chemistry

2020年10月24日

1 无机化学

$$Ag^+, AgCl, Ag_2O, AgOH + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow Ag(NH_3)_2OH$$

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 $Ag(NH_3)_2^+$ 是银氨络离子

1.1 离子检验

检验 ${\rm Fe}^{2+}$ 的特异性试剂 ${\rm K}_3[{\rm Fe}({\rm CN})_6]$ 铁氰化钾,**蓝色沉淀** 苯酚也可以检验 ${\rm Fe}^{3+}$ 显紫色, ${\rm OH}^-$ 也可以,红褐色沉淀

1.2 异常

$$H_2S + CuSO_4 = = CuS \downarrow + H_2SO_4$$

离子反应中的异常往往发生在氧还里

比如

$$\mathrm{H_2S} + \mathrm{I_2} {=} {=} 2\,\mathrm{HI} + \mathrm{S} \!\downarrow$$

再比如

$$2\,{\rm MnO_4}^- + 5\,{\rm SO_2} + 2\,{\rm H_2O} {=} 2\,{\rm Mn}^{2+} + 5\,{\rm SO_4}^{2-} + 4\,{\rm H}^+$$

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 ${\rm O}^{2-}, {\rm O}_2{}^{2-}$ 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 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 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 $Cr_2O_7^{2-}$, SO_3^{2-} , 存在反应

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \Longrightarrow 2 CrO_4^{2-} + 2 H^+$$

和水解反应

$$SO_3^{2-} + H_2O \Longrightarrow HSO_3^- + OH^-$$

问为什么加入亚硫酸根后铬酸根的浓度增大?

是因为

$$SO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^-$$

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

1.5 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

$$2\,\mathrm{NaOH} + \mathrm{SiO}_2 \mathrm{=} \mathrm{Na}_2\mathrm{SiO}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

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° C 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

2 氧化还原

2.1 氧化性顺序

$${\rm MnO_4}^- \, ({\rm H}^+) > {\rm HClO} > {\rm Cl_2} > {\rm O_2} > {\rm Br_2} > {\rm NO_3}^- \, ({\rm H}^+) > {\rm ClO}^- > {\rm MnO_4}^-$$

其中在酸性环境下

$$H^+ + HClO + Cl^- \Longrightarrow Cl_2 + H_2O$$

次氯酸把氯离子氧化成了氯气

2.2 还原性顺序

$$Br^- < Fe^{2+} < Cu, I^- < SO_3^{2-} < S^{2-}$$

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

举例来说,

(在这里,单质和其简单离子为对偶概念)

$$Br_2 + 2Fe^{2+} = =Fe^{3+} + 2Br^{-}$$

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 $Si^{4-} > C^{4-}$

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, H₂, 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

$$NaHSO_4 = = Na^+ + H^+ + SO_4^{2-}$$

- 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

$$2 \text{ NO}_2 \Longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$$

也是个可逆, 而且十分自然

- 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

 $N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{lightening}} 2 \text{ NO}$

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)

- Al³⁺, AlO²⁻ 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 $Fe^{2+} \longrightarrow FeO \longrightarrow Fe^{2+}$,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
- SO₂ 可以用来漂白纸浆, 毛, 丝, 草帽辫
- 明矾,十二水合硫酸铝钾(KAl(SO₄)₂·12 H₂O),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 HClO=2 HCl↑ + O₂↑ 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 CO2 在水溶液中反应,最后得到的盐是碳酸氢盐? 我们熟知

$$H_2O + CO_2 \Longrightarrow H_2CO_3 \Longrightarrow H^+ + HCO_3^- \Longrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

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

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

为水的离子积

在标准情况数值为 10-14

以磷酸一氢根为例

$$HPO_4^{2-} \Longrightarrow PO_4^{3-} + H^+$$

水解反应

$$HPO_4^{2-} + H_2O \Longrightarrow H_2PO_4^{-} + OH^{-}$$

三级电离常数

$$K_3 = \frac{c(PO_4^{3-}) \cdot c(H^+)}{c(HPO_4^{2-})}$$

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 $K_3K_{h_2} = K_w$, 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

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

和水解

$$HCO_3^- + H_2O \Longrightarrow H_2CO_3 + OH^-$$

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

$$c(H_2CO_3) \cdot c(OH^-) > c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+)$$

体系里只有 Na+,H+,OH-,CO32-,HCO3-,H2CO3

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

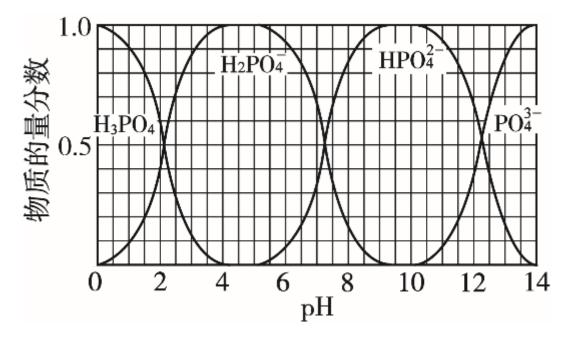
$$c(H_2CO_3) + c(H^+) = c(CO_3^{2-}) + c(OH^-)$$

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. KH₂PO₄(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

8.3 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

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 Cl₂
- 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,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
- 加热可能 300℃ 到 800℃,浓硫酸的沸点大约是 300 摄氏度,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

10 附

10.1 颜色

10.1.1 棕红色固体

 $\mathrm{Fe_2O_3}$

10.1.2 棕红色气体

 Br_2

- 卤素在有机溶液中呈现本来的颜色
- 品红是红的
- $\operatorname{Cr_2O_7^{2-}}$ 重铬酸根是橙色的, $\operatorname{CrO_4^{2-}}$ 铬酸根是黄色的,3 价铬离子是绿色的