

chemistry

2020 年 11 月 15 日

1 无机化学



其中, AgOH 在水中极易分解成 Ag_2O , 故平常是见不到氢氧化银的

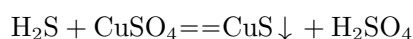
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 是银氨络离子

1.1 离子检验

检验 Fe^{2+} 的特异性试剂 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 铁氰化钾, 蓝色沉淀

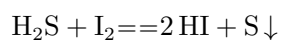
苯酚也可以检验 Fe^{3+} 显紫色, OH^- 也可以, 红褐色沉淀

1.2 异常

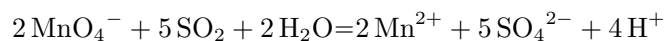


离子反应中的异常往往发生在氧还里

比如



再比如



整个体系是越来越酸啊

1.3 离子化合物

课内的带金属的都是离子化合物, 都有离子键, 都可以熔融状态电离

像 O^{2-} , O_2^{2-} 这种, 水中难以见到的, 都是离子 (熔融)

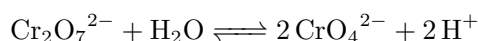
1.4 水解

如果题目问你一个溶液里可能有什么离子，还告诉你 $\text{pH} > 7$ ，你再定睛一看发现，只有两种是弱电解质，其余的都是强电解质，那么溶液里必有两种弱电解质的其中一种。这 $\text{pH} > 7$ 就是它们干的！

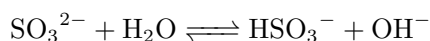
1.4.1 双水解反应的促进本质

这里虽然不以双水解反应为例，但本质相同。

一个溶液里有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} ，存在反应

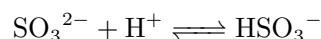


和水解反应



问为什么加入亚硫酸根后铬酸根的浓度增大？

是因为



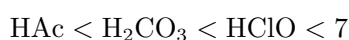
根本不用抢水的质子了，直接抢重铬酸根和水反应出的，然后第一个反应平衡右移，铬酸根浓度增大

1.4.2 双水解和互促水解

醋酸铵的水解是互促水解，硫化铁的水解是双水解。互促水解只是促进，不够彻底。双水解促进的很彻底

1.4.3 小结论

若有 pH



，立刻有 pH



为什么？由条件知水解程度，醋酸弱于碳酸氢根弱于次氯酸根，只考虑一级电离。水解越强碱性越强。故有下面的式子。这里只考虑一级电离，因此也只能考虑一级水解

有，酸越弱，水解越强，盐越碱。或者碱越弱，水解越强，盐越酸

1.5 离子反应

过量试剂需要几个写几个，不足试剂有几个写几个

1.6 复分解反应

不溶于强酸的沉淀，硫酸钡，氯化银，硫化铜，其余都可溶

比如碳酸钙溶于盐酸，经典方程，二氧化碳和氯化钙反应得不到碳酸钙和氯化氢

同理，二氧化硫和氯化钡得不到亚硫酸钡沉淀和氯化氢

1.7 实验室制氨气

使用氢氧化钙固体和氯化铵固体共热

1.7.1 几个问题

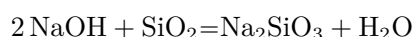
1. 为什么不能用硝酸铵？

注意到铵盐加热都容易分解，硝酸铵加热会爆炸，190℃ 时生成一氧化二氮（实验室制法）

300℃ 时爆炸性分解，生成氮气和氧气

2. 为什么不能用氢氧化钠

氢氧化钠加热腐蚀试管



氢氧化钠熔点低，在火焰区熔化，离开一点就凝固，里面的气孔全部堵上了，不利于气体放出。氢氧化钙则有熔点高，疏松多孔的特点

3. 氯化铵自己会分解成氯化氢和氨气啊，不会在试管口相遇化合成固体吗？

这就是为什么有一个氢氧化钙了，氢氧化钙与氨气不反应，与刚生成的氯化氢迅速反应。氯化氢没有机会再遇到氨气了

4. 这个反应会有水生成，不会把氨气溶了吗？

酒精灯火焰温度比 100℃ 高，水大部分是水蒸气形式，即使有一部分在试管口冷凝吸氨气了，只要气流够快，氨气还是能飞过试管口

1.8 胶体

胶体粒子包括胶核，吸附层，吸附层带电。因此吸附层外面还有一些扩散层是由于吸附层带电导致的。不过无法抵消吸附层的电性。因此，胶粒是带电的。胶粒带同种电荷而互相排斥，无法聚沉。

