

# 高二化学复习口袋书——选修 3

## 第一章 原子结构与性质

### 一.原子结构

#### 1.能级与能层

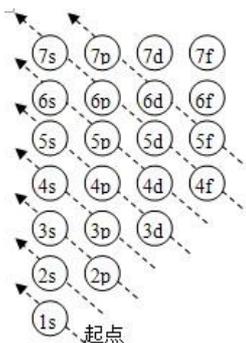
能层(n)	一	二	三				四				五	六	七
符号	K	L					N				O	P	Q
能级(l)	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	...	.....
最多电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	...	.....
	2	8		18				32				.....	2n <sup>2</sup>

#### 2.原子轨道

轨道形状	s 电子的原子轨道呈球形对称 p 电子的原子轨道呈哑铃形	各能级上的原子轨道数目	$\left\{ \begin{array}{l} ns \text{ 能级上 } 1 \text{ 个} \\ np \text{ 能级上 } 3 \text{ 个} \\ nd \text{ 能级上 } 5 \text{ 个} \\ nf \text{ 能级上 } 7 \text{ 个} \\ \dots\dots \end{array} \right.$

#### 3.原子核外电子排布规律

(1)构造原理：随着核电荷数递增，大多数元素的电中性基态原子的电子按右图顺序填入核外电子运动轨道（能级），叫做构造原理。



能级交错：由构造原理可知，电子先进入 4s 轨道，后进入 3d 轨道，这种现象叫能级交错。

说明：构造原理并不是说 4s 能级比 3d 能级能量低（实际上 4s 能级比 3d 能级能量高），而是指这样顺序填充电子可以使整个原子的能量最低。也就是说，整个原子的能量不能机械地看做是各电子所处轨道的能量之和。

#### (2) 能量最低原理

现代物质结构理论证实,原子的电子排布遵循构造原理能使整个原子的能量处于最低状态,简称能量最低原理。

构造原理和能量最低原理是从整体角度考虑原子的能量高低,而不局限于某个能级。

(3) 泡利(不相容)原理:基态多电子原子中,不可能同时存在4个量子数完全相同的电子。换言之,一个轨道里最多只能容纳两个电子,且电旋方向相反(用“↑↓”表示),这个原理称为泡利(Pauli)原理。

(4) 洪特规则:当电子排布在同一能级的不同轨道(能量相同)时,总是优先单独占据一个轨道,而且自旋方向相同,这个规则叫洪特(Hund)规则。比如, p<sub>3</sub> 的轨道式为



洪特规则特例:当 p、d、f 轨道填充的电子数为全空、半充满或全充满时,原子处于较稳定的状态。即 p<sub>0</sub>、d<sub>0</sub>、f<sub>0</sub>、p<sub>3</sub>、d<sub>5</sub>、f<sub>7</sub>、p<sub>6</sub>、d<sub>10</sub>、f<sub>14</sub> 时,是较稳定状态。

前 36 号元素中,全空状态的有 4Be 2s<sup>2</sup>2p<sup>0</sup>、12Mg 3s<sup>2</sup>3p<sup>0</sup>、20Ca 4s<sup>2</sup>3d<sup>0</sup>;半充满状态的有:7N 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>、15P 3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>、24Cr 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>、25Mn 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>、33As 4s<sup>2</sup>4p<sup>3</sup>;全充满状态的有 10Ne 2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>、18Ar 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>、29Cu 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>、30Zn 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>、36Kr 4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>。

#### 4. 基态原子核外电子排布表示方法

##### (1) 电子排布式

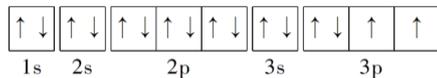
①用数字在能级符号的右上角表明该能级上排布的电子数,这就是电子排布式,例如 K: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>1</sup>。

②为了避免电子排布式书写过于繁琐,把内层电子达到稀有气体元素原子结构的部分以相应稀有气体的元素符号外加方括号表示,例如 K: [Ar]4s<sup>1</sup>。

##### (2) 电子排布图(轨道表示式)

每个方框或圆圈代表一个原子轨道,每个箭头代表一个电子。

如基态硫原子的轨道表示式为



## 二. 原子结构与元素周期表

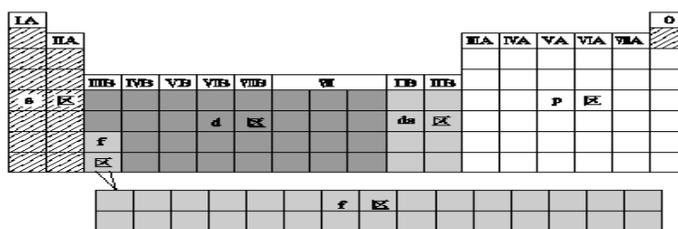
### 1. 原子的电子构型与周期的关系

(1) 每周期第一种元素的最外层电子的排布式为 ns<sup>1</sup>。每周期结尾元素的最外层电子排布式除 He 为 1s<sup>2</sup> 外,其余为 ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup>。He 核外只有 2 个电子,只有 1 个 s 轨道,还未出现 p 轨道,所以第一周期结尾元素的电子排布跟其他周期不同。

(2) 一个能级组最多所容纳的电子数等于一个周期所包含的元素种类。但一个能级组不一定全部是能量相同的能级,而是能量相近的能级。

### 2. 元素周期表的分区

#### (1) 根据核外电子排布



①分区

②各区元素化学性质及原子最外层电子排布特点

分区	元素分布	外围电子排布	元素性质特点
s区	I A、II A族及 He 元素	$ns^{1-2}$	除氢、氦外都是活泼金属元素；通常是最外层电子参与反应
p区	III A族~VII A族、0族(除氦外)	$ns^2 np^{1-6}$	通常是最外层电子参与反应
d区	III B族~VII B族、VIII族(除镧系、锕系外)	$(n-1)d^{1-9} ns^{1-2}$	d轨道可以不同程度地参与化学键的形成
ds区	I B族、II B族	$(n-1)d^{10} ns^{1-2}$	金属元素
f区	镧系、锕系	$(n-2)f^{0-14} (n-1)d^{0-2} ns^2$	镧系元素化学性质相近, 锕系元素化学性质相近

③若已知元素的外围电子排布, 可直接判断该元素在周期表中的位置。如: 某元素的外围电子排布为  $4s^2 4p^4$ , 由此可知, 该元素位于 p 区, 为第四周期 VIA 族元素。即最大能层为其周期数, 最外层电子数为其族序数, 但应注意过渡元素(副族与第 VIII 族)的最大能层为其周期数, 外围电子数应为其纵列数而不是其族序数(镧系、锕系除外)。

三.元素周期律

1.电离能、电负性

(1) 电离能是指气态原子或离子失去 1 个电子时所需要的最低能量, 第一电离能是指电中性基态原子失去 1 个电子转化为气态基态正离子所需要的最低能量。第一电离能数值越小, 原子越容易失去 1 个电子。在同一周期的元素中, 碱金属(或第 I A 族)第一电离能最小, 稀有气体(或 0 族)第一电离能最大, 从左到右总体呈现增大趋势。同主族元素, 从上到下, 第一电离能逐渐减小。同一原子的第二电离能比第一电离能要大

(2) 元素的电负性用来描述不同元素的原子对键合电子吸引力的大小。以氟的电负性为 4.0, 锂的电负性为 1.0 作为相对标准, 得出了各元素的电负性。电负性的大小也可以作为判断金属性和非金属性强弱的尺度, 金属的电负性一般小于 1.8, 非金属的电负性一般大于 1.8, 而位于非金属三角区边界的“类金属”的电负性在 1.8 左右。它们既有金属性, 又有非金属性。

(3) 电负性的应用

①判断元素的金属性和非金属性及其强弱

②金属的电负性一般小于 1.8, 非金属的电负性一般大于 1.8, 而位于非金属三角区边界

的“类金属”(如锗、锑等)的电负性则在 1.8 左右, 它们既有金属性, 又有非金属性。

③金属元素的电负性越小, 金属元素越活泼; 非金属元素的电负性越大, 非金属元素越活泼。

④同周期自左到右, 电负性逐渐增大, 同主族自上而下, 电负性逐渐减小。

## 2. 原子结构与元素性质的递变规律

性质	同周期(从左往右)	同主族(自上而下)
(1) 能层数	相同	从 1 递增到 6 (或 7)
(2) 最外层电子数	从 1 递增到 8 (第一周期例外)	相同
(3) 原子半径	减小(稀有气体除外) 增强	增大 减弱
(4) 金属性(原子失电子能力)	减弱	增强
(5) 非金属性(原子得电子能力)	增强	减弱
(6) 电负性	增强	减弱
(7) 第一电离能	增大的趋势	减小
(8) 单质还原性	减弱	增强
(9) 单质氧化性	增强	减弱
(10) 最高价氧化物对应水化物的酸碱性	碱性减弱, 酸性增强	碱性增强, 酸性减弱
(11) 非金属形成气态氢化物的难易程度	由难到易	由易到难
(12) 气态氢化物的稳定性	增强	减弱
(13) 主要化合价	最高正价从+1 递增到+7 (O、F 例外), 最低负价从第ⅣA 族-4 递增到-1	相同
(14) 离子半径	$r(\text{阴离子})$ 减小, $r(\text{阳离子})$ 减小, $r(\text{阴离子}) > r(\text{阳离子})$	增大

## 3. 对角线规则

在元素周期表中, 某些主族元素与右下方的主族元素的有些性质是相似的, 如

Li	Be	B	
	Mg	Al	Si

## 第二章 分子结构与性质

### 课标要求

1. 了解共价键的主要类型  $\sigma$  键和  $\pi$  键, 能用键长、键能和键角等说明简单分子的某些性质
2. 了解杂化轨道理论及常见的杂化轨道类型 ( $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ ), 能用价层电子对互斥理论或者杂化轨道理论推测常见的简单分子或离子的空间结构。
3. 了解简单配合物的成键情况。
4. 了解化学键合分子间作用力的区别。
5. 了解氢键的存在对物质性质的影响, 能列举含氢键的物质。

### 要点精讲

#### 一. 共价键

##### 1. 共价键的本质及特征

共价键的本质是在原子之间形成共用电子对, 其特征是具有饱和性和方向性。

## 2. 共价键的类型

①按成键原子间共用电子对的数目分为单键、双键、三键。

②按共用电子对是否偏移分为极性键、非极性键。

③按原子轨道的重叠方式分为 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键，前者的电子云具有轴对称性，后者的电子云具有镜像对称性。

## 3. 键参数

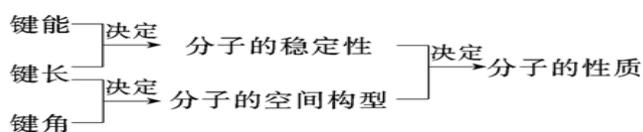
①键能：气态基态原子形成 1 mol 化学键释放的最低能量，键能越大，化学键越稳定。

②键长：形成共价键的两个原子之间的核间距，键长越短，共价键越稳定。

③键角：在原子数超过 2 的分子中，两个共价键之间的夹角。

④键参数对分子性质的影响

键长越短，键能越大，分子越稳定。



## 4. 等电子原理[来源:学§科§网]

原子总数相同、价电子总数相同的分子具有相似的化学键特征，它们的许多性质相近。

## 二. 分子的立体构型

### 1. 分子构型与杂化轨道理论

杂化轨道的要点

当原子成键时，原子的价电子轨道相互混杂，形成与原轨道数相等且能量相同的杂化轨道。

杂化轨道数不同，轨道间的夹角不同，形成分子的空间形状不同。

分子构型	杂化轨道理论	杂化类型	杂化轨道数目	杂化轨道间夹角	空间构型	实例
		sp	2	180°	直线形	BeCl <sub>2</sub>
		sp <sup>2</sup>	3	120°	平面三角形	BF <sub>3</sub>
		sp <sup>3</sup>	4	109° 28'	正四面体形	CH <sub>4</sub>

### 2 分子构型与价层电子对互斥模型

价层电子对互斥模型说明的是价层电子对的空间构型，而分子的空间构型指的是成键电子对空间构型，不包括孤对电子。

(1)当中心原子无孤对电子时，两者的构型一致；

(2)当中心原子有孤对电子时，两者的构型不一致。

分子构型	价层电子对互斥模型	电子对数	成键对数	孤对电子数	电子对空间构型	分子空间构型	实例
		2	2	0	直线形	直线形	BeCl <sub>2</sub>
		3	3	0	三角形	三角形	BF <sub>3</sub>
			2	1		V形	SnBr <sub>2</sub>
		4	4	0	四面体	四面体形	CH <sub>4</sub>
			3	1		三角锥形	NH <sub>3</sub>
			2	2		V形	H <sub>2</sub> O

### 3. 配位化合物

(1) 配位键与极性键、非极性键的比较

	共价键			特征	有方向性和饱和性		
	非极性键	极性键	配位键				
本质	相邻原子间通过共用电子对(电子云的重叠)所形成的相互作用			表示方法	H—H	H—Cl	$\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \downarrow \\ \text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Cu} \leftarrow \text{NH}_3 \\ \uparrow \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$
成键条件(元素种类)	成键原子得、失电子能力相同(同种非金属)	成键原子得、失电子能力差别较小(一般指不同种非金属)	成键原子一方有孤电子对(配位体), 另一方有空轨道(中心离子)	存在	单质 $\text{H}_2$ , 共价化合物 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 离子化合物 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 等	共价化合物 $\text{HCl}$ , 离子化合物 $\text{NaOH}$ 等	离子化合物 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 等

## (2) 配位化合物

①定义: 金属离子(或原子)与某些分子或离子(称为配体)以配位键结合形成的化合物。

②组成: 如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , 中心离子为  $\text{Ag}^+$ , 配体为  $\text{NH}_3$ , 配位数为 2。

## 三. 分子的性质

### 1. 分子间作用力的比较

### 2. 分子的极性

(1)极性分子: 正电中心和负电中心不重合的分子。

(2)非极性分子: 正电中心和负电中心重合的分子。

### 3. 溶解性

(1)“相似相溶”规律: 非极性溶质一般能溶于非极性溶剂, 极性溶质一般能溶于极性溶剂. 若存在氢键, 则溶剂和溶质之间的氢键作用力越大, 溶解性越好。

(2)“相似相溶”还适用于分子结构的相似性, 如乙醇和水互溶, 而戊醇在水中的溶解度明显减小。

### 4. 手性

具有完全相同的组成和原子排列的一对分子, 如左手和右手一样互为镜像, 在三维空间里不能重叠的现象。

### 5. 无机含氧酸分子的酸性

无机含氧酸可写成 $(\text{HO})_m\text{R}(\text{O})_n$ , 如果成酸元素  $\text{R}$  相同, 则  $n$  值越大,  $\text{R}$  的正电性越高, 使  $\text{R}-\text{O}-\text{H}$  中  $\text{O}$  的电子向  $\text{R}$  偏移, 在水分子的作用下越易电离出  $\text{H}^+$ , 酸性越强, 如  $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$

	范德华力	氢键	共价键
概念	物质分子之间普遍存在的一种相互作用力, 又称分子间作用力	由已经与电负性很强的原子形成共价键的氢原子与另一个分子中电负性很强的原子之间的作用力	原子间通过共用电子对所形成的相互作用
作用粒子	分子或原子(稀有气体)	氢原子, 氟、氮、氧原子(分子内、分子间)	原子
特征	无方向性、无饱和性	有方向性、有饱和性	有方向性、有饱和性
强度比较	共价键 > 氢键 > 范德华力		
影响强度的因素	①随着分子极性和相对分子质量的增大而增大 ②组成和结构相似的物质, 相对分子质量越大, 分子间作用力越大	对于 A—H·····B—, A、B 的电负性越大, B 原子的半径越小, 氢键键能越大	成键原子半径越小, 键长越短, 键能越大, 共价键越稳定
对物质性质的影响	①影响物质的熔沸点、溶解度等物理性质 ②组成和结构相似的物质, 随相对分子质量的增大, 物质的熔沸点升高, 如 F <sub>2</sub> < Cl <sub>2</sub> < Br <sub>2</sub> < I <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> < CCl <sub>4</sub> < CBr <sub>4</sub>	分子间氢键的存在, 使物质的熔沸点升高, 在水中的溶解度增大, 如熔沸点: H <sub>2</sub> O > H <sub>2</sub> S, HF > HCl, NH <sub>3</sub> > PH <sub>3</sub>	①影响分子的稳定性 ②共价键键能越大, 分子稳定性越强

