以 H^+ 的形式解离出来, 酸性就越弱, 碱性则越强。可以认为由于 NH_3 中的 N^{3-} , PH_3 中的 P^{3-} 都比 H_2O 中的 O^{2-} 与 H^+ 结合的牢固, 导致碱性强弱次序为 $NH_3 > PH_3 > H_2O$ 。

(3) 还原性分析

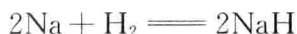
分子型氢化物除氢氟酸外均有还原性。不言而喻, 中心原子的有效电负性越大, 还原性越弱。变化规律如下:

CH_4	NH_3	H_2O	HF	↓ 还原性增强
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	
GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr	
(SnH_4)	SbH_3	H_2Te	HI	
→ 还原性减弱				

HBr 和 HI 还原性较强, 可被浓硫酸氧化。因此, 以酸与相应化合物反应制备 HBr 和 HI 时, 需要选择浓磷酸而不用浓硫酸。HF 和 HCl 的制备则可选用浓硫酸。

2. 离子型氢化物

H_2 可以与 Li、Na、Mg、Ca、Sr、Ba 等活泼金属反应, 生成离子型氢化物。



离子型氢化物, 又称盐型氢化物。此类氢化物中, LiH 最稳定, 加热到熔点 (961 K) 也不分解。其他离子型氢化物大多数不稳定, 受热易分解, 是强还原剂。 H^- 可以从 H_2O 和 NH_3 中夺取 H^+ , 是最强的碱, 如:



利用上述性质可以除去有机试剂中的微量水分。 H^- 也可以从氟化物中取代 F^- ：



LiH 和 AlCl_3 反应形成 LiAlH_4 ， NaH 和 B_2H_6 反应生成 NaBH_4 ，它们是强还原剂：



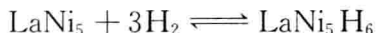
另外，在有机合成中也常用作强还原剂。

3. 金属型氢化物

H_2 可以与过渡金属形成氢化物。相应氢化物仍然保持金属的导电性质，因此被称为金属型氢化物。

H_2 与这些金属作用时，可以形成整比化合物，如 REH_3 ($\text{RE}=\text{Y}, \text{La}$)，也可以形成非整比化合物，如 PdH_x ($x < 1$)、 $\text{REH}_{2-\delta}$ 、 $\text{REH}_{2+\delta}$ ($\text{RE}=\text{稀土元素}$)。这是因为在这些氢化物中，氢既可以空位也可以填隙。在适当温度下，氢原子可以在金属中快速扩散，这一性质使得金属型氢化物成为良好的储氢材料。如： SmCo_5 、 LaNi_5 等合金有很好的吸氢性能（储氢量可达到 $6 \times 10^{22} \sim 7 \times 10^{22}$ 氢原子/ cm^3 ），单位体积中的氢含量超过了液态氢（密度 4.2×10^{22} 氢原子/ cm^3 ）。

LaNi_5 的吸放氢反应如下：



上述过程在吸氢时为放热反应，放氢时为吸热反应。于是，在压力稍高而温度低时此材料可以吸收氢，而当压力降低或温度升高时又将氢释放出来，从而实现吸放的反复过程，使氢气的贮存和运输有了新的途径，为氢燃料的普遍使用提供了可能性。金属型氢化物的种类和性质及其成键的本质还有待进一步的研究。

氢能源及储氢材料的开发

1. 氢能源

人类进入 21 世纪,节能环保不再只是一句口号。随着能源紧张与环境污染问题的日益凸显,新能源和清洁能源的开发利用受到人们越来越多的关注。在众多新能源中,氢能被人们寄予了厚望。

相对于传统化石能源来说,氢能的优势显而易见。首先,氢的来源丰富,储量巨大,海水中就蕴藏着大量的氢元素;其次,氢的燃烧性能优越,热值高,燃烧 1 千克氢能放出 14 2120 千焦的热量,相当于汽油的三倍;最后,氢燃烧后生成的是水,并不污染环境,特别符合环保理念。所以,氢能又被称为本世纪最有前途的绿色能源之一。

然而,氢能的开发利用并不如想象中简单,它还需要克服种种技术难题。氢是二次能源,自然界中并不存在可供开采的单质氢;而氢在常温常压是气体,密度很低,这使得单位体积氢的能量很低,仅相当于天然气的 $\frac{1}{3}$,汽油的 $\frac{1}{3000}$;氢分子体积小,很容易逃逸;氢容易发生爆炸,存在安全隐患。氢的特性使得氢能利用面临困难。解决困难,氢才能走进千家万户。

氢能应用体系主要包括氢的生产、储存和运输、应用 3 个环节。而氢能的储存是关键,也是目前氢能应用的主要技术障碍。氢气可以被储存,但是很难被高密度地储存,这直接制约了氢能的开发利用。未来氢能的发展将离不开储氢技术的提高,也离不开储氢材料的广泛应用。

2. 储氢材料

储氢材料是一类对氢具有良好的吸附性能或可以与氢发生可逆反应,实现氢的储存和释放的材料。储氢材料有很多,它包括储氢合金、配位氢化物、碳质吸附材料等。其中储氢合金是最

常见,也是研究最深入的一类储氢材料。

(1) 储氢合金

特定合金在高温、高压下与氢反应,形成金属氢化物,从而吸氢;通过高温或减压,金属氢化物发生分解,从而放氢;通过冷却或加压又充氢。我们把吸氢快,可逆性优良的合金称为储氢合金。

储氢合金一般为 AB_x 型, A 是能与 H 形成稳定氢化物的放热型金属,如 Re、Ti、Zr、Ca、Mg、Nb、La、Mn 等,能大量吸氢,并大量放热,而 B 因为与氢亲和力小,通常不形成氢化物,但氢在其中容易移动。具有催化活性作用的金属,如 Fe、Co、Mn、Cr、Ni、Cu、Al 等为吸热型金属。由前者形成的氢化物稳定,不易放氢,氢扩散困难,为强键氢化物,控制储氢量;后者控制放氢的可逆性,起调节生成热与分解压力的作用。

储氢合金在一定温度和压力下,能可逆地吸收、储存和释放 H_2 。由于其储氢量大、污染少、制备工艺相对成熟,所以得到了广泛的应用。

(2) 配位氢化物储氢材料

配位氢化物储氢材料一般由碱金属(如 Li、Na、K)或碱土金属(如 Mg、Ca)与第 III A 元素(如 B、Al)或非金属元素组成。目前研究得最为充分的是 $NaAlH_4$ 。

配位氢化物与储氢合金相比,它在通常条件下没有可逆的氢化反应,因而在“可逆”储氢方面的应用受到限制。但是,若使用合适的催化剂,则有可能在较温和的条件下实现可逆储氢。尽管反应条件有些苛刻,但也为“可逆”储氢开辟了一条新途径。

(3) 碳质储氢材料

碳质吸附材料储氢是近年来出现的利用吸附理论的物理储氢方法。碳质储氢材料主要有超级活性炭、碳纤维和碳纳米管(CNT)3种。

活性炭储氢是典型的超临界气体吸附,是利用超高比表面积