同时，胶体粒子会比较大，带电而可以净水

胶体粒子有好多胶体分子，所以胶体中的胶粒数远小于胶体分子数

1.8.1 胶体聚沉

过分的加热可以使胶粒运动增强，聚沉，所以制取氢氧化铁胶体的时候不能过分加热，出现红褐色后要停止煮沸

制取氢氧化铁胶体的反应是水解反应。煮沸可促进水解反应（吸热）

沉淀总是趋于聚沉的，若加入另一种电解质，中和了胶粒的电性。它们就能聚沉了，这就是卤水点豆腐

因此不能把氯化铁溶液加入氨水中制取氢氧化铁胶体。氯化铵是电解质

1.9 元素周期表

啥叫主族啊，就是最外层电子数和族序数一样的族

另一种定义方式是，除了最外层，其余电子层都填满了的元素

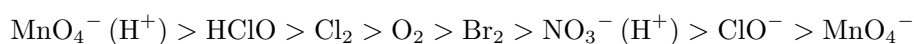
2, 2 8, 2 8 8, 2 8 18 8, 2 8 18 18 8, 2 8 18 32 18 8, 2 8 18 32 32 18 8

2, 10, 18, 36, 54, 86, 118

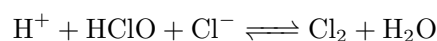
33 是铝，金属，34 是硅，非金属。所以 44, 55, 66, 77 是金属

2 氧化还原

2.1 氧化性顺序

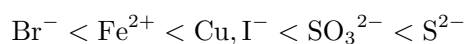


其中在酸性环境下



次氯酸把氯离子氧化成了氯气

2.2 还原性顺序

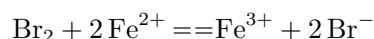


2.3 小结论

注意到，一个粒子的离子还原性弱于另一个时，它的单质的氧化性会强于另一个

（在这里，单质和其简单离子为对偶概念）

举例来说，



所以溴的氧化性强于铁离子，而其对偶概念的还原性弱于亚铁离子

也可以从元素周期律的角度来解释，溴原子得电子能力比铁离子强（氧化性强）

所以溴得到电子之后也比亚铁离子不容易失去电子（还原性弱）

2.4 气态氢化物

可以通过气态氢化物的性质判断单质的性质，比如，硅烷的还原性强于甲烷

意味着还原性 $\text{Si}^{4-} > \text{C}^{4-}$

由上面的结论得，硅单质的氧化性弱于碳单质

2.5 不常见反应

碱性条件下， S^{2-} 和 SO_3^{2-} 可以大量共存

酸性条件下则会归中 (碱歧化，酸归中)

3 制取金属单质

K, Ca, Na, Mg, Al 靠电解相应熔融盐制取

Zn, Fe, Sr, Pb, Cu 靠热还原法制取 (炼铜!), 常见还原剂有 CO , C , H_2 , Al

Hg, Ag 靠热分解对应氧化物得到

Pt, Ag 过于不活泼，在自然界中以单质形式存在

4 物理化学

4.1 泾渭分明



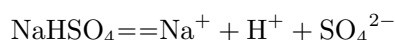
两个流体同向流动，就会有泾渭分明的现象，导致流体无法充分混合

那么逆向流动，就可以很好的混合了，也就是，**气液逆流**

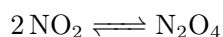
冷凝管里冷水从下面的口进，热蒸汽从上面的口进也是同样的道理，**形成对流**，方便热交换