### 第三章 晶体结构与性质

#### 一. 晶体常识

##### 1. 晶体与非晶体比较

	晶体	非晶体
结构特性	结构微粒周期性有序排列	结构微粒无序排列
性质特性	有自范性、固定熔点、对称性、各向异性	没有自范性、固定熔点、对称性、各向异性

##### 2. 获得晶体的三条途径

①熔融态物质凝固。 ②气态物质冷却不经液态直接凝固(凝华)。 ③溶质从溶液中析出。

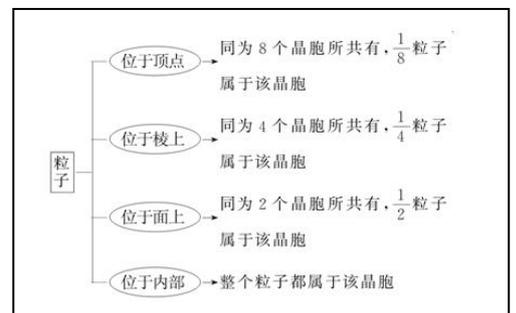
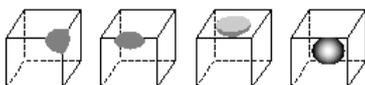
##### 3. 晶胞

晶胞是描述晶体结构的基本单元。晶胞在晶体中的排列呈“无隙并置”。

##### 4. 晶胞中微粒数的计算方法——均摊法

如某个粒子为 n 个晶胞所共有, 则该粒子有  $\frac{1}{n}$  属于这个晶胞。中学中常见的晶胞为

##### 立方晶胞



立方晶胞中微粒数的计算方法如下：

注意：在使用“均摊法”计算晶胞中粒子个数时要注意晶胞的形状

类型比较		分子晶体	原子晶体	金属晶体	离子晶体
概念		分子间靠分子间作用力结合而形成的晶体	原子之间以共价键结合而形成的具有空间网状结构的晶体	金属阳离子和自由电子以金属键结合而形成的晶体	阳离子和阴离子通过离子键结合而形成的晶体
结构	构成粒子	分子	原子	金属阳离子、自由电子	阴、阳离子
	粒子间的相互作用力	分子间的作用力	共价键	金属键	离子键
性质	密度	较小	较大	有的很大，有的很小	较大
	硬度	较小	很大	有的很大，有的很小	较大
	熔、沸点	较低	很高	有的很高，有的很低	较高
	溶解性	相似相溶	难溶于任何溶剂	难溶于常见溶剂	大多易溶于水等极性溶剂
	导电、传热性	一般不导电，溶于水后有的导电	一般不具有导电性	电和热的良导体	晶体不导电，水溶液或熔融态导电
	延展性	无	无	良好	无
物质类别及举例		大多数非金属单质(如 P <sub>4</sub> 、Cl <sub>2</sub> )、气态氢化物、酸(如 HCl、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )、非金属氧化物(如 SO <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> 、SiO <sub>2</sub> 除外)、绝大多数有机物(如 CH <sub>4</sub> 、有机盐除外)	一部分非金属单质(如金刚石、硅、晶体硼)，一部分非金属化合物(如 SiC、SiO <sub>2</sub> )	金属单质与合金(如 Na、Al、Fe、青铜)	金属氧化物(如 K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O)、强碱(如 KOH、NaOH)、绝大部分盐(如 NaCl)

## 二.四种晶体的比较

### 2. 晶体熔、沸点高低的比较方法

(1) 不同类型晶体的熔、沸点高低一般规律：原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体。

金属晶体的熔、沸点差别很大，如钨、铂等熔、沸点很高，汞、铯等熔、沸点很低。

#### (2) 原子晶体

由共价键形成的原子晶体中，原子半径小的键长短，键能大，晶体的熔、沸点高。如熔点：金刚石 > 碳化硅 > 硅

#### (3) 离子晶体

一般地说，阴阳离子的电荷数越多，离子半径越小，则离子间的作用力就越强，相应的晶格能大，其晶体的熔、沸点就越高。

#### (4) 分子晶体

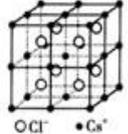
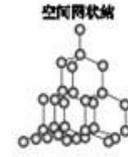
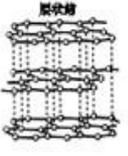
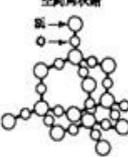
①分子间作用力越大，物质的熔、沸点越高；具有氢键的分子晶体熔、沸点反常的高。

- ②组成和结构相似的分子晶体，相对分子质量越大，熔、沸点越高。
- ③组成和结构不相似的物质（相对分子质量接近），分子的极性越大，其熔、沸点越高。
- ④同分异构体，支链越多，熔、沸点越低。

### (5) 金属晶体

金属离子半径越小，离子电荷数越多，其金属键越强，金属熔、沸点就越高。

### 三.几种典型的晶体模型

晶体	晶体结构示意图	晶体中粒子分布详解
氯化铯晶体		每 8 个 $\text{Cs}^+$ 、8 个 $\text{Cl}^-$ 各自构成立方体，在每个立方体的中心有一个异种离子( $\text{Cs}^+$ 或 $\text{Cl}^-$ )。在每个 $\text{Cs}^+$ 周围最近的等距离(设为 $a/2$ )的 $\text{Cl}^-$ 有 8 个，在每个 $\text{Cs}^+$ 周围最近的等距离(必为 $a$ )的 $\text{Cs}^+$ 有 6 个(上、下、左、右、前、后)，在每个 $\text{Cl}^-$ 周围最近的等距离的 $\text{Cl}^-$ 也有 6 个
二氧化碳晶体		每 8 个 $\text{CO}_2$ 构成立方体且再在 6 个面的中心又各占据 1 个 $\text{CO}_2$ 。在每个 $\text{CO}_2$ 周围等距离( $a$ ， $a$ 为立方体棱长)最近的 $\text{CO}_2$ 有 12 个(同层 4 个、上层 4 个、下层 4 个)
金刚石晶体		每个 C 与另 4 个 C 以共价键结合，采取 $\text{sp}^3$ 杂化，前者位于正四面体中心，后者位于正四面体顶点。晶体中均为 C—C，键长相等、键角相等( $109^\circ 28'$ )；晶体中最小碳环由 6 个 C 组成且六者不在同一平面内；晶体中每个 C 参与了 4 条 C—C 键的形成，而在每条键中心的贡献只有一半，故 C 原子数与 C—C 键数之比为 1 : 2
石墨晶体		层内存在共价键、金属键，层间以范德华力结合，兼具有原子晶体、金属晶体、分子晶体的特征。在层内，每个 C 与 3 个 C 形成 C—C 键，采取 $\text{sp}^2$ 杂化构成正六边形，键长相等，键角相等(均为 $120^\circ$ )；在晶体中，每个 C 参与了 3 条 C—C 键的形成，而在每条键中的贡献只有一半，每个正六边形平均只占 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个 C，C 原子个数与 C—C 键数之比为 2 : 3
$\text{SiO}_2$ 晶体		每个 Si 与 4 个 O 结合，前者在正四面体的中心，后四者在正四面体的顶点；同时每个 O 被两个正四面体所共用。正四面体键角为 $109^\circ 28'$ ，每个正四面体占有一个完整的 Si，四个“半 O 原子”，故晶体中 Si 原子与 O 原子个数比为 $1 : (4 \times \frac{1}{2}) = 1 : 2$

# 化学选修 4 化学反应与原理

## 第一章 化学反应与能量

### 一、焓变 反应热

1. 反应热：一定条件下，一定物质的量的反应物之间完全反应所放出或吸收的热量
2. 焓变( $\Delta H$ )的意义：在恒压条件下进行的化学反应的热效应(1). 符号： $\Delta H$ (2). 单位：kJ/mol

3. 产生原因：化学键断裂——吸热      化学键形成——放热  
放出热量的化学反应。(放热>吸热)  $\Delta H$  为“-”或 $\Delta H < 0$   
吸收热量的化学反应。(吸热>放热)  $\Delta H$  为“+”或 $\Delta H > 0$

- ☆ 常见的放热反应：① 所有的燃烧反应      ② 酸碱中和反应  
③ 大多数的化合反应      ④ 金属与酸的反应  
⑤ 生石灰和水反应      ⑥ 浓硫酸稀释、氢氧化钠固体溶解等
- ☆ 常见的吸热反应：① 晶体  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$       ② 大多数的分解反应  
③ 以  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}$  为还原剂的氧化还原反应      ④ 铵盐溶解等

### 二、热化学方程式

书写化学方程式注意要点：

- ①热化学方程式必须标出能量变化。
- ②热化学方程式中必须标明反应物和生成物的聚集状态(g, l, s 分别表示固态, 液态, 气态, 水溶液中溶质用 aq 表示)
- ③热化学反应方程式要指明反应时的温度和压强。
- ④热化学方程式中的化学计量数可以是整数, 也可以是分数
- ⑤各物质系数加倍,  $\Delta H$  加倍; 反应逆向进行,  $\Delta H$  改变符号, 数值不变

### 三、燃烧热

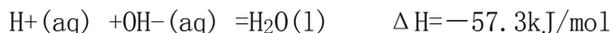
1. 概念：25  $^{\circ}\text{C}$ , 101 kPa 时, 1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定的化合物时所放出的热量。燃烧热的单位用 kJ/mol 表示。

※注意以下几点：

- ①研究条件：101 kPa
- ②反应程度：完全燃烧, 产物是稳定的氧化物。
- ③燃烧物的物质的量：1 mol
- ④研究内容：放出的热量。(  $\Delta H < 0$ , 单位 kJ/mol )

### 四、中和热

1. 概念：在稀溶液中, 酸跟碱发生中和反应而生成 1mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 这时的反应热叫中和热。
2. 强酸与强碱的中和反应其实质是  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  反应, 其热化学方程式为：



3. 弱酸或弱碱电离要吸收热量, 所以它们参加中和反应时的中和热小于 57.3 kJ/mol。
4. 中和热的测定实验

### 五、盖斯定律

1. 内容：化学反应的反应热只与反应的始态(各反应物)和终态(各生成物)有关, 而与具体反应进行的途径无关, 如果一个反应可以分几步进行, 则各分步反应的反应热之和与该反应一步完成的反应热是相同的。

## 第二章 化学反应速率和化学平衡

### 一、化学反应速率

#### 1. 化学反应速率 (v)

- (1) 定义：用来衡量化学反应的快慢，单位时间内反应物或生成物的物质的量的变化
  - (2) 表示方法：单位时间内反应浓度的减少或生成物浓度的增加来表示
  - (3) 计算公式： $v = \Delta c / \Delta t$  (v: 平均速率,  $\Delta c$ : 浓度变化,  $\Delta t$ : 时间) 单位: mol/ (L·s)
  - (4) 影响因素:
    - ① 决定因素 (内因): 反应物的性质 (决定因素)
    - ② 条件因素 (外因): 反应所处的条件
- 2.

### 外因对化学反应速率影响的变化规律

条件变化		活化分子的量的变化	v变化
反应物的浓度	增大	单位体积里总数目增多, 百分数不变	增大
	减小	单位体积里总数目减少, 百分数不变	减小
气体反应物的压强	增大	单位体积里总数目增多, 百分数不变	增大
	减小	单位体积里总数目减少, 百分数不变	减小
反应物的温度	升高	百分数增大, 单位体积里总数目增多	增大
	降低	百分数减少, 单位体积里总数目减少	减小
反应物的催化剂	使用	百分数剧增, 单位体积里总数目剧增	剧增
	撤去	百分数剧减, 单位体积里总数目剧减	剧减
其他		光, 电磁波, 超声波, 固体反应物颗粒的大小, 溶剂等	有影响

※注意: (1)、参加反应的物质为固体和液体, 由于压强的变化对浓度几乎无影响, 可以认为反应速率不变。

(2)、惰性气体对于速率的影响

①恒温恒容时: 充入惰性气体→总压增大, 但是各分压不变, 各物质浓度不变→反应速率不变

②恒温恒体时: 充入惰性气体→体积增大→各反应物浓度减小→反应速率减慢

### 二、化学平衡

(一) 1. 定义:

化学平衡状态: 一定条件下, 当一个可逆反应进行到正逆反应速率相等时, 更组成成分浓度不再改变, 达到表面上静止的一种“平衡”, 这就是这个反应所能达到的限度即化学平衡状态。

#### 2、化学平衡的特征

逆 (研究前提是可逆反应)

等 (同一物质的正逆反应速率相等)

动 (动态平衡)

定 (各物质的浓度与质量分数恒定)

变 (条件改变, 平衡发生变化)

#### 3、判断平衡的依据

### 判断可逆反应达到平衡状态的方法和依据

例举反应	$mA(g)+nB(g) \rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$	
混合物体系中各成分的含量	①各物质的物质的量或各物质的物质的量的分数一定	平衡
	②各物质的质量或各物质质量分数一定	平衡
	③各气体的体积或体积分数一定	平衡
	④总体积、总压力、总物质的量一定	不一定平衡
正、逆反应速率的关系	①在单位时间内消耗了 $m \text{ molA}$ 同时生成 $m \text{ molA}$ ，即 $v(\text{正})=v(\text{逆})$	平衡
	②在单位时间内消耗了 $n \text{ molB}$ 同时消耗了 $p \text{ molC}$ ，则 $v(\text{正})=v(\text{逆})$	平衡
	③ $v(A):v(B):v(C):v(D)=m:n:p:q$ ， $v(\text{正})$ 不一定等于 $v(\text{逆})$	不一定平衡
	④在单位时间内生成 $n \text{ molB}$ ，同时消耗了 $q \text{ molD}$ ，因均指 $v(\text{逆})$	不一定平衡
压强	① $m+n \neq p+q$ 时，总压力一定（其他条件一定）	平衡
	② $m+n = p+q$ 时，总压力一定（其他条件一定）	不一定平衡
混合气体平均相对分子质量 $M_r$	① $M_r$ 一定时，只有当 $m+n \neq p+q$ 时	平衡
	② $M_r$ 一定时，但 $m+n = p+q$ 时	不一定平衡
温度	任何反应都伴随着能量变化，当体系温度一定时（其他不变）	平衡
体系的密度	密度一定	不一定平衡
其他	如体系颜色不再变化等	平衡

#### （二）影响化学平衡移动的因素

1、浓度对化学平衡移动的影响（1）影响规律：在其他条件不变的情况下，增大反应物的浓度或减少生成物的浓度，都可以使平衡向正方向移动；增大生成物的浓度或减小反应物的浓度，都可以使平衡向逆方向移动

（2）增加固体或纯液体的量，由于浓度不变，所以平衡\_不移动\_

（3）在溶液中进行的反应，如果稀释溶液，反应物浓度\_减小\_，生成物浓度也\_减小\_， $v_{\text{正}}$ \_减小\_， $v_{\text{逆}}$ 也\_减小\_，但是减小的程度不同，总的结果是化学平衡向反应方程式中化学计量数之和\_大\_的方向移动。

2、温度对化学平衡移动的影响

影响规律：在其他条件不变的情况下，温度升高会使化学平衡向着\_吸热反应\_方向移动，温度降低会使化学平衡向着\_放热反应\_方向移动。

3、压强对化学平衡移动的影响

影响规律：其他条件不变时，增大压强，会使平衡向着\_体积缩小\_方向移动；减小压强，会使平衡向着\_体积增大\_方向移动。

注意：（1）改变压强不能使无气态物质存在的化学平衡发生移动

（2）气体减压或增压与溶液稀释或浓缩的化学平衡移动规律相似

4.催化剂对化学平衡的影响：由于使用催化剂对正反应速率和逆反应速率影响的程度是等同的，所以平衡\_不移动\_。但是使用催化剂可以影响可逆反应达到平衡所需的\_时间\_。

5.勒夏特列原理（平衡移动原理）：如果改变影响平衡的条件之一（如温度，压强，浓度），平衡向着能够减弱这种改变的方向移动。

### 三、化学平衡常数

（一）定义：在一定温度下，当一个反应达到化学平衡时，\_生成物浓度幂之积与反应物

浓度幂之积的比值是一个常数\_\_\_\_比值。 符号：\_\_K\_\_

(二) 使用化学平衡常数 K 应注意的问题：

- 1、表达式中各物质的浓度是\_\_变化的浓度\_\_，不是起始浓度也不是物质的量。
- 2、K 只与\_\_温度 (T) \_\_有关，与反应物或生成物的浓度无关。
- 3、反应物或生产物中有固体或纯液体存在时，由于其浓度是固定不变的，可以看做是“1”而不代入公式。
- 4、稀溶液中进行的反应，如有水参加，水的浓度不必写在平衡关系式中。

(三) 化学平衡常数 K 的应用：

- 1、化学平衡常数值的大小是可逆反应\_\_进行程度\_\_的标志。K 值越大，说明平衡时\_\_生成物\_\_的浓度越大，它的\_\_正向反应\_\_进行的程度越大，即该反应进行得越\_\_完全\_\_，反应物转化率越\_\_高\_\_。反之，则相反。 一般地， $K > 10^5$  时，该反应就进行得基本完全了。
- 2、可以利用 K 值做标准，判断正在进行的可逆反应是否平衡及不平衡时向何方进行建立平衡。(Q: 浓度积)

$Q < K$ : 反应向正反应方向进行;

$Q = K$ : 反应处于平衡状态 ;

$Q > K$ : 反应向逆反应方向进行

- 3、利用 K 值可判断反应的热效应

若温度升高，K 值增大，则正反应为\_\_吸热\_\_反应

若温度升高，K 值减小，则正反应为\_\_放热\_\_反应

#### \* 四、等效平衡

- 1、概念：在一定条件下（定温、定容或定温、定压），只是起始加入情况不同的同一可逆反应达到平衡后，任何相同组分的百分含量均相同，这样的化学平衡互称为等效平衡。

#### 2、分类

(1) 定温，定容条件下的等效平衡

第一类：对于反应前后气体分子数改变的可逆反应：必须要保证化学计量数之比与原来相同；同时必须保证平衡式左右两边同一边的物质的量与原来相同。

第二类：对于反应前后气体分子数不变的可逆反应：只要反应物的物质的量的比例与原来相同即可视为二者等效。

(2) 定温，定压的等效平衡

只要保证可逆反应化学计量数之比相同即可视为等效平衡。

#### 五、化学反应进行的方向

- 1、反应熵变与反应方向：

(1) 熵: 物质的一个状态函数，用来描述体系的混乱度，符号为 S. 单位:  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

(2) 体系趋向于有序转变为无序，导致体系的熵增加，这叫做熵增加原理，也是反应方向判断的依据。

(3) 同一物质，在气态时熵值最大，液态时次之，固态时最小。即  $S(g) > S(l) > S(s)$

- 2、反应方向判断依据

在温度、压强一定的条件下，化学反应的判读依据为：

$\Delta H - T \Delta S < 0$  反应能自发进行

$\Delta H - T \Delta S = 0$  反应达到平衡状态

$\Delta H - T \Delta S > 0$  反应不能自发进行

注意：(1)  $\Delta H$  为负， $\Delta S$  为正时，任何温度反应都能自发进行

(2)  $\Delta H$  为正， $\Delta S$  为负时，任何温度反应都不能自发进行

### 第三章 水溶液中的离子平衡

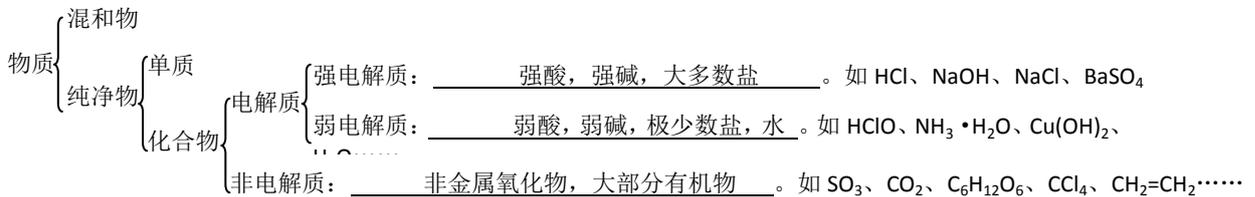
## 一、弱电解质的电离

1、定义：电解质：\_\_\_在水溶液中或熔化状态下能导电的化合物,叫电解质\_\_\_。

非电解质：\_\_\_在水溶液中或熔化状态下都不能导电的化合物\_\_\_。

强电解质：\_\_\_在水溶液里全部电离成离子的电解质\_\_\_。

弱电解质：\_\_\_在水溶液里只有一部分分子电离成离子的电解质\_\_\_。



### 2、电解质与非电解质本质区别：

电解质——离子化合物或共价化合物 非电解质——共价化合物

注意：①电解质、非电解质都是化合物 ②SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>等属于非电解质

③强电解质不等于易溶于水的化合物(如 BaSO<sub>4</sub>不溶于水，但溶于水的 BaSO<sub>4</sub>全部电离，故 BaSO<sub>4</sub>为强电解质)——**电解质的强弱与导电性、溶解性无关。**

3、电离平衡：在一定的条件下，当电解质分子电离成\_\_\_离子的速率\_\_\_和离子结合成时，电离过程就达到了\_\_\_平衡状态\_\_\_，这叫电离平衡。

### 4、影响电离平衡的因素：

A、温度：电离一般吸热，升温有利于电离。

B、浓度：浓度越大，电离程度\_\_\_越小\_\_\_；溶液稀释时，电离平衡向着电离的方向移动。

C、同离子效应：在弱电解质溶液里加入与弱电解质具有相同离子的电解质，会\_\_\_减弱\_\_\_电离。

D、其他外加试剂：加入能与弱电解质的电离产生的某种离子反应的物质时，有利于电离。

### 9、电离方程式的书写：用可逆符号 弱酸的电离要分布写（第一步为主）

10、电离常数：在一定条件下，弱电解质在达到电离平衡时，溶液中电离所生成的各种离子浓度的乘积，跟溶液中未电离的分子浓度的比是一个常数。叫做电离平衡常数，（一般用 Ka 表示酸，Kb 表示碱。）

表示方法： $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$   $K_i = [A^+][B^-]/[AB]$

### 11、影响因素：

a、电离常数的大小主要由物质的本性决定。

b、电离常数受温度变化影响，不受浓度变化影响，在室温下一般变化不大。

c、同一温度下，不同弱酸，电离常数越大，其电离程度越大，酸性越强。如：  
H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>>HF>CH<sub>3</sub>COOH>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>S>HClO

## 二、水的电离和溶液的酸碱性

1、水电离平衡： $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

水的离子积： $K_w = c[H^+] \cdot c[OH^-]$

25℃时， $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$  ;  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$

注意： $K_w$  只与温度有关，温度一定，则  $K_w$  值一定  
 $K_w$  不仅适用于纯水，适用于任何溶液（酸、碱、盐）

2、水电离特点：（1）可逆 （2）吸热 （3）极弱

### 3、影响水电离平衡的外界因素：

①酸、碱：抑制水的电离  $K_w < 1 \cdot 10^{-14}$

②温度：促进水的电离（水的电离是吸热的）

③易水解的盐：促进水的电离  $K_w > 1 \cdot 10^{-14}$

#### 4、溶液的酸碱性和 pH:

(1)  $\text{pH} = -\lg c[\text{H}^+]$

(2) pH 的测定方法:

酸碱指示剂——甲基橙、石蕊、酚酞。

变色范围：甲基橙 3.1~4.4（橙色） 石蕊 5.0~8.0（紫色） 酚酞 8.2~10.0（浅红色）

pH 试纸 —操作玻璃棒蘸取未知液体在试纸上，然后与标准比色卡对比即可。

注意：①事先不能用水湿润 PH 试纸；②广泛 pH 试纸只能读取整数值或范围

#### 三、混合液的 pH 值计算方法公式

1、强酸与强酸的混合：（先求 $[\text{H}^+]_{\text{混}}$ ：将两种酸中的  $\text{H}^+$ 离子物质的量相加除以总体积，再求其它）  $[\text{H}^+]_{\text{混}} = ([\text{H}^+]_1 V_1 + [\text{H}^+]_2 V_2) / (V_1 + V_2)$

2、强碱与强碱的混合：（先求 $[\text{OH}^-]_{\text{混}}$ ：将两种碱中的  $\text{OH}^-$ 离子物质的量相加除以总体积，再求其它）  $[\text{OH}^-]_{\text{混}} = ([\text{OH}^-]_1 V_1 + [\text{OH}^-]_2 V_2) / (V_1 + V_2)$ （注意：不能直接计算 $[\text{H}^+]_{\text{混}}$ ）

3、强酸与强碱的混合：（先据  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  计算余下的  $\text{H}^+$ 或  $\text{OH}^-$ ，① $\text{H}^+$ 有余，则用余下的  $\text{H}^+$ 数除以溶液总体积求 $[\text{H}^+]_{\text{混}}$ ； $\text{OH}^-$ 有余，则用余下的  $\text{OH}^-$ 数除以溶液总体积求 $[\text{OH}^-]_{\text{混}}$ ，再求其它）

#### 四、稀释过程溶液 pH 值的变化规律:

1、强酸溶液：稀释  $10^n$  倍时， $\text{pH}$  稀 =  $\text{pH}$  原 + n （但始终不能大于或等于 7）

2、弱酸溶液：稀释  $10^n$  倍时， $\text{pH}$  稀 <  $\text{pH}$  原 + n （但始终不能大于或等于 7）

3、强碱溶液：稀释  $10^n$  倍时， $\text{pH}$  稀 =  $\text{pH}$  原 - n （但始终不能小于或等于 7）

4、弱碱溶液：稀释  $10^n$  倍时， $\text{pH}$  稀 >  $\text{pH}$  原 - n （但始终不能小于或等于 7）

5、不论任何溶液，稀释时 pH 均是向 7 靠近（即向中性靠近）；任何溶液无限稀释后 pH 均接近 7

6、稀释时，弱酸、弱碱和水解的盐溶液的 pH 变化得慢，强酸、强碱变化得快。

#### 五、强酸（pH1）强碱（pH2）混和计算规律

1、若等体积混合

$\text{pH}_1 + \text{pH}_2 = 14$  则溶液显中性  $\text{pH} = 7$

$\text{pH}_1 + \text{pH}_2 \geq 15$  则溶液显碱性  $\text{pH} = \text{pH}_2 - 0.3$

$\text{pH}_1 + \text{pH}_2 \leq 13$  则溶液显酸性  $\text{pH} = \text{pH}_1 + 0.3$

2、若混合后显中性

$\text{pH}_1 + \text{pH}_2 = 14$  V 酸：V 碱 = 1：1

$\text{pH}_1 + \text{pH}_2 \neq 14$  V 酸：V 碱 = 1：  $10^{(14 - (\text{pH}_1 + \text{pH}_2))}$

#### 六、酸碱中和滴定:

##### 1、中和滴定的原理

实质： $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  即酸能提供的  $\text{H}^+$ 和碱能提供的  $\text{OH}^-$ 物质的量相等。

##### 2、中和滴定的操作过程:

(1) 仪②滴定管的刻度，0 刻度在上，往下刻度标数越来越大，全部容积大于它的最大刻度值，因为下端有一部分没有刻度。滴定时，所用溶液不得超过最低刻度，不得一次滴定使用两滴定管酸（或碱），也不得中途向滴定管中添加。②滴定管可以读到小数点后一位。

(2) 药品：标准液；待测液；指示剂。

(3) 准备过程:

准备: 检漏、洗涤、润洗、装液、赶气泡、调液面。(洗涤: 用洗液洗→检漏: 滴定管是否漏水→用水洗→用标准液洗(或待测液洗)→装溶液→排气泡→调液面→记数据 V(始)

(4) 试验过程

### 3、酸碱中和滴定的误差分析

误差分析: 利用  $n \text{ 酸 } c \text{ 酸 } V \text{ 酸} = n \text{ 碱 } c \text{ 碱 } V \text{ 碱}$  进行分析

式中:  $n$ ——酸或碱中氢原子或氢氧根离子数;  $c$ ——酸或碱的物质的量浓度;

$V$ ——酸或碱溶液的体积。当用酸去滴定碱确定碱的浓度时, 则:

$$c_{\text{碱}} = \frac{n \cdot c \cdot V}{n \cdot V}$$

上述公式在求算浓度时很方便, 而在分析误差时起主要作用的是分子上的  $V_{\text{酸}}$  的变化, 因为在滴定过程中  $c_{\text{酸}}$  为标准酸, 其数值在理论上是不变的, 若稀释了虽实际值变小, 但体现的却是  $V_{\text{酸}}$  的增大, 导致  $c_{\text{酸}}$  偏高;  $V_{\text{碱}}$  同样也是一个定值, 它是用标准的量器量好后注入锥形瓶中的, 当在实际操作中碱液外溅, 其实际值减小, 但引起变化的却是标准酸用量的减少, 即  $V_{\text{酸}}$  减小, 则  $c_{\text{碱}}$  降低了; 对于观察中出现的误差亦同样如此。综上所述, 当用标准酸来测定碱的浓度时,  $c_{\text{碱}}$  的误差与  $V_{\text{酸}}$  的变化成正比, 即当  $V_{\text{酸}}$  的实测值大于理论值时,  $c_{\text{碱}}$  偏高, 反之偏低。

同理, 用标准碱来滴定未知浓度的酸时亦然。

### 七、盐类的水解(只有可溶于水的盐才水解)

1、盐类水解: 在水溶液中盐电离出来的离子跟水电离出来的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  结合生成弱电解质的反应。

2、水解的实质: 水溶液中盐电离出来的离子跟水电离出来的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  结合, 破坏水的电离, 是平衡向右移动, 促进水的电离。

3、盐类水解规律:

①有 弱 才水解, 无弱不水解, 越弱越水解; 谁 强 显谁性, 两弱都水解, 同强显中性。

②多元弱酸根, 浓度相同时正酸根比酸式酸根水解程度大, 碱性更强。(如:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$ )

4、盐类水解的特点: (1) 可逆(与中和反应互逆) (2) 程度小 (3) 吸热

5、影响盐类水解的外界因素:

①温度: 温度越 高 水解程度越大(水解吸热, 越热越水解)

②浓度: 浓度越小, 水解程度越 大(越稀越水解)

③酸碱: 促进或抑制盐的水解( $\text{H}^+$  促进 阴离子 水解而 抑制 阳离子水解;  $\text{OH}^-$  促进阳离子水解而抑制阴离子水解)

6、酸式盐溶液的酸碱性:

①只电离不水解: 如  $\text{HSO}_4^-$  显 酸 性

②电离程度 > 水解程度, 显 酸 性(如:  $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )

③水解程度 > 电离程度, 显 碱 性(如:  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ )

7、双水解反应:

(1) 构成盐的阴阳离子均能发生水解的反应。双水解反应相互促进, 水解程度较大, 有的甚至水解完全。使得平衡向右移。

(2) 常见的双水解反应完全的为:  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{HCO}_3^-$ )、 $\text{S}^{2-}$ ( $\text{HS}^-$ )、 $\text{SO}_3^{2-}$ ( $\text{HSO}_3^-$ );  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{HCO}_3^-$ ) 与  $\text{NH}_4^+$  其特点是相互水解成沉淀或气体。双水解完全的离子方程式配平依据是两边电荷平衡, 如:  $2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} == 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$

### 8、盐类水解的应用：

水解的应用	实例	原理
1、净水	明矾净水	$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(\text{胶体}) + 3H^+$
2、去油污	用热碱水洗油污物品	$CO_3^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons{\Delta} HCO_3^- + OH^-$
3、药品的保存	①配制 $FeCl_3$ 溶液时常加入少量盐酸	$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$
	②配制 $Na_2CO_3$ 溶液时常加入少量 NaOH	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
4、制备无水盐	由 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 制无水 $MgCl_2$ 在 HCl 气流中加热	若不然，则： $MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightleftharpoons{\Delta} Mg(OH)_2 + 2HCl + 4H_2O$ $Mg(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} MgO + H_2O$
5、泡沫灭火器	用 $Al_2(SO_4)_3$ 与 $NaHCO_3$ 溶液混合	$Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$
6、比较盐溶液中离子浓度的大小	比较 $NH_4Cl$ 溶液中离子浓度的大小	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ $c(Cl^-) > c(NH_4^+) > c(H^+) > c(OH^-)$

### 9、水解平衡常数 ( $K_h$ )

对于强碱弱酸盐： $K_h = Kw/Ka$  ( $Kw$  为该温度下水的离子积， $Ka$  为该条件下该弱酸根形成的弱酸的电离平衡常数)

对于强酸弱碱盐： $K_h = Kw/Kb$  ( $Kw$  为该温度下水的离子积， $Kb$  为该条件下该弱碱根形成的弱碱的电离平衡常数)

### 电离、水解方程式的书写原则

- 多元弱酸（多元弱酸盐）的电离（水解）的书写原则：分步书写  
注意：不管是水解还是电离，都决定于第一步，第二步一般相当微弱。
- 多元弱碱（多元弱碱盐）的电离（水解）书写原则：一步书写

### 八、溶液中微粒浓度的大小比较

☆☆基本原则：抓住溶液中微粒浓度必须满足的三种守恒关系：

- 电荷守恒：任何溶液均显电中性，各阳离子浓度与其所带电荷数的乘积之和 = 各阴离子浓度与其所带电荷数的乘积之和
- 物料守恒：（即原子个数守恒或质量守恒）  
某原子的总量(或总浓度) = 其以各种形式存在的所有微粒的量(或浓度)之和
- 质子守恒：即水电离出的  $H^+$  浓度与  $OH^-$  浓度相等。

### 九、难溶电解质的溶解平衡

- 难溶电解质的溶解平衡的一些常见知识

(1) 溶解度 小于 0.01g 的电解质称难溶电解质。

(2) 反应后离子浓度降至  $1 \times 10^{-5}$  以下的反应为完全反应。如酸碱中和时  $[H^+]$  降至  $10^{-7} \text{mol/L} < 10^{-5} \text{mol/L}$ , 故为完全反应, 用 “=”, 常见的难溶物在水中的离子浓度均远低于  $10^{-5} \text{mol/L}$ , 故均用 “=”。