5 易错点

5.1 离子的电离

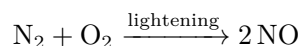


- 可逆反应的进度不完全，因此问你 1mol 氯气溶于水中转移电子**必不是 1mol**
- 注意到



也是个可逆，而且十分自然。正反应成键，吸热（这样记）

- 亚硫酸根在离子方程式里写亚硫酸根
- 氧化铝不能一步到氢氧化铝，只能先变铝离子，再沉淀，或者偏铝酸根，再沉淀
-



只能生成 NO，而不能二氧化氮（这里应该用等号，受排版工具限制用了箭头）

- Al^{3+} , AlO_2^- 在一起那就是双水解啊
- 制备氢氧化铁胶体的方程式中，**胶体两个汉字要写清楚**
- 高中阶段的溶解就是物质从一大块变成一个分子在水里游荡的过程，只要还有多个，我们就说没溶解
- **先加的才叫催化剂**，催化剂的产物不叫催化剂，比如 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{FeO} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ，亚铁才是催化剂，氧化亚铁不是
- 有机物中的 **CC 键**都认为是非极性键
- SO_2 可以用来漂白纸浆，毛，丝，草帽辫
- 明矾，十二水合硫酸铝钾 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)，的净水原理是吸附，无法杀菌或消毒
- 18g 的重水和 18g 水所含物质的量不同哦，一个 0.9mol，一个 1mol
- $2\text{HClO} = 2\text{HCl}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ 这是次氯酸的分解，不可逆。氯气和水的反应不是次氯酸的分解
- 写热化学方程式时写反应物物态，不写可逆，催化剂，条件
- 浓硫酸，浓硝酸，稀硝酸和铜啊，碳啊这些东西进行氧化还原时要记得加热

6 工业生产

煤的液化是一种化学变化，主要是加 H_2 变成烃，以及和水变成水煤气 (CO, H_2)

7 阿伏伽德罗定律

描述的是同温同压下，同体积气体会拥有相同的分子数

7.1 理想气体方程

$$pV = nTR$$

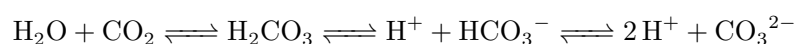
其中 p 是压强， V 是气体体积， n 是物质的量， T 是温度， R 是一个常数，不用管他

8 速率与平衡

8.1 平衡移动

以碳酸根为例，为什么若是有大量 CO_2 在水溶液中反应，最后得到的盐是碳酸氢盐？

我们熟知



如果此时产物里有 CO_3^{2-} 由于其水解的特性必然意味着此时是碱性环境，那么再加入 CO_2 不就相当于加碳酸吗

碳酸电离的质子和环境中的 OH^- 结合，使得环境慢慢酸化，氢离子增多，平衡左移，碳酸根变为碳酸氢根

再来一例，氯水放太阳底下，颜色怎么变？

易知最后平衡常数变为 $(1+x)(1-x) < 1$ 故氯气和水的反应平衡正移，颜色变浅

8.2 电离平衡与水解平衡

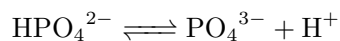
首先记

$$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

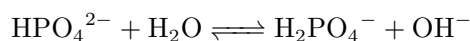
为水的离子积

在标准情况数值为 10^{-14}

以磷酸一氢根为例



水解反应



三级电离常数

$$K_3 = \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$$

二级水解常数

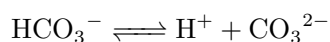
$$K_{h_2} = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{PO}_4^{3-})}$$