(3) 难溶并非不溶, 任何难溶物在水中均存在溶解平衡。

(4) 掌握三种微溶物质:  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

(5) 溶解平衡常为吸热, 但  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为放热, 升温其溶解度减少。

(6) 溶解平衡存在的前提是: 必须存在沉淀, 否则不存在平衡。

## 2、溶解平衡方程式的书写

注意在沉淀后用(s)标明状态, 并用 “ $\rightleftharpoons$ ”。如:  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$

## 3、沉淀生成的三种主要方式

(1) 加沉淀剂法:  $K_{sp}$  越小 (即沉淀越难溶), 沉淀越完全; 沉淀剂过量能使沉淀更完全。

(2) 调 pH 值除某些易水解的金属阳离子: 如加  $\text{MgO}$  除去  $\text{MgCl}_2$  溶液中  $\text{FeCl}_3$ 。

(3) 氧化还原沉淀法:

(4) 同离子效应法

## 4、沉淀的溶解:

沉淀的溶解就是使溶解平衡正向移动。常采用的方法有: ①酸碱; ②氧化还原; ③ 沉淀转化。

## 5、沉淀的转化:

溶解度大的生成溶解度小的, 溶解度小的生成溶解度 更小 的。

如:  $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}$  (白色沉淀)  $\rightarrow \text{AgBr}$  (淡黄色)  $\rightarrow \text{AgI}$  (黄色)  $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$  (黑色)

## 6、溶度积 ( $K_{sp}$ )

1、定义: 在一定条件下, 难溶电解质溶解成离子的速率等于离子重新结合成沉淀的速率, 溶液中各离子的浓度保持不变的状态。

2、表达式:  $\text{AmBn}(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$

$$K_{sp} = [c(\text{A}^{n+})]^m \cdot [c(\text{B}^{m-})]^n$$

## 3、影响因素:

外因: ①浓度: 加水, 平衡向溶解方向移动。

②温度: 升温, 多数平衡向溶解方向移动。

## 4、溶度积规则

$Q_c$  (离子积)  $> K_{sp}$  有沉淀析出

$Q_c = K_{sp}$  平衡状态

$Q_c < K_{sp}$  未饱和, 继续溶解

# 第四章 电化学基础

## 第一节 原电池

### 原电池:

1、概念: 化学能转化为电能的装置叫做原电池

2、组成条件: ①两个活泼性不同的电极 ② 电解质溶液 ③ 电极用导线相连并插入电解质构成闭合回路

3、电子流向: 外电路: 负 极——导线——正 极

内电路: 盐桥中 阴 离子移向负极的电解质溶液, 盐桥中 阳 离子移向正极的电解质溶液。

4、电极反应：以锌铜原电池为例：

负极： 氧化 反应：  $\underline{\text{Zn}-2\text{e}=\text{Zn}^{2+}}$                      （较活泼金属）

正极： 还原 反应：  $\underline{2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2\uparrow}$                      （较不活泼金属）

总反应式：  $\underline{\text{Zn}+2\text{H}^{+}=\text{Zn}^{2+}+\text{H}_2\uparrow}$                      

5、正、负极的判断：

(1) 从电极材料：一般较活泼金属为负极；或金属为负极，非金属为正极。

(2) 从电子的流动方向 负极流入正极

(3) 从电流方向 正极流入负极

(4) 根据电解质溶液内离子的移动方向 阳离子流向正极，阴离子流向负极

(5) 根据实验现象① 溶解的一极为负极 ② 增重或有气泡一极为正极

## 第二节 化学电池

1、电池的分类：化学电池、太阳能电池、原子能电池

2、化学电池：借助于化学能直接转变为电能的装置

3、化学电池的分类：           一次电池          、           二次电池          、           燃料电池          

### 一、一次电池

1、常见一次电池：碱性锌锰电池、锌银电池、锂电池等

### 二、二次电池

1、二次电池：放电后可以再充电使活性物质获得再生，可以多次重复使用，又叫充电电池或蓄电池。

2、电极反应：铅蓄电池

放电：负极（铅）：  $\underline{\text{Pb}+\text{SO}_4^{2-}-2\text{e}^{-}=\text{PbSO}_4\downarrow}$                      

正极（氧化铅）：  $\underline{\text{PbO}_2+4\text{H}^{+}+\text{SO}_4^{2-}+2\text{e}^{-}=\text{PbSO}_4\downarrow+2\text{H}_2\text{O}}$                      

充电：阴极：  $\underline{\text{PbSO}_4+2\text{H}_2\text{O}-2\text{e}^{-}=\text{PbO}_2+4\text{H}^{+}+\text{SO}_4^{2-}}$                      

阳极：  $\underline{\text{PbSO}_4+2\text{e}^{-}=\text{Pb}+\text{SO}_4^{2-}}$                      

两式可以写成一个可逆反应：  $\underline{\text{PbO}_2+\text{Pb}+2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4\downarrow+2\text{H}_2\text{O}}$

3、目前已开发出新型蓄电池：银锌电池、镉镍电池、氢镍电池、锂离子电池、聚合物锂离子电池

### 三、燃料电池

1、燃料电池： 是使燃料与氧化剂反应直接产生电流的一种原电池

2、电极反应：一般燃料电池发生的电化学反应的最终产物与燃烧产物相同，可根据燃烧反应写出总的电池反应，但不注明反应的条件。负极发生氧化反应，正极发生还原反应，不过要注意一般电解质溶液要参与电极反应。以氢氧燃料电池为例，铂为正、负极，介质分为酸性、碱性和中性。

当电解质溶液呈酸性时：

负极：  $2\text{H}_2-4\text{e}^{-} = 4\text{H}^{+}$     正极：  $\text{O}_2+4\text{e}^{-}+4\text{H}^{+} = 2\text{H}_2\text{O}$

当电解质溶液呈碱性时：

负极：  $\underline{2\text{H}_2+4\text{OH}^{-}-4\text{e}^{-}=4\text{H}_2\text{O}}$                       正极：  $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}=4\text{OH}^{-}$

另一种燃料电池是用金属铂片插入 KOH 溶液作电极，又在两极上分别通甲烷 燃料 和氧气 氧化剂 。电极反应式为：

负极:  $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- = +7\text{H}_2\text{O}$ ;

正极:  $4\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 8\text{e}^- = 8\text{OH}^-$ 。

电池总反应式为:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

3、燃料电池的优点: 能量转换率高、废弃物少、运行噪音低

#### 四、废弃电池的处理: 回收利用

### 第三节 电解池

#### 一、电解原理

1、电解池: 把电能转化为化学能的装置也叫电解槽

2、电解: 电流(外加直流电)通过电解质溶液而在阴阳两极引起氧化还原反应(被动的不是自发的)的过程

3、放电: 当离子到达电极时, 失去或获得电子, 发生氧化还原反应的过程

4、电子流向:

(电源) 负极 — (电解池) 阴极 — (离子定向运动) 电解质溶液 — (电解池) 阳极 — (电源) 正极

5、电极名称及反应:

阳极: 与直流电源的 正极 相连的电极, 发生 氧化 反应

阴极: 与直流电源的 负极 相连的电极, 发生 还原 反应

6、电解  $\text{CuCl}_2$  溶液的电极反应:

阳极:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$  (氧化)

阴极:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$  (还原)

总反应式:  $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$

7、电解本质: 电解质溶液的导电过程, 就是电解质溶液的电解过程

☆规律总结: 电解反应离子方程式书写:

放电顺序:

阳离子放电顺序

$\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$  (指酸电离的)  $> \text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$

阴离子的放电顺序

是惰性电极时:  $\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  (等含氧酸根离子)  $> \text{F}^- (\text{SO}_3^{2-} / \text{MnO}_4^- > \text{OH}^-)$

是活性电极时: 电极本身溶解放电

注意先要看电极材料, 是惰性电极还是活性电极, 若阳极材料为活性电极 (Fe、Cu) 等金属, 则阳极反应为电极材料失去电子, 变成离子进入溶液; 若为惰性材料, 则根据阴阳离子的放电顺序, 依据阳氧阴还的规律来书写电极反应式。

电解质水溶液点解产物的规律

类型	电极反应特点	实例	电解对象	电解质浓度	pH	电解质溶液复原
分解电解质型	电解质电离出的阴	HCl	电解质	减小	增大	HCl
	阳离子分别在两极放电	CuCl <sub>2</sub>			---	CuCl <sub>2</sub>
放 H <sub>2</sub> 生成碱型	阴极: 水放 H <sub>2</sub> 生碱 阳极: 电解质阴离子放	NaCl	电解质和水	生成新电解质	增大	HCl

	电					
放氧生酸型	阴极: 电解质阳离子放电 阳极: 水放 O <sub>2</sub> 生酸	CuSO <sub>4</sub>	电解质和水	生成新电解质	减小	氧化铜
电解水型	阴极: 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> == 2H <sub>2</sub> ↑ 阳极: 4OH <sup>-</sup> - 4e <sup>-</sup> == O <sub>2</sub> ↑ + 2H <sub>2</sub> O	NaOH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	水	增大	增大 减小 不变	水

上述四种类型电解质分类:

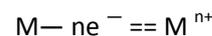
- (1) 电解水型: 含氧酸, 强碱, 活泼金属含氧酸盐
- (2) 电解电解质型: 无氧酸, 不活泼金属的无氧酸盐 (氟化物除外)
- (3) 放氢生碱型: 活泼金属的无氧酸盐
- (4) 放氧生酸型: 不活泼金属的含氧酸盐

## 二、电解原理的应用

### 1、电解饱和食盐水以制造烧碱、氯气和氢气

- (1)、电镀应用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的方法
- (2)、电极、电解质溶液的选择:

阳极: 镀层金属, 失去电子, 成为离子进入溶液



阴极: 待镀金属 (镀件): 溶液中的金属离子得到电子, 成为金属原子, 附着在金属表面



电解质溶液: 含有镀层金属离子的溶液做电镀液

镀铜反应原理

阳极(纯铜):  $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$ , 阴极(镀件):  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ ,

电解液: 可溶性铜盐溶液, 如 CuSO<sub>4</sub> 溶液

- (3)、电镀应用之一: 铜的精炼

阳极: 粗铜; 阴极: 纯铜 电解质溶液: 硫酸铜

### 3、电冶金

(1)、电冶金: 使矿石中的 金属阳离子 获得电子, 从它们的化合物中还原出来用于冶炼活泼金属, 如钠、镁、钙、铝

- (2)、电解氯化钠:

通电前, 氯化钠高温下熔融:  $NaCl == Na^+ + Cl^-$

通直流电后: 阳极:  $2Cl^- - 2e^- == Cl_2$

阴极:  $2Na^+ + 2e^- == 2Na$

☆规律总结: 原电池、电解池、电镀池的判断规律

(1) 若无外接电源, 又具备组成原电池的三个条件。①有活泼性不同的两个电极; ②两极用导线互相连接成直接插入连通的电解质溶液里; ③较活泼金属与电解质溶液能发生氧化还原反应 (有时是与水电离产生的 H<sup>+</sup> 作用), 只要同时具备这三个条件即为原电池。

(2) 若有外接电源, 两极插入电解质溶液中, 则可能是电解池或电镀池; 当阴极为金属, 阳极亦为金属且与电解质溶液中的金属离子属同种元素时, 则为电镀池。

(3) 若多个单池相互串联, 又有外接电源时, 则与电源相连接的装置为电解池成电镀池。若无外接电源时, 先选较活泼金属电极为原电池的负极 (电子输出极), 有关装置为原电

池，其余为电镀池或电解池。

☆

## 原电池，电解池，电镀池的比较

性质 \ 类别	原电池	电解池	电镀池
定义 (装置特点)	将化学能转变成电能的装置	将电能转变成化学能的装置	应用电解原理在某些金属表面镀上一侧层其他金属
反应特征	自发反应	非自发反应	非自发反应
装置特征	无电源，两级材料不同	有电源，两级材料可同可不同	有电源
形成条件	活动性不同的两极 电解质溶液 形成闭合回路	两电极连接直流电源 两电极插入电解质溶液 形成闭合回路	1 镀层金属接电源正极，待镀金属接负极；2 电镀液必须含有镀层金属的离子
电极名称	负极：较活泼金属 正极：较不活泼金属（能导电非金属）	阳极：与电源正极相连 阴极：与电源负极相连	名称同电解，但有限制条件 阳极：必须是镀层金属 阴极：镀件
电极反应	负极：氧化反应，金属失去电子 正极：还原反应，溶液中的阳离子的电子或者氧气得电子（吸氧腐蚀）	阳极：氧化反应，溶液中的阴离子失去电子，或电极金属失电子 阴极：还原反应，溶液中的阳离子得到电子	阳极：金属电极失去电子 阴极：电镀液中阳离子得到电子
电子流向	负极→正极	电源负极→阴极 电源正极→阳极	同电解池
溶液中带电粒子的移动	阳离子向正极移动 阴离子向负极移动	阳离子向阴极移动 阴离子向阳极移动	同电解池
联系	在两极上都发生氧化反应和还原反应		

☆☆原电池与电解池的极的得失电子联系图：

阳极(失)  $\xrightarrow{e^-}$  正极(得)  $\xrightarrow{e^-}$  负极(失)  $\xrightarrow{e^-}$  阴极(得)

## 第四节 金属的电化学腐蚀和防护

### 一、金属的电化学腐蚀

- (1) 金属腐蚀内容：
- (2) 金属腐蚀的本质：都是金属原子 失去 电子而被氧化的过程
- (3) 金属腐蚀的分类：

化学腐蚀— 金属和接触到的物质直接发生化学反应而引起的腐蚀

电化学腐蚀— 不纯的金属跟电解质溶液接触时，会发生原电池反应。比较活泼的金属失去电子而被氧化，这种腐蚀叫做电化学腐蚀。

### 化学腐蚀与电化腐蚀的比较

	电化腐蚀	化学腐蚀
条件	<u>不纯金属或合金与电解质溶液接触</u>	<u>金属与非电解质直接接触</u>
现象	<u>有微弱的电流产生</u>	<u>无电流产生</u>
本质	<u>较活泼的金属被氧化的过程</u>	<u>金属被氧化的过程</u>
关系	<u>化学腐蚀与电化腐蚀往往同时发生，但电化腐蚀更加普遍，危害更严重</u>	

#### (4)、电化学腐蚀的分类:

析氢腐蚀——腐蚀过程中不断有氢气放出

①条件: 潮湿空气中形成的水膜,酸性较强(水膜中溶解有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等气体)

②电极反应: 负极:  $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

正极:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$

总式:  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$

吸氧腐蚀——反应过程吸收氧气

①条件: 中性或弱酸性溶液

②电极反应: 负极:  $2\text{Fe} - 4\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$

正极:  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$

总式:  $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$

离子方程式:  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$

生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  被空气中的  $\text{O}_2$  氧化,生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  脱去一部分水就生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (铁锈主要成分)

规律总结:

金属腐蚀快慢的规律: 在同一电解质溶液中,金属腐蚀的快慢规律如下:

电解原理引起的腐蚀 > 原电池原理引起的腐蚀 > 化学腐蚀 > 有防腐措施的腐蚀

防腐措施由好到坏的顺序如下:

外接电源的阴极保护法 > 牺牲负极的正极保护法 > 有一般防腐条件的腐蚀 > 无防腐条件的腐蚀

## 二、金属的电化学防护

### 1、利用原电池原理进行金属的电化学防护

#### (1)、牺牲阳极的阴极保护法

原理: 原电池反应中,负极被腐蚀,正极不变化

应用: 在被保护的钢铁设备上装上若干锌块,腐蚀锌块保护钢铁设备

负极: 锌块被腐蚀; 正极: 钢铁设备被保护

#### (2)、外加电流的阴极保护法

原理: 通电,使钢铁设备上积累大量电子,使金属原电池反应产生的电流不能输送,从而防止金属被腐蚀

应用: 把被保护的钢铁设备作为阴极,惰性电极作为辅助阳极,均存在于电解质溶液中,接上外加直流电源。通电后电子大量在钢铁设备上积累,抑制了钢铁失去电子的反应。

2、改变金属结构: 把金属制成防腐的合金

3、把金属与腐蚀性试剂隔开: 电镀、油漆、涂油脂、表面钝化等

# 高中化学选修5 知识点

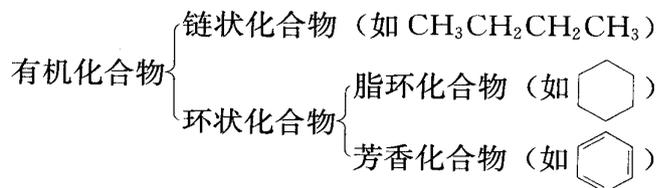
## 第一章 认识有机化合物

### 一、有机化合物的分类

有机化合物从结构上有两种分类方法：

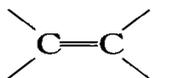
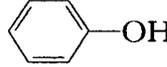
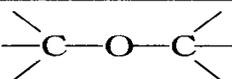
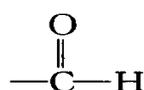
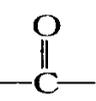
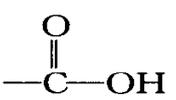
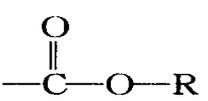
一是按照构成有机化合物分子的碳的骨架来分类；二是按反映有机化合物特性的特定原子团来分类。

#### 1、按碳的骨架分类



#### 2、按官能团分类

表1-1 有机物的主要类别、官能团和典型代表物

类别	官能团	典型代表物的名称和结构简式
烷烃	—	甲烷 $\text{CH}_4$
烯烃	 双键	乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 三键	乙炔 $\text{HC}\equiv\text{CH}$
芳香烃	—	苯 
卤代烃	$-\text{X}$ (X表示卤素原子)	溴乙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
醇	$-\text{OH}$ 羟基	乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
酚	$-\text{OH}$ 羟基	苯酚 
醚	 醚键	乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
醛	 醛基	乙醛 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$
酮	 羰基	丙酮 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
羧酸	 羧基	乙酸 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
酯	 酯基	乙酸乙酯 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

### 三、有机化合物的命名

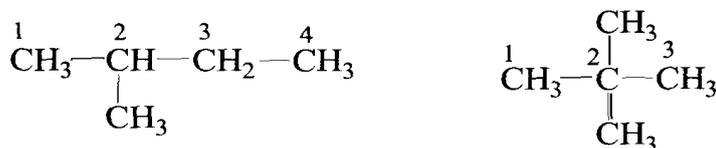
#### 1、烷烃的命名

烃分子失去一个氢原子所剩余的原子团叫做烷基。烷烃失去一个氢原子剩余的原子团就叫烷基，以英文缩写字母 R 表示。例如，甲烷分子失去一个氢原子后剩余的原子团“—CH<sub>3</sub>”叫做甲基，乙烷(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)分子失去一个氢原子后剩余的原子团“—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>”叫做乙基。

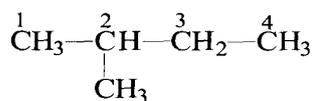
烷烃可以根据分子里所含碳原子数目来命名。碳原子数在十以内的用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示。例如，CH<sub>4</sub>叫甲烷，C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>叫戊烷。碳原子数在十以上的用数字来表示。例如，C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>叫十七烷。前面提到的戊烷的三种异构体，可用“正”“异”“新”来区别，这种命名方法叫习惯命名法。由于烷烃分子中碳原子数目越多，结构越复杂，同分异构体的数目也越多，习惯命名法在实际应用上有很大的局限性。因此，在有机化学中广泛采用系统命名法。下面以带支链的烷烃为例，初步介绍系统命名法的命名步骤。

(1)选定分子中最长的碳链为主链，按主链中碳原子数目称作“某烷”。

(2)选主链中离支链最近的一端为起点，用 1, 2, 3 等阿拉伯数字依次给主链上的各个碳原子编号定位，以确定支链在主链中的位置。例如：



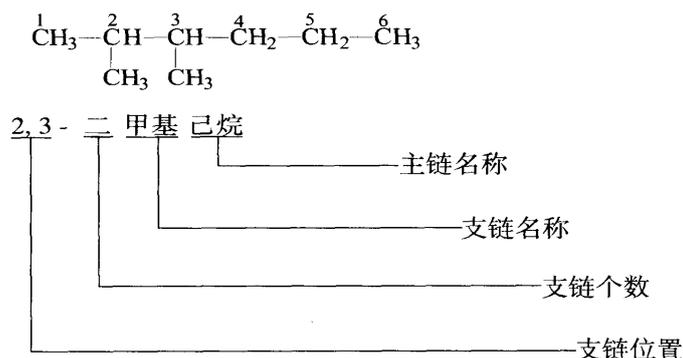
(3)将支链的名称写在主链名称的前面，在支链的前面用阿拉伯数字注明它的主链上所处的位置，并在数字与名称之间用一短线隔开。例如，用系统命名法对异戊烷命名：



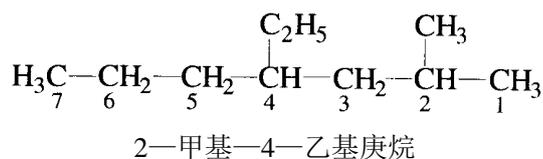
2-甲基丁烷

(4)如果主链上有相同的支链，可以将支链合并起来，用“二”“三”等数字表示支链的个数。两个表示支链位置的阿拉伯数字之间需用“,” 隔开。

下面以 2, 3-二甲基己烷为例，对一般烷烃的命名可图示如下：



如果主链上有几个不同的支链，把简单的写在前面，把复杂的写在后面。例如：



#### 2、烯烃和炔烃的命名

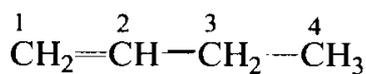
前面已经讲过，烷烃的命名是有机化合物命名的基础，其他有机物的命名原则是在烷烃命名原则的基础上延伸出来的。下面，我们来学习烯烃和炔烃的命名。

(1)将含有双键或三键的最长碳链作为主链，称为“某烯”或“某炔”。

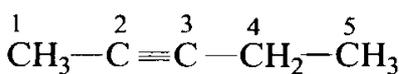
(2)从距离双键或三键最近的一端给主链上的碳原子依次编号定位。

(3)用阿拉伯数字标明双键或三键的位置(只需标明双键或三键碳原子编号较小的数字)。用“二”“三”等表示双键或三键的个数。

例如:



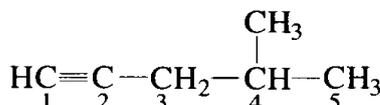
1—丁烯



2—戊炔



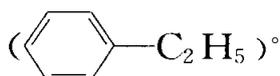
2—甲基—2, 4—己二烯



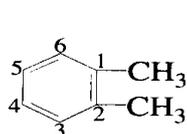
4—甲基—1—戊炔

### 3、苯的同系物的命名

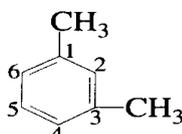
苯的同系物的命名是以苯作母体的。苯分子中的氢原子被甲基取代后生成甲苯, 被乙基取代后生成乙苯



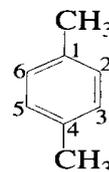
如果两个氢原子被两个甲基取代后, 则生成的是二甲苯。由于取代基位置不同, 二甲苯有三种同分异构体。它们之间的差别在于两个甲基在苯环上的相对位置不同, 可分别用“邻”“间”和“对”来表示:



邻二甲苯



间二甲苯

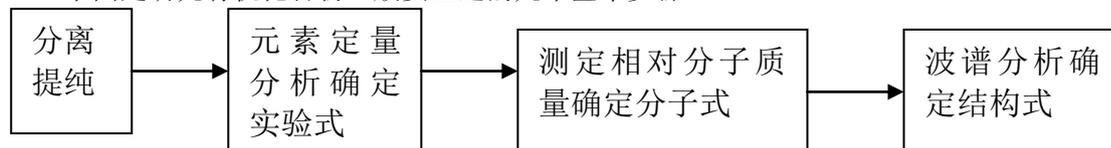


对二甲苯

若将苯环上的 6 个碳原子编号, 可以某个甲基所在的碳原子的位置为 1 号, 选取最小位次号给另一甲基编号, 则邻二甲苯也可叫做 1, 2—二甲苯, 间二甲苯叫做 1, 3—二甲苯, 对二甲苯叫做 1, 4—二甲苯。

## 四、研究有机化合物的一般步骤和方法

下面是研究有机化合物一般要经过的几个基本步骤:



### 1、分离、提纯

#### (1). 蒸馏

蒸馏是分离、提纯液态有机物的常用方法。当液态有机物含有少量杂质, 而且该有机物热稳定性较强, 与杂质的沸点相差较大时(一般约大于 30℃), 就可以用蒸馏法提纯此液态有机物。

#### (2). 重结晶

重结晶的首要工作是选择适当的溶剂, 要求该溶剂: (1)杂质在此溶剂中溶解度很小或溶解度很大, 易于除去; (2)被提纯的有机物在此溶剂中的溶解度, 受温度的影响较大。该有机物在热溶液中的溶解度较大, 冷溶液中的溶解度较小, 冷却后易于结晶析出, 等等。

#### (3). 萃取

萃取包括液—液萃取和固—液萃取。液—液萃取是利用有机物在两种互不相溶的溶剂中的溶解性不同, 将有机物从一种溶剂转移到另一种溶剂的过程。液—液萃取是分离、提纯有机物常用的方法, 分液漏斗是萃取操作的常用玻璃仪器。一般是用有机溶剂从水中萃取有机物, 常用的与水不互溶的有机溶剂有乙醚、石油醚、二氯甲烷等。固—液萃取是用有机溶剂从固体物质中溶解出有机物的过程, 在实验室和工厂中用专用的仪器和设备进行这一操作。

分离、提纯后的有机物经过纯度鉴定后, 可用于进行元素组成的分析、相对分子质量的测定和分子结构的鉴定。

### 2、元素分析与相对分子质量的测定

### (1). 元素分析

元素定量分析的原理是将一定量的有机物燃烧，分解为简单的无机物，并作定量测定，通过无机物的质量推算出组成该有机物元素原子的质量分数，然后计算出该有机物分子所含元素原子最简单的整数比，即确定其实验式。

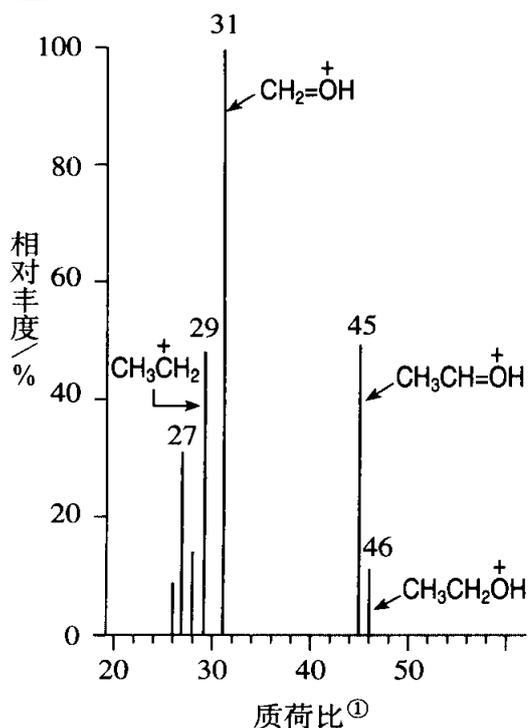
【例题】某含 C、H、O 三种元素的未知物 A，经燃烧分析实验测定该未知物碳的质量分数为 52.16%，氢的质量分数为 13.14%，试求该未知物 A 的实验式。

元素分析只能确定组成分子各原子的最简单的整数比。有了实验式，还必须知道该未知物的相对分子质量，才能确定它的分子式。目前有许多测定相对分子质量的方法，质谱法是最精确、快捷的方法。

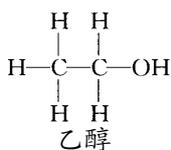
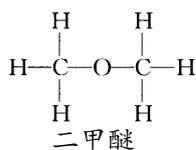
### 2). 相对分子质量的测定——质谱法

质谱是近代发展起来的快速、微量、精确测定相对分子质量的方法。

它用高能电子流等轰击样品分子，使该分子失去电子变成带正电荷的分子离子和碎片离子。分子离子、碎片离子各自具有不同的相对质量，它们在磁场的作用下到达检测器的时间将因质量的不同而先后有别，其结果被记录为质谱图。右图中最右边的分子离子峰( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )表示的是上面例题中未知物质 A 的相对分子质量。



未知物 A 的相对分子质量为 46，实验式  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  的式量是 46，所以未知物 A 的实验式和分子式都是  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。但是，符合此分子式的结构式应有两种：

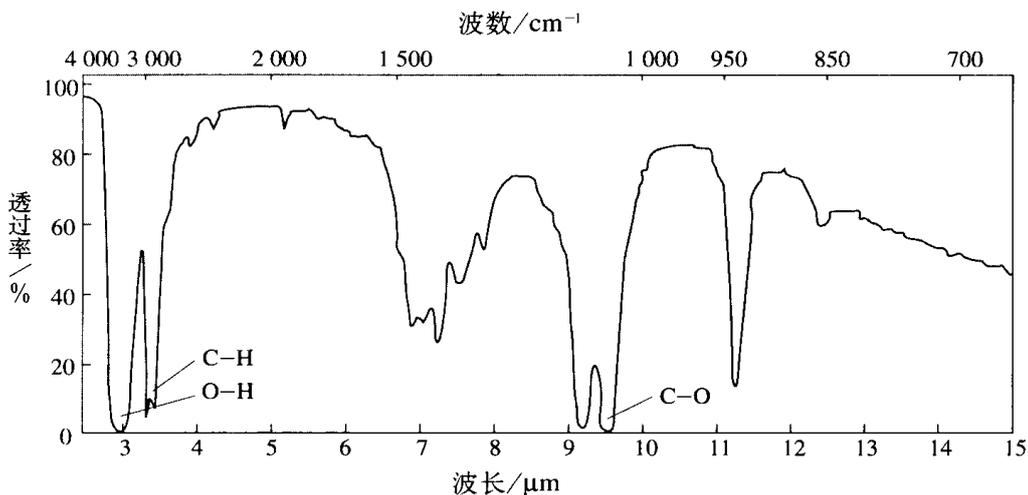


究竟它是二甲醚还是乙醇？只有鉴定分子结构才能够确定。与鉴定有机物结构有关的物理方法有质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱等，我们在这里仅介绍红外光谱与核磁共振氢谱的应用。

### 3、分子结构的鉴定

#### (1). 红外光谱

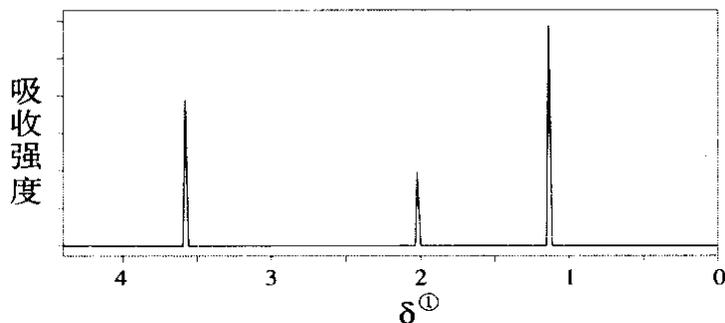
例如，上面例题中未知物 A 的红外光谱图(如下图)上发现有 O—H 键、C—H 键和 C—O 键的振动吸收。因此，可以初步推测该未知物 A 是含羟基的化合物，结构简式可写为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$ 。



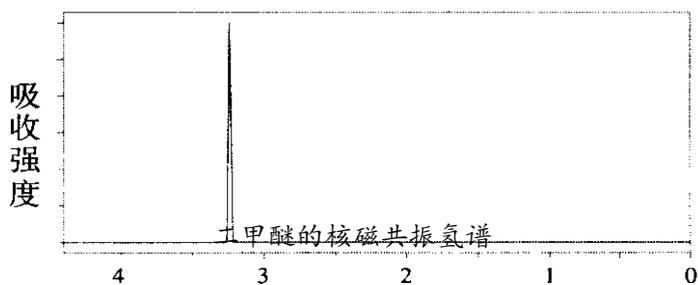
未知物 A 的红外光谱

## 2. 核磁共振氢谱

未知物 A ( $C_2H_5-OH$ ) 的核磁共振氢谱有三个峰(如图 1—8), 峰面积之比是 1: 2: 3, 它们分别为羟基的一个氢原子, 亚甲基 ( $>CH_2$ ) 上的二个氢原子和甲基上的三个氢原子的吸收峰。而二甲醚 ( $CH_3OCH_3$ ) 中的六个氢原子均处于相同的化学环境中, 只有一种氢原子, 应只有一个吸收峰(如下图)。



未知物 A 的核磁共振氢谱



从上述未知物 A 的红外光谱和核磁共振氢谱可以知道:

- (1) 红外光谱图表明有羟基—OH、C—O 键和烷基 C—H 键红外吸收峰;
- (2) 核磁共振氢谱有三种类型氢原子的吸收峰。

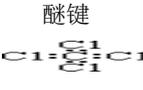
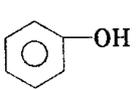
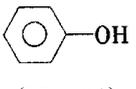
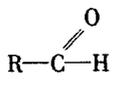
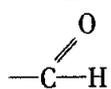
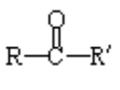
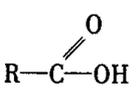
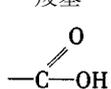
因此, 未知物 A 的结构简式应该是  $CH_3CH_2OH$ , 而不是  $CH_3OCH_3$ 。