易得 $K_3 K_{h_2} = K_w$ ，在一定温度下是定值

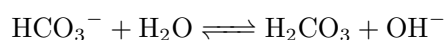
8.2.1 判断溶液酸碱性

以碳酸氢钠溶液为例，标准情况

主要存在电离



和水解



其中 $K_1 = 4.30 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$

所以 $K_{h_2} = \frac{1}{4.3} \times 10^{-7} > K_2$

即

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)$$

体系里只有 Na^+ , H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3

电荷守恒有

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$$

物料守恒有

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

相减得

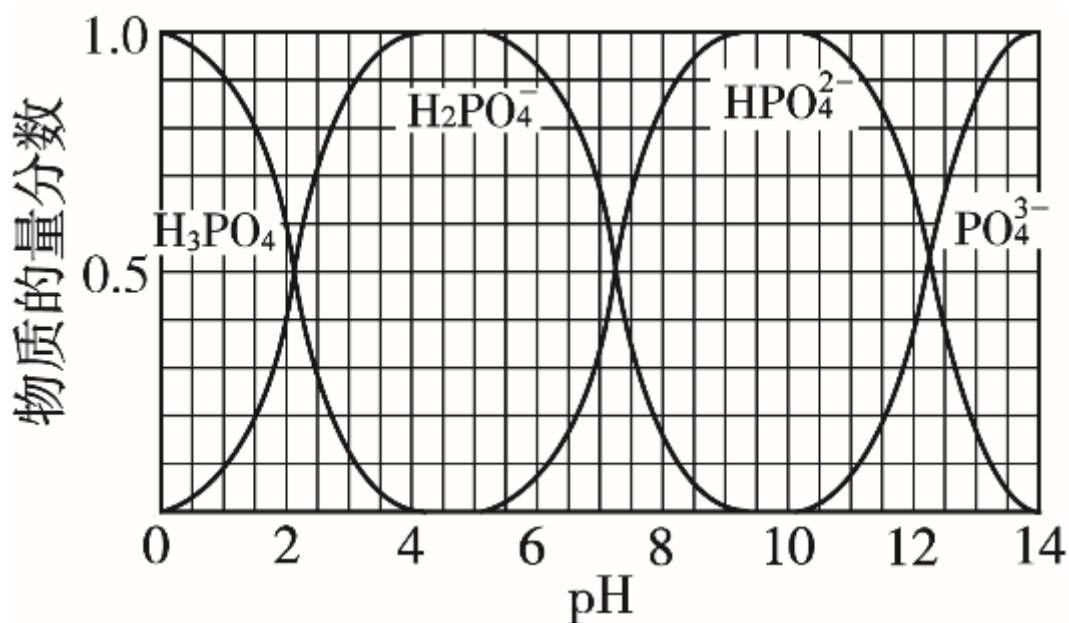
$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

若氢离子浓度高，则碳酸少于碳酸根，矛盾。故溶液呈碱性

当然中学阶段直接看电离平衡常数和水解平衡常数哪个大就完了，水解大于电离就是碱性，电离大于水解就是酸性

硫酸氢钠溶液同理，请读者自证，其中 $K_1 = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$

8.2.2 以磷酸为例



容易在左边第一个交点处得出一级电离平衡常数

$$K_1 = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 7.1 \times 10^{-3}$$

同理

$$K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$$

,

$$K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$$

1. $\text{KH}_2\text{PO}_4(aq)$ 的酸碱性?
2. 磷酸一氢钾溶液的酸碱性?

使用 7.2.1 节结论即可

8.2.3 弱碱弱酸盐的酸碱性判断

首先给出默认结论, 铵根和醋酸根水解程度一样。接下来可以比了

碳酸氢铵的酸碱性? 由于铵根和醋酸根差不多, 比较醋酸根和碳酸氢根的水解。而醋酸酸性强于碳酸, 所以醋酸根水解弱于碳酸氢根, 所以铵根水解弱于碳酸氢根, 溶液显酸性。

碳酸铵咋求? 想想如何从碳酸氢铵变成碳酸铵? 答, 加氨水即可, 所以碳酸铵比碳酸氢铵更碱。

8.3 答题时选择平衡还是速率角度?

真实的工业生产中往往达不到平衡, 以速率够快换取利益。这意味着一道工业生产题我们可以优先考虑速率角度答题

- 如果题中有很明确的字眼表示反应达到平衡等字样, 那么就从平衡角度答

- 如果题中出现，反应未达平衡，或者相同时间内，还有涉及催化剂或固体表面积（固体催化剂），没有任何证据表明反应达到平衡的时候，从速率角度答

8.4 速率

8.4.1 影响速率的因素

温度，浓度，催化剂，接触面积，原电池

8.5 压强对于平衡的影响

首先有简单结论

$$pV = nTR$$

这是理想气体方程，而高中化学研究的正是理想气体。从方程中我们得出，里面的任何量和气体到底是什么没有关系。换句话说，我们不在乎气体是什么。再推一步的话，同一个容器中每个气体分子所受的压强都一样，与气体分子到底是啥无关。所以有推论，一个恒容容器中的气体所受的分压与它单独填充整个容器所受压强相同