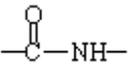
## 一、各类烃的代表物的结构、特性

类别	烷 烃	烯 烃	炔 烃	苯及同系物
通 式	$C_nH_{2n+2}(n \geq 1)$	$C_nH_{2n}(n \geq 2)$	$C_nH_{2n-2}(n \geq 2)$	$C_nH_{2n-6}(n \geq 6)$
代表物结构式	$\begin{array}{c} H \\   \\ H-C-H \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{array}$	$H-C \equiv C-H$	
相对分子质量 $M_r$	16	28	26	78

碳碳键长( $\times 10^{-10}\text{m}$ )	1.54	1.33	1.20	1.40
键角	109°28'	约 120°	180°	120°
分子形状	正四面体	6个原子 共平面型	4个原子 同一直线型	12个原子共平面 (正六边形)
主要化学性质	光照下的卤代; 裂化; 不使酸性 KMnO <sub>4</sub> 溶液褪色	跟 X <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> 、HX、 H <sub>2</sub> O、HCN 加成, 易被氧化; 可加 聚	跟 X <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> 、HX、 HCN 加成; 易被 氧化; 能加聚得 导电塑料	跟 H <sub>2</sub> 加成; FeX <sub>3</sub> 催化下卤代; 硝 化、磺化反应

## 二、烃的衍生物的重要类别和各类衍生物的重要化学性质

类别	通式	官能团	代表物	分子结构特点	主要化学性质
卤代烃	一卤代烃: R—X 多元饱和和卤代烃: C <sub>n</sub> H <sub>2n+2-m</sub> X <sub>m</sub>	卤原子 —X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (Mr: 109)	卤素原子直接与烃基结合 $\beta$ -碳上要有氢原子才能发生消去反应	1.与 NaOH 水溶液共热发生取代反应生成醇 2.与 NaOH 醇溶液共热发生消去反应生成烯
醇	一元醇: R—OH 饱和多元醇: C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O <sub>m</sub>	醇羟基 —OH	CH <sub>3</sub> OH (Mr: 32) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (Mr: 46)	羟基直接与链烃基结合, O—H 及 C—O 均有极性。 $\beta$ -碳上有氢原子才能发生消去反应。 $\alpha$ -碳上有氢原子才能被催化氧化, 伯醇氧化为醛, 仲醇氧化为酮, 叔醇不能被催化氧化。	1.跟活泼金属反应产生 H <sub>2</sub> 2.跟卤化氢或浓氢卤酸反应生成卤代烃 3.脱水反应:乙醇 140°C 分子间脱水成醚 170°C 分子内脱水生成烯 4.催化氧化为醛或酮 5.一般断 O—H 键与羧酸及无机含氧酸反应生成酯
醚	R—O—R'	醚键 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (Mr: 74)	C—O 键有极性	性质稳定, 一般不与酸、碱、氧化剂反应
酚		酚羟基 —OH	 (Mr: 94)	—OH 直接与苯环上的碳相连, 受苯环影响能微弱电离。	1.弱酸性 2.与浓溴水发生取代反应生成沉淀 3.遇 FeCl <sub>3</sub> 呈紫色 4.易被氧化
醛		醛基 	HCHO (Mr: 30) CH <sub>3</sub> —C(=O)—H (Mr: 44)	HCHO 相当于两个 —CHO  有极性、能加成。	1.与 H <sub>2</sub> 、HCN 等加成为醇 2.被氧化剂(O <sub>2</sub> 、多伦试剂、斐林试剂、酸性高锰酸钾等)氧化为羧酸
酮		羰基 	CH <sub>3</sub> —C(=O)—CH <sub>3</sub> (Mr: 58)	 有极性、能加成	与 H <sub>2</sub> 、HCN 加成为醇 不能被氧化剂氧化为羧酸
羧酸		羧基 	CH <sub>3</sub> —C(=O)—OH (Mr: 60)	受羰基影响, O—H 能电离出 H <sup>+</sup> ,  受羟基影响不能被加成。	1.具有酸的通性 2.酯化反应时一般断羧基中的碳氧单键, 不能被 H <sub>2</sub> 加成 3.能与含—NH <sub>2</sub> 物质缩去水生成酰胺(肽键)

酯	$\text{(H)R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	酯基 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	$\text{HCOOCH}_3$ (Mr: 60) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (Mr: 88)	酯基中的碳氧单键易断裂	1.发生水解反应生成羧酸和醇 2.也可发生醇解反应生成新酯和新醇
硝酸酯	$\text{RONO}_2$	硝酸酯基 $-\text{ONO}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CHONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	不稳定	易爆炸
硝基化合物	$\text{R}-\text{NO}_2$	硝基 $-\text{NO}_2$		一硝基化合物较稳定	一般不易被氧化剂氧化, 但多硝基化合物易爆炸
氨基酸	$\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	氨基 $-\text{NH}_2$ 羧基 $-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ (Mr: 75)	$-\text{NH}_2$ 能以配位键结合 $\text{H}^+$ ; $-\text{COOH}$ 能部分电离出 $\text{H}^+$	两性化合物能形成肽键 
蛋白质	结构复杂 不可用通式表示	肽键 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$ 氨基 $-\text{NH}_2$ 羧基 $-\text{COOH}$	酶	多肽链间有四级结构	1.两性 2.水解 3.变性 4.颜色反应 (生物催化剂) 5.灼烧分解
糖	多数可用下列通式表示: $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$	羟基 $-\text{OH}$ 醛基 $-\text{CHO}$ 羰基 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	葡萄糖 $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$ 淀粉 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 纤维素 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$	多羟基醛或多羟基酮或它们的缩合物	1.氧化反应(还原性糖) 2.加氢还原 3.酯化反应 4.多糖水解 5.葡萄糖发酵分解生成乙醇
油脂	$\begin{array}{c} \text{RCOOCH}_2 \\   \\ \text{R}'\text{COOCH} \\   \\ \text{R}''\text{COOCH}_2 \end{array}$	酯基 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ 可能有碳碳双键	$\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOCH}_2 \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOCH} \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOCH}_2 \end{array}$	酯基中的碳氧单键易断裂 烃基中碳碳双键能加成	1.水解反应(皂化反应) 2.硬化反应

### 三. 有机物的溶解性

- (1) 难溶于水的有: 各类烃、卤代烃、硝基化合物、酯、绝大多数高聚物、高级的(指分子中碳原子数目较多的, 下同)醇、醛、羧酸等。
- (2) 易溶于水的有: 低级的[一般指  $\text{N}(\text{C}) \leq 4$ ]醇、(醚)、醛、(酮)、羧酸及盐、氨基酸及盐、单糖、二糖。(它们都能与水形成氢键)。
- (3) 具有特殊溶解性的:
  - ① 乙醇是一种很好的溶剂, 既能溶解许多无机物, 又能溶解许多有机物, 所以常用乙醇来溶解植物色素或其中的药用成分, 也常用乙醇作为反应的溶剂, 使参加反应的有机物和无机物均能溶解, 增大接触面积, 提高反应速率。例如, 在油脂的皂化反应中, 加入乙醇既能溶解  $\text{NaOH}$ , 又能溶解油脂, 让它们在均相(同一溶剂的溶液)中充分接触, 加快反应速率, 提高反应限度。
  - ② 苯酚: 室温下, 在水中的溶解度是  $9.3\text{g}$  (属可溶), 易溶于乙醇等有机溶剂, 当温度高于  $65^\circ\text{C}$  时, 能与水混溶, 冷却后分层, 上层为苯酚的水溶液, 下层为水的苯酚溶液, 振荡后形成乳浊液。苯酚易溶于碱溶液和纯碱溶液, 这是因为生成了易溶性的钠盐。
  - ③ 乙酸乙酯在饱和碳酸钠溶液中更加难溶, 同时饱和碳酸钠溶液还能通过反应吸收挥发出来的乙酸, 溶解吸收挥发出来的乙醇, 便于闻到乙酸乙酯的香味。
  - ④ 有的淀粉、蛋白质可溶于水形成胶体。蛋白质在浓轻金属盐(包括铵盐)溶液中溶解度减小, 会析出(即盐析, 皂化反应中也有此操作)。但在稀轻金属盐(包括铵盐)溶液中, 蛋白质的溶解度反而增大。

⑤ 线型和部分支链型高聚物可溶于某些有机溶剂，而体型则难溶于有机溶剂。

⑥ 氢氧化铜悬浊液可溶于多羟基化合物的溶液中，如甘油、葡萄糖溶液等，形成绛蓝色溶液。

#### 四、有机物的密度

(1) 小于水的密度，且与水（溶液）分层的有：各类烃、一氯代烃、酯（包括油脂）

(2) 大于水的密度，且与水（溶液）分层的有：多氯代烃、溴代烃（溴苯等）、碘代烃、硝基苯

#### 五、有机物的状态[常温常压(1个大气压、20℃左右)]

(1) 气态：

① 烃类：一般  $N(C) \leq 4$  的各类烃

**注意：**新戊烷  $[C(CH_3)_4]$  亦为气态

② 衍生物类：

一氯甲烷 ( $CH_3Cl$ , 沸点为  $-24.2^\circ C$ )

氟里昂 ( $CCl_2F_2$ , 沸点为  $-29.8^\circ C$ )

氯乙烯 ( $CH_2=CHCl$ , 沸点为  $-13.9^\circ C$ )

甲醛 ( $HCHO$ , 沸点为  $-21^\circ C$ )

氯乙烷 ( $CH_3CH_2Cl$ , 沸点为  $12.3^\circ C$ )

一溴甲烷 ( $CH_3Br$ , 沸点为  $3.6^\circ C$ )

四氟乙烯 ( $CF_2=CF_2$ , 沸点为  $-76.3^\circ C$ )

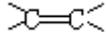
甲醚 ( $CH_3OCH_3$ , 沸点为  $-23^\circ C$ )

甲乙醚 ( $CH_3OC_2H_5$ , 沸点为  $10.8^\circ C$ )

环氧乙烷 ( $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$ , 沸点为  $13.5^\circ C$ )

(2) 液态：一般  $N(C)$  在 5~16 的烃及绝大多数低级衍生物。如，

己烷  $CH_3(CH_2)_4CH_3$



环己烷

甲醇  $CH_3OH$

甲酸  $HCOOH$

溴乙烷  $C_2H_5Br$

乙醛  $CH_3CHO$

溴苯  $C_6H_5Br$

硝基苯  $C_6H_5NO_2$

**★特殊：**不饱和程度高的高级脂肪酸甘油酯，如植物油等在常温下也为液态

(3) 固态：一般  $N(C)$  在 17 或 17 以上的链烃及高级衍生物。如，

石蜡

$C_{12}$  以上的烃

饱和程度高的高级脂肪酸甘油酯，如动物油脂在常温下为固态

**★特殊：**苯酚 ( $C_6H_5OH$ )、苯甲酸 ( $C_6H_5COOH$ )、氨基酸等在常温下亦为固态

#### 六、重要的反应

1. 能使溴水 ( $Br_2/H_2O$ ) 褪色的物质

(1) 有机物 ① 通过加成反应使之褪色：含有 、 $-C \equiv C-$  的不饱和化合物

② 通过取代反应使之褪色：酚类

**注意：**苯酚溶液遇浓溴水时，除褪色现象之外还产生白色沉淀。

③ 通过氧化反应使之褪色：含有  $-CHO$  (醛基) 的有机物 (有水参加反应)

**注意：**纯净的只含有  $-CHO$  (醛基) 的有机物不能使溴的四氯化碳溶液褪色

④ 通过萃取使之褪色：液态烷烃、环烷烃、苯及其同系物、饱和卤代烃、饱和酯

(2) 无机物

① 通过与碱发生歧化反应  $3Br_2 + 6OH^- \rightleftharpoons 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$  或  $Br_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Br^- + BrO^- + H_2O$

② 与还原性物质发生氧化还原反应，如  $H_2S$ 、 $S^{2-}$ 、 $SO_2$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $I^-$ 、 $Fe^{2+}$

2. 能使酸性高锰酸钾溶液  $KMnO_4/H^+$  褪色的物质

(1) 有机物：A. 含有  $-C \equiv C-$ 、 $-OH$  (较慢)、 $-CHO$  的物质

B. 与苯环相连的侧链碳碳上有氢原子的苯的同系物 (与苯不反应)

(2) 无机物：与还原性物质发生氧化还原反应，如  $H_2S$ 、 $S^{2-}$ 、 $SO_2$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $Fe^{2+}$

3. 与 Na 反应的有机物：含有  $-OH$ 、 $-COOH$  的有机物

与 NaOH 反应的有机物：常温下，易与含有 **酚羟基**、 $-COOH$  的有机物反应

加热时，能与卤代烃、酯反应 (取代反应)

与  $Na_2CO_3$  反应的有机物：含有 **酚羟基** 的有机物反应生成酚钠和  $NaHCO_3$ ；

含有一COOH 的有机物反应生成羧酸钠，并放出 CO<sub>2</sub> 气体；

含有一SO<sub>3</sub>H 的有机物反应生成磺酸钠并放出 CO<sub>2</sub> 气体。

与 NaHCO<sub>3</sub> 反应的有机物：含有一COOH、—SO<sub>3</sub>H 的有机物反应生成羧酸钠、磺酸钠并放出等物质的量的 CO<sub>2</sub> 气体。

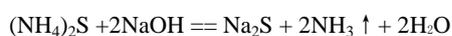
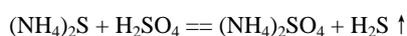
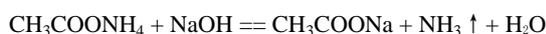
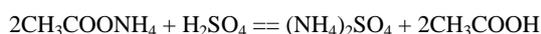
#### 4. 既能与强酸，又能与强碱反应的物质



(4) 弱酸的酸式盐，如 NaHCO<sub>3</sub>、NaHS 等等



(5) 弱酸弱碱盐，如 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 等等



(6) 氨基酸，如甘氨酸等



(7) 蛋白质 蛋白质分子中的肽链的链端或支链上仍有呈酸性的一COOH 和呈碱性的一NH<sub>2</sub>，故蛋白质仍能与碱和酸反应。

#### 5. 银镜反应的有机物

(1) 发生银镜反应的有机物：

含有一CHO 的物质：醛、甲酸、甲酸盐、甲酸酯、还原性糖（葡萄糖、麦芽糖等）

(2) 银氨溶液[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH]（多伦试剂）的配制：

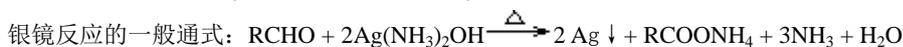
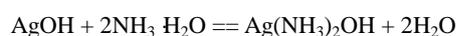
向一定量 2% 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中逐滴加入 2% 的稀氨水至刚刚产生的沉淀恰好完全溶解消失。

(3) 反应条件：碱性、水浴加热

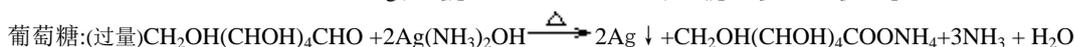
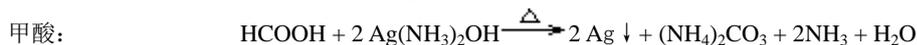
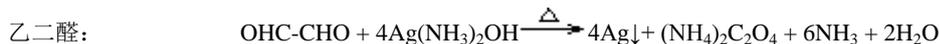
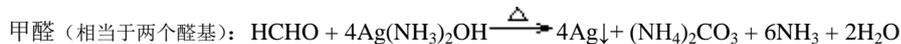
若在酸性条件下，则有 Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> + 3H<sup>+</sup> == Ag<sup>+</sup> + 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O 而被破坏。

(4) 实验现象：①反应液由澄清变成灰黑色浑浊；②试管内壁有银白色金属析出

(5) 有关反应方程式：AgNO<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O == AgOH↓ + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>



【记忆诀窍】： 1—水（盐）、2—银、3—氨



(6) 定量关系：



#### 6. 与新制 Cu(OH)<sub>2</sub> 悬浊液（斐林试剂）的反应

(1) 有机物：羧酸（中和）、甲酸（先中和，但 NaOH 仍过量，后氧化）、醛、还原性糖（葡萄糖、麦芽糖）、甘油等多羟基化合物。

(2) 斐林试剂的配制：向一定量 10% 的 NaOH 溶液中，滴加几滴 2% 的 CuSO<sub>4</sub> 溶液，得到蓝色絮状悬浊液（即斐林试剂）。

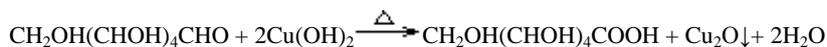
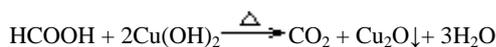
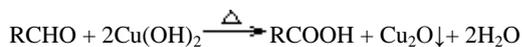
(3) 反应条件: **碱过量、加热煮沸**

(4) 实验现象:

① 若有机物只有官能团醛基 (—CHO), 则滴入新制的氢氧化铜悬浊液中, 常温时无变化, 加热煮沸后有 (砖) 红色沉淀生成;

② 若有机物为多羟基醛 (如葡萄糖), 则滴入新制的氢氧化铜悬浊液中, 常温时溶解变成绛蓝色溶液, 加热煮沸后有 (砖) 红色沉淀生成;