有了上面的结论我们就知道，在一个容器中充入无关气体，不会影响气体分压，也就不会使平衡移动

9 做题技巧

- 看到题里涉及离子的**浓度**时，要留意一下，有没有可能是在考离子浓度，顺手把溶液里的离子写出来
- 陌生的方程式给你写一定只有一个氧化产物和一个还原产物，要不然就得给你两个氧化产物的量的比例
- 化学考试问你一个反应为什么发生，通常按照**速率和平衡**两个角度答题（还有能量）
- 工业生产中的杂质最好逐个除去，这样还可以**再利用**
- 关注题目里对于时间的叙述，比如，立即发生 A，几秒后看到 A，缓慢的发生 A，那么可能是完全不同的微粒
- 有的时候问你为什么要把这个盐溶在酸里而不是水中，基本上都是为了**抑制水解**
- 用氯水做反应物，别想太多，就是 Cl_2
- 所学范围内，短周期元素，**阴离子半径一定大于阳离子**
- 只要是**得电子的能力**，一定是**右上最强**，无论单质还是离子。只要是**失去电子的能力**，一定是**左下最强**，即还原性，或非金属性，无论单质离子
- 所学范围内金属无负价，氢必 +1 价
- 问你一个氧化还原反应为什么改变了条件之后能发生，要么就是氧化剂的氧化性强了，要么就是还原剂的还原性强了，要么就是都强了

- 控制变量，说着简单啊。实验探究题往往是以控制变量为背景出的题，当有些模糊题里的小明在干什么时，不妨把这个实验有的变量都写出来，看看是不是有点啥变化。如果一个实验突然变了两个变量，很可能就是题目想说的不严谨的实验
- 实验探究第一题和最后一题是送分题，看完题先尝试答
- 问某一实验操作的目的，直接写这个操作和结果之间的关系就行，比如稀释，就不用说离子浓度降低啊，水变多啊等等，直接说，验证颜色变浅不是因为稀释导致的
- 注意涉及电池的反应，应该保证电路闭合。举个栗子， $\text{pH} = 8$ 的 KOH 溶液几乎不导电，相当于断路！
- 如果题中有一个括号里面写，**加热装置已去除**，加强注意，一定是有哪个实验装置需要加热，再看看里面哪个反应需要加热，看看自己的答案里有没有需要加热的反应，没有的话大概率错了
- 吹出法可以吹出易挥发的东西。比如易挥发酸。而高中除了硫酸都是易挥发酸。
- 加热可能 300°C 到 800°C ，浓硫酸的沸点大约是 300°C ，这意味着即使它是个不挥发酸，也要注意它可能沸腾变成气体杂质，之后要记得除杂
- 实验探究的结论要体现实验探究的价值，比如有一个实验探究某一步探究了 2mol/L 的硝酸无法氧化亚硫酸，最后结论题问你，检测硫酸根时要用什么酸化，该实验最怕酸化的酸把杂质亚硫酸根氧化，因为上面的实验探究，故可以加 2mol/L 的硝酸酸化
- 题目中说可视为，那就把它真的当成那个。比如可视为化合反应，那就真是你学的化合反应，别想太多
- 题目中出现你从来没见过的粒子，那就真的是你没学过，别自以为是的改它的存在形式。比如 FeCl_4^- ，不要变成铁离子和氯离子
- 工业生产题注意工业生产的先后顺序。比如给了第三步反应池中的物质，没有三价铁。那你写第二步反应方程式的时候，产物有个三价铁就不对劲，换产物
- 只有在走投无路的时候才考虑溶解氧的影响
- 课内任何弱电解质都是没电解的更多，水解同理

10 附

10.1 颜色

10.1.1 棕红色固体



10.1.2 棕红色气体



- 卤素在有机溶液中呈现本来的颜色

- 品红是红的
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 重铬酸根是橙色的, CrO_4^{2-} 铬酸根是黄色的, 3 价铬离子是绿色的

10.2 课内实验

- 可以用醋除水垢, 这意味着, 醋酸酸性强于碳酸。课内用醋酸, 硼酸 (H_3BO_3), 碳酸之间的相互反应判断它们的酸性。其中硼酸酸性最弱
- 制取氢氧化铁胶体。向沸水中滴加 4-6 滴饱和氯化铁溶液, 继续煮沸至红褐色, 停止加热