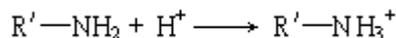
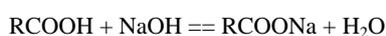
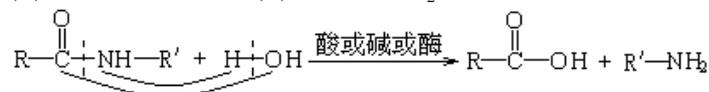
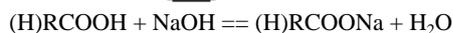
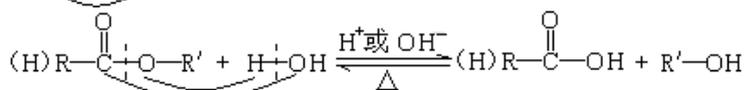
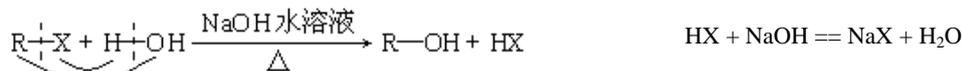
(5) 有关反应方程式:  $2\text{NaOH} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$



(6) 定量关系:  $-\text{COOH} \sim \frac{1}{2} \text{Cu}(\text{OH})_2 \sim \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$  (酸使不溶性的碱溶解)



7. 能发生水解反应的有机物是: 卤代烃、酯、糖类 (单糖除外)、肽类 (包括蛋白质)。



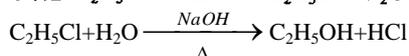
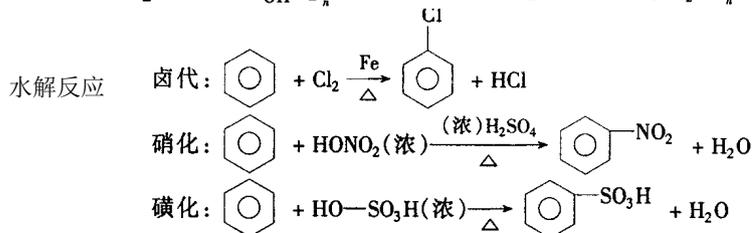
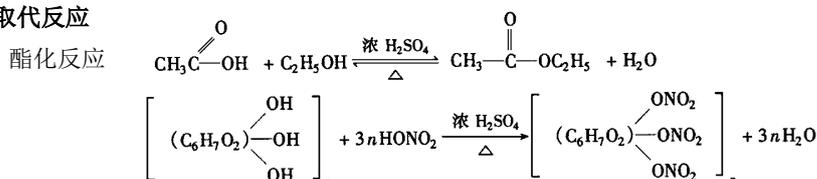
8. 能跟  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应的是: 酚类化合物。

9. 能跟  $\text{I}_2$  发生显色反应的是: 淀粉。

10. 能跟浓硝酸发生颜色反应的是: 含苯环的天然蛋白质。

## 七、重要的有机反应及类型

### 1. 取代反应

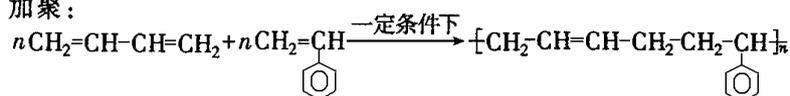


### 2. 加成反应

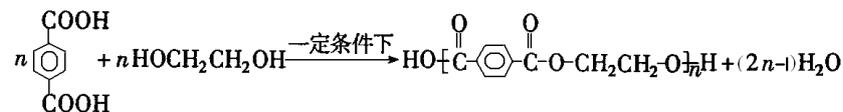


## 9. 聚合反应

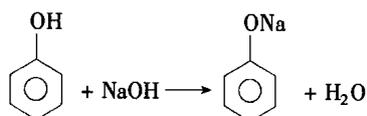
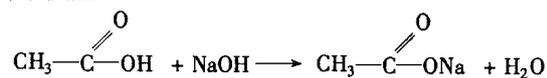
加聚：



缩聚：



## 10. 中和反应



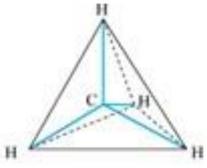
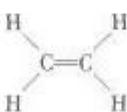
## 六、混合物的分离或提纯（除杂）

混合物 (括号内为杂质)	除杂试剂	分离 方法	化学方程式或离子方程式
乙烷(乙烯)	溴水、NaOH 溶液 (除去挥发出的 Br <sub>2</sub> 蒸气)	洗气	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> Br Br <sub>2</sub> + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H <sub>2</sub> O
乙烯(SO <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> )	NaOH 溶液	洗气	SO <sub>2</sub> + 2NaOH = Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + 2NaOH = Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
乙炔(H <sub>2</sub> S、PH <sub>3</sub> )	饱和 CuSO <sub>4</sub> 溶液	洗气	H <sub>2</sub> S + CuSO <sub>4</sub> = CuS↓ + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 11PH <sub>3</sub> + 24CuSO <sub>4</sub> + 12H <sub>2</sub> O = 8Cu <sub>3</sub> P↓ + 3H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 24H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
提取白酒中的酒精	—————	蒸馏	—————
从 95% 的酒精中提 取无水酒精	新制的生石灰	蒸馏	CaO + H <sub>2</sub> O = Ca(OH) <sub>2</sub>
从无水酒精中提取 绝对酒精	镁粉	蒸馏	Mg + 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> Mg + H <sub>2</sub> ↑ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> Mg + 2H <sub>2</sub> O → 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + Mg(OH) <sub>2</sub> ↓
提取碘水中的碘	汽油或苯或 四氯化碳	萃取 分液 蒸馏	—————
溴化钠溶液 (碘化钠)	溴的四氯化碳 溶液	洗涤 萃取 分液	Br <sub>2</sub> + 2I <sup>-</sup> = I <sub>2</sub> + 2Br <sup>-</sup>
苯 (苯酚)	NaOH 溶液或 饱和 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 溶液	洗涤 分液	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + NaOH → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa + H <sub>2</sub> O C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa + NaHCO <sub>3</sub>
乙醇 (乙酸)	NaOH、Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、 NaHCO <sub>3</sub> 溶液均可	洗涤 蒸馏	CH <sub>3</sub> COOH + NaOH → CH <sub>3</sub> COONa + H <sub>2</sub> O 2CH <sub>3</sub> COOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> → 2CH <sub>3</sub> COONa + CO <sub>2</sub> ↑ + H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COOH + NaHCO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> COONa + CO <sub>2</sub> ↑ + H <sub>2</sub> O
乙酸 (乙醇)	NaOH 溶液 稀 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	蒸发 蒸馏	CH <sub>3</sub> COOH + NaOH → CH <sub>3</sub> COONa + H <sub>2</sub> O 2CH <sub>3</sub> COONa + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2CH <sub>3</sub> COOH
溴乙烷(溴)	NaHSO <sub>3</sub> 溶液	洗涤 分液	Br <sub>2</sub> + NaHSO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O = 2HBr + NaHSO <sub>4</sub>
溴苯 (FeBr <sub>3</sub> 、Br <sub>2</sub> 、苯)	蒸馏水 NaOH 溶液	洗涤 分液 蒸馏	FeBr <sub>3</sub> 溶于水 Br <sub>2</sub> + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H <sub>2</sub> O
硝基苯 (苯、酸)	蒸馏水 NaOH 溶液	洗涤 分液	先用水洗去大部分酸，再用 NaOH 溶液洗去少量溶解在有机层的酸 H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O

		蒸馏	
提纯苯甲酸	蒸馏水	重结晶	常温下, 苯甲酸为固体, 溶解度受温度影响变化较大。
提纯蛋白质	蒸馏水	渗析	-----
	浓轻金属盐溶液	盐析	-----
高级脂肪酸钠溶液 (甘油)	食盐	盐析	-----

## 第二章 烃和卤代烃

### 1. 结构特点

	甲烷	乙烯	乙炔
结构简式	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH≡CH
结构特点	正四面体结构, C 原子居于正四面体的中心, 分子中的 5 个原子中没有任何 4 个原子处于同一平面内。其中任意三个原子在同一平面内, 任意两个原子在同一直线上。	平面型结构, 分子中的 6 个原子处于同一平面内, 键角都约为 120°	直线型结构, 分子中的 4 个原子处于同一直线上。同一直线上的原子当然也处于同一平面内。
空间构型			H-C≡C-H
物理性质	无色气体, 难溶于水	无色气体, 难溶于水	无色气体, 微溶于水

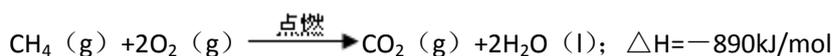
### 2、化学性质

#### (1) 甲烷

化学性质相当稳定, 跟强酸、强碱或强氧化剂 (如 KMnO<sub>4</sub>) 等一般不起反应。

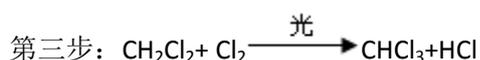
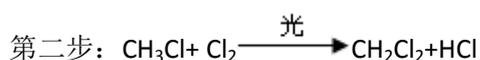
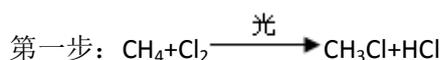
#### ①氧化反应

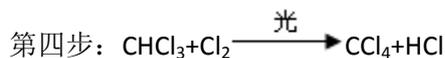
甲烷在空气中安静的燃烧, 火焰的颜色为淡蓝色。其燃烧热为 890kJ/mol, 则燃烧的热化学方程式为:



②取代反应: 有机物分子里的某些原子或原子团被其他原子或原子团所替代的反应。

甲烷与氯气的取代反应分四步进行:

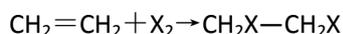




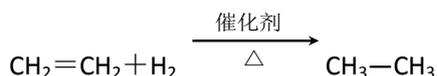
甲烷的四种氯代物均难溶于水，常温下，只有  $\text{CH}_3\text{Cl}$  是气态，其余均为液态， $\text{CHCl}_3$  俗称氯仿， $\text{CCl}_4$  又叫四氯化碳，是重要的有机溶剂，密度比水大。

## (2) 乙烯

①与卤素单质  $\text{X}_2$  加成



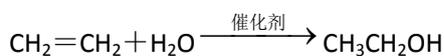
②与  $\text{H}_2$  加成



③与卤化氢加成



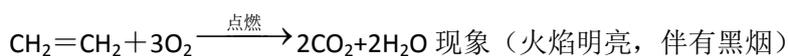
④与水加成



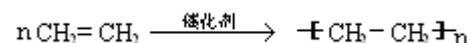
⑤氧化反应

①常温下被氧化，如将乙烯通入酸性高锰酸钾溶液，溶液的紫色褪去。

⑥易燃烧



⑦加聚反应



## 二、烷烃、烯烃和炔烃

### 1. 概念及通式

(1) 烷烃：分子中碳原子之间以单键结合成链状，碳原子剩余的价键全部跟氢原子结合的饱和烃，其通式为： $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n \geq 1$ )。

(2) 烯烃：分子里含有碳碳双键的不饱和链烃，分子通式为： $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $n \geq 2$ )。

(3) 炔烃：分子里含有碳碳三键的一类脂肪烃，分子通式为： $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  ( $n \geq 2$ )。

### 2. 物理性质

(1) 状态：常温下含有 1~4 个碳原子的烃为气态烃，随碳原子数的增多，逐渐过渡到液态、固态。

(2) 沸点：①随着碳原子数的增多，沸点逐渐升高。

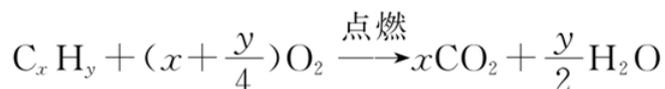
②同分异构体之间，支链越多，沸点越低。

(3) 相对密度：随着碳原子数的增多，相对密度逐渐增大，密度均比水的小。

(4) 在水中的溶解性：均难溶于水。

### 3. 化学性质

(1) 均易燃烧，燃烧的化学反应通式为：



(2) 烷烃难被酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液等氧化剂氧化，在光照条件下易和卤素单质发生取代反应。

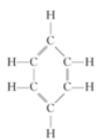
(3) 烯烃和炔烃易被酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液等氧化剂氧化，易发生加成反应和加聚反应。

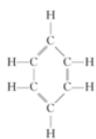
### 三、苯及其同系物

#### 1. 苯的物理性质

颜色	状态	气味	密度	水溶性	熔沸点	毒性
无色	液体	特殊气味	比水小	不溶于水	低	有毒

#### 2. 苯的结构

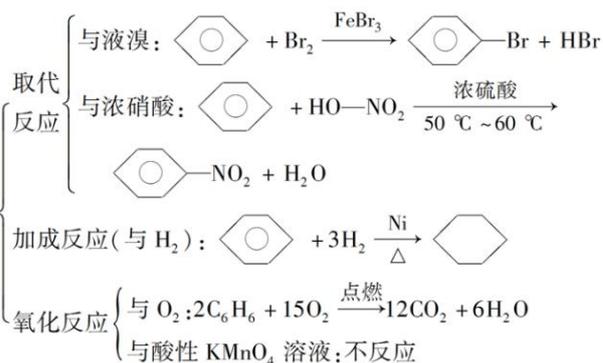


(1) 分子式:  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 结构式: , 结构简式:  或 .

(2) 成键特点: 6 个碳原子之间的键完全相同, 是介于碳碳单键和碳碳双键之间的特殊的键。

(3) 空间构形: 平面正六边形, 分子里 12 个原子共平面。

3. 苯的化学性质: 可归结为易取代、难加成、易燃烧, 与其他氧化剂一般不能发生反应。



#### 4. 苯的同系物

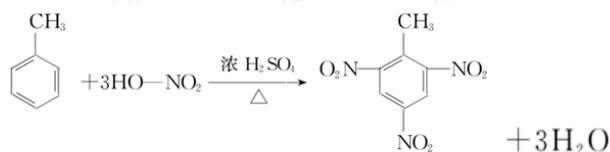
(1) 概念: 苯环上的氢原子被烷基取代的产物。通式为:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  ( $n \geq 6$ )。

(2) 化学性质 (以甲苯为例)

① 氧化反应: 甲苯能使酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色, 说明苯环对烷基的影响使其取代基易被氧化。

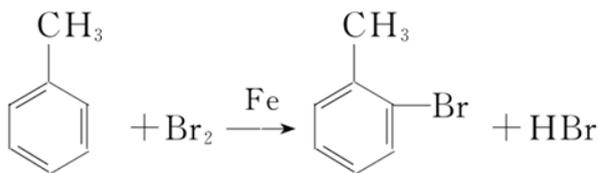
② 取代反应

##### a. 苯的同系物的硝化反应

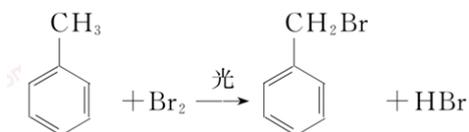


##### b. 苯的同系物可发生溴代反应

有铁作催化剂时:



光照时:



## 5. 苯的同系物、芳香烃、芳香族化合物的比较

(1) 异同点

①相同点:

- a. 都含有碳、氢元素;
- b. 都含有苯环。

②不同点:

- a. 苯的同系物、芳香烃只含有碳、氢元素，芳香族化合物还可能含有 O、N 等其他元素。
- b. 苯的同系物含一个苯环，通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ；芳香烃含有一个或多个苯环；芳香族化合物含有一个或多个苯环，苯环上可能含有其他取代基。

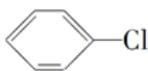
(2) 相互关系



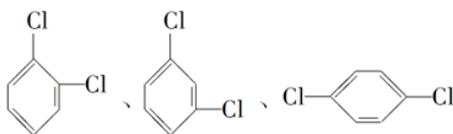
## 6. 含苯环的化合物同分异构体的书写

(1) 苯的氯代物

①苯的一氯代物只有 1 种:



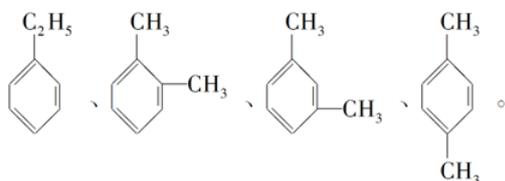
②苯的二氯代物有 3 种:



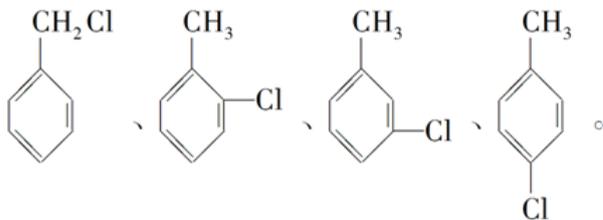
(2) 苯的同系物及其氯代物

①甲苯 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) 不存在同分异构体。[来源:Zxxk.Com]

②分子式为  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  的芳香烃同分异构体有 4 种:



③甲苯的一氯代物的同分异构体有 4 种



来源	条件	产品
石油	常压分馏	石油气、汽油、煤油、柴油等
	减压分馏	润滑油、石蜡等
	催化裂化、裂解	轻质油、气态烯烃
	催化重整	芳香烃
天然气		甲烷
煤	煤焦油的分馏	芳香烃
	直接或间接液化	燃料油、多种化工原料

## 五、卤代烃

1. 卤代烃的结构特点：卤素原子是卤代烃的官能团。C—X 之间的共用电子对偏向 X，形成一个极性较强的共价键，分子中 C—X 键易断裂。

2. 卤代烃的物理性质

(1) 溶解性：不溶于水，易溶于大多数有机溶剂。

(2) 状态、密度：CH<sub>3</sub>Cl 常温下呈气态，C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub> 常温下呈液态且密度 > (填“>”或“<”)

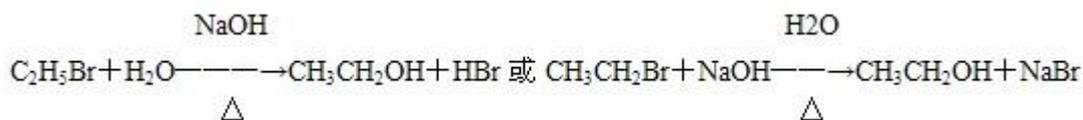
1 g/cm<sup>3</sup>。

3. 卤代烃的化学性质 (以 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br 为例)

(1) 取代反应

①条件：强碱的水溶液，加热

②化学方程式为：



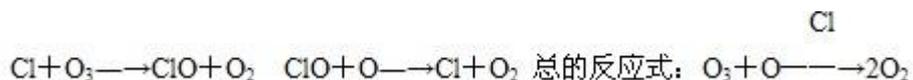
4. 卤代烃对环境的污染

(1) 氟氯烃在平流层中会破坏臭氧层，是造成臭氧空洞的罪魁祸首。

(2) 氟氯烃破坏臭氧层的原理

①氟氯烃在平流层中受紫外线照射产生氯原子

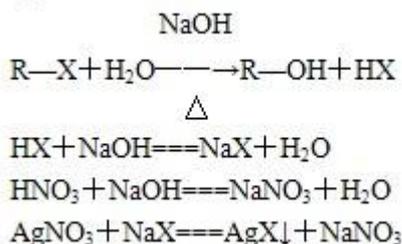
②氯原子可引发损耗臭氧的循环反应：



③实际上氯原子起了催化作用

## 2. 检验卤代烃分子中卤素的方法 (X 表示卤素原子)

### (1) 实验原理



(2) 实验步骤: ①取少量卤代烃; ②加入 NaOH 溶液; ③加热煮沸; ④冷却; ⑤加入稀硝酸酸化; ⑥加入硝酸银溶液; ⑦根据沉淀 (AgX) 的颜色 (白色、浅黄色、黄色) 可确定卤族元素 (氯、溴、碘)。

(3) 实验说明: ①加热煮沸是为了加快水解反应的速率, 因为不同的卤代烃水解的难易程度不同。

②加入稀 HNO<sub>3</sub> 酸化的目的: 中和过量的 NaOH, 防止 NaOH 与 AgNO<sub>3</sub> 反应生成的棕黑色 Ag<sub>2</sub>O 沉淀干扰对实验现象的观察; 检验生成的沉淀是否溶于稀硝酸。

(4) 量的关系: 据 R-X ~ NaX ~ AgX, 1 mol 一卤代烃可得到 1 mol 卤化银 (除 F 外) 沉淀, 常利用此量的关系来定量测定卤代烃。

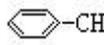
## 第三章 烃的含氧衍生物

### 一、烃的衍生物性质对比

#### 1. 脂肪醇、芳香醇、酚的比较

类别	脂肪醇	芳香醇	酚
实例	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH
官能团	-OH	-OH	-OH
结构特点	-OH 与链烃基相连	-OH 与芳烃侧链相连	-OH 与苯环直接相连
主要化性	(1) 与钠反应 (2) 取代反应 (3) 脱水反应 (4) 氧化反应 (5) 酯化反应		(1) 弱酸性 (2) 取代反应 (3) 显色反应
特性	红热铜丝插入醇中有刺激性气味 (生成醛或铜)		与 FeCl <sub>3</sub> 溶液显紫色

#### 2. 苯、甲苯、苯酚的分子结构及典型性质比较

类别	苯	甲苯	苯酚	
结构简式				
氧化反应	不被 KMnO <sub>4</sub> 溶液氧化	可被 KMnO <sub>4</sub> 溶液氧化	常温下在空气中被氧化呈红色	
溴代反应	溴状态	液溴	溴水	
	条件	催化剂	无催化剂	
	产物	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	邻、间、对三种溴苯	三溴苯酚
	结论	苯酚与溴的取代反应比苯、甲苯易进行		
	原因	酚羟基对苯环的影响使苯环上的氢原子变得活泼、易被取代		

### 3. 醛、羧酸、酯（油脂）的综合比较

通式	醛 R—CHO	羧酸 R—COOH	酯 R—COOR'	油脂 $\begin{array}{c} R_1COOCH_2 \\ R_2COO-CH \\ R_3COOCH_2 \end{array}$
化学性质	①加氢 ②银镜反应 ③催化氧化成酸	①酸性 ②酯化反应 ③脱羧反应	酸性条件 水解 碱性条件	水解 氢化（硬化、还原）
代表物	甲醛、乙醛	甲酸 硬脂酸 乙酸 软脂酸 丙烯酸 油酸	硝酸乙酯 乙酸乙酯	硬脂酸甘油酯 油酸甘油酯

### 4. 烃的羟基衍生物性质比较

物质	结构简式	羟基中氢原子活泼性	酸性	与钠反应	与 NaOH 的反应	与 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 的反应
乙醇	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	增 ↓ 强	中性	能	不能	不能
苯酚	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH		比 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 弱	能	能	能
乙酸	CH <sub>3</sub> COOH		强于 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	能	能	能

### 5. 烃的羰基衍生物性质比较

物质	结构简式	羰基稳定性	与 H <sub>2</sub> 加成	其它性质
乙醛	CH <sub>3</sub> CHO	不稳定	容易	醛基中 C-H 键易被氧化（成酸）
乙酸	CH <sub>3</sub> COOH	稳定	不易	羧基中 C-O 键易断裂（酯化）
乙酸乙酯	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	稳定	不易	酯键中 C-O 键易断裂（水解）

### 6. 酯化反应与中和反应的比较

	酯化反应	中和反应
反应的过程	酸脱-OH 醇去-H 结合生成水	酸中 H <sup>+</sup> 与碱中 OH <sup>-</sup> 结合生成水
反应的实质	分子间反应	离子反应
反应的速率	缓慢	迅速
反应的程序	可逆反应	可进行彻底的反应
是否需要催化剂	需浓硫酸催化	不需要催化剂

### 7. 烃的衍生物的比较

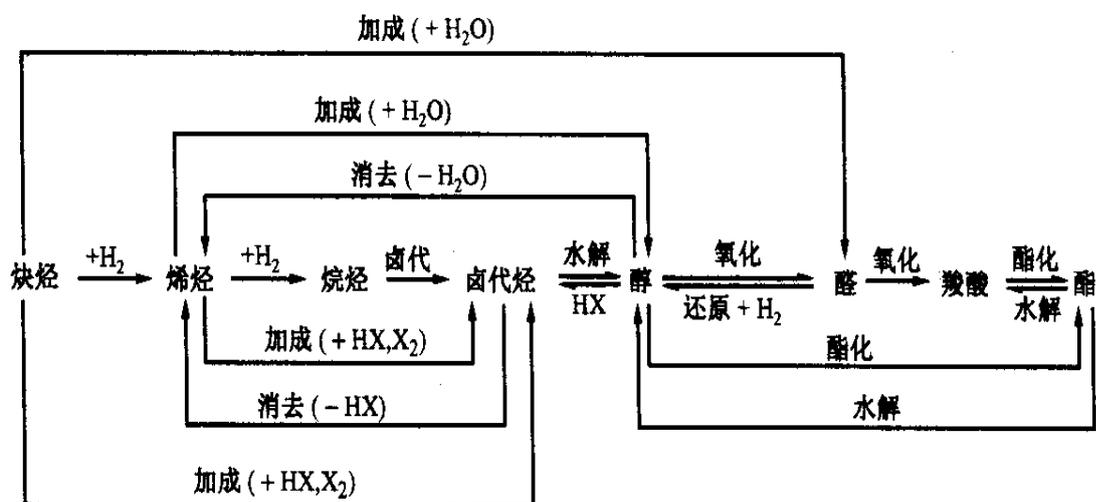
类别	官能团	分子结构特点	分类	主要化学性质
卤代烃	卤原子 (-X)	碳-卤键(C-X)有极性,易断裂	①氟烃、氯烃、溴烃; ②一卤烃和多卤烃; ③饱和卤烃、不饱和卤烃和芳香卤烃	①取代反应(水解反应): $R-X + H_2O \xrightarrow{NaOH} R-OH + HX$ ②消去反应: $R-CH_2-CH_2X + NaOH \xrightarrow[\Delta]{醇} RCH=CH_2 + NaX + H_2O$
醇	均为羟基 (-OH)	-OH 在非苯环碳原子上	①脂肪醇(包括饱和醇、不饱和醇);②脂环醇(如环己醇)③芳香醇(如苯甲醇),④一元醇与多元醇(如乙二醇、丙三醇)	①取代反应: a. 与 Na 等活泼金属反应; b. 与 HX 反应, c. 分子间脱水; d. 酯化反应 ②氧化反应: $2R-CH_2OH + O_2 \xrightarrow[\Delta]{催化剂} 2R-CHO + 2H_2O$ ③消去反应: $CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^\circ C]{浓硫酸} CH_2=CH_2 \uparrow + H_2O$
酚		-OH 直接连在苯环碳原子上. 酚类中均含苯的结构	一元酚、二元酚、三元酚等	①易被空气氧化而变质; ②具有弱酸性 ③取代反应 ④显色反应

醛	醛基 (-CHO)	分子中含有醛基的有机物	①脂肪醛(饱和醛和不饱和醛);②芳香醛;③一元醛与多元醛	①加成反应(与 H <sub>2</sub> 加成又叫做还原反应): $R-CHO + H_2 \xrightarrow[\Delta]{Ni} R-CH_2OH$ ②氧化反应: a. 银镜反应; b. 红色沉淀反应; c. 在一定条件下, 被空气氧化
羧酸	羧基 (-COOH)	分子中含有羧基的有机物	①脂肪酸与芳香酸; ②一元酸与多元酸; ③饱和羧酸与不饱和羧酸;④低级脂肪酸与高级脂肪酸	①具有酸的通性;②酯化反应
羧酸酯	酯基 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{(-C-O-} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{(R-C-O-R')} \end{matrix}$ (R 为烃基或 H 原子, R' 只能为烃基)	①饱和一元酯: $C_nH_{2n+2}COOC_mH_{2m+1}$ ②高级脂肪酸甘油酯 ③聚酯④环酯	水解反应: $RCOOR' + H_2O \xrightarrow[\text{水浴加热}]{稀H_2SO_4} RCOOH + R'OH$ $RCOOR' + NaOH \xrightarrow[\text{水浴加热}]{} RCOONa + R'OH$ (酯在碱性条件下水解较完全)

## 二、有机反应的主要类型

反应类型	定义	举例(反应的化学方程式)
消去反应	有机物在一定条件下, 从一个分子中脱去一个小分子(如 H <sub>2</sub> O、HBr 等)而生成不饱和(含双键或叁键)化合物的反应	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2=\text{H}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
苯酚的显色反应	苯酚与含 Fe <sup>3+</sup> 的溶液作用, 使溶液呈现紫色的反应	
还原反应	有机物分子得到氢原子或失去氧原子的反应	$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}} \text{CH}_2=\text{H}_2$ $\text{CH}_2=\text{H}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_3$ $\text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
氧化反应	燃烧或被空气中的 O <sub>2</sub> 氧化	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Cu}} 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$
	银镜反应	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2\text{Ag} \downarrow + 3\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
	红色沉淀反应	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
取代反应	卤代烃的水解反应	$\text{R}-\text{CH}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{RCH}_2\text{OH} + \text{HX}$
	酯化反应	$\text{RCOOH} + \text{R}'\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{RCOOCH}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$
	酯的水解反应	$\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{稀硫酸}} \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$ $\text{RCOOR}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{R}'\text{OH}$

### 三、烃及其重要衍生物之间的相互转化关系



## 第四章 生命中的基础有机化学物质

### 一、糖类

1.糖类的结构：分子中含有多个羟基、醛基的多羟基醛，以及水解后能生成多羟基醛的由 C、H、O 组成的有机物。糖类根据其能否水解以及水解产物的多少，可分为单糖、二糖和多糖等。

2.糖类的组成：糖类的通式为  $C_n(H_2O)_m$ ，对此通式，要注意掌握以下两点：①该通式只能说明糖类是由 C、H、O 三种元素组成的，并不能反映糖类的结构；②少数属于糖类的物质不一定符合此通式，如鼠李糖的分子式为  $C_6H_{12}O_5$ ；反之，符合这一通式的有机物不一定属于糖类，如甲醛  $CH_2O$ 、乙酸  $C_2H_4O_2$  等。

#### 3.单糖——葡萄糖

(1)自然界中的存在：葡萄和其他带甜味的水果中，以及蜂蜜和人的血液里。

(2)结构：分子式为  $C_6H_{12}O_6$ （与甲醛、乙酸、乙酸乙酯等的最简式相同，均为  $CH_2O$ ），其结构简式为： $CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$ ，是一种多羟基醛。

(3)化学性质：兼有醇和醛的化学性质。

①能发生银镜反应。

②与新制的  $Cu(OH)_2$  碱性悬浊液共热生成红色沉淀。

③能被  $H_2$  还原

④酯化反应：

(4)用途：①是一种重要的营养物质，它在人体组织中进行氧化反应，放出热量，以供维持人体生命活动所需要的能量；②用于制镜业、糖果制造业；③用于医药工业。体弱多病和血糖过低的患者可通过静脉注射葡萄糖溶液的方式来迅速补充营养。

#### 4.二糖——蔗糖和麦芽糖

	蔗糖( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )	麦芽糖( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )
分子结构特征	分子中不含 $-CHO$	分子中含有 $-CHO$
物理性质	无色晶体，溶于水，比葡萄糖甜	白色晶体，易溶于水，不如蔗糖甜
化学性质	①没有还原性，不能发生银镜反应，也不能与新制的 $Cu(OH)_2$ 悬浊液反应 ②能水解	①有还原性，能发生银镜反应，能与新制的 $Cu(OH)_2$ 悬浊液反应 ②能水解
存在或制法	存在于甘蔗、甜菜中	淀粉在淀粉酶作用下水解得到
相互联系	①都属于二糖，分子式都是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，互为同分异构体 ②蔗糖为非还原糖，而麦芽糖为还原糖 ③水解产物都能发生银镜反应，都能还原新制的 $Cu(OH)_2$ 悬浊液	

#### 5.食品添加剂

	功 能	品 种
食用色素	调节食品色泽, 改善食品外观	胡萝卜素(橙红色)、番茄红素(红色)、胭脂红酸(红色)、苋菜红(紫红色)、靛蓝(蓝色)、姜黄色素(黄色)、叶绿素(绿色)、柠檬黄(黄色)
食用香料	赋予食品香味, 引人愉悦	花椒、茴香、桂皮、丁香油、柠檬油、水果香精
甜味剂	赋予食品甜味, 改善口感	糖精(其甜味是蔗糖的 300 倍~500 倍)、木糖醇(可供糖尿病患者食用)
鲜味剂	使食品呈现鲜味, 引起食欲	味精(谷氨酸钠)
防腐剂	阻抑细菌繁殖, 防止食物腐败	苯甲酸及其钠盐、山梨酸及其盐、丙酸钙
抗氧化剂	抗氧化, 阻止空气中的氧气使食物氧化变质	抗坏血酸(维生素 C)、维生素 E、丁基羟基茴香醚
营养强化剂	补充食物中缺乏的营养物质或微量元素	食盐加碘, 粮食制品中加赖氨酸, 食品中加维生素或硒、锗等微量元素

## 6. 多糖——淀粉和纤维素

(1) 多糖: 由许多个单糖分子按照一定的方式, 通过分子间脱水缩聚而成的高分子化合物。淀粉和纤维素是最重要的多糖。

(2) 高分子化合物: 即相对分子质量很大的化合物。从结构上来说, 高分子化合物通过加聚或缩聚而成。通过人工合成的高分子化合物属于合成高分子化合物, 而淀粉、纤维素等则属于天然高分子化合物。

### (3) 淀粉和纤维素的比较

	淀粉 $[(C_6H_{10}O_5)_n]$	纤维素 $[(C_6H_{10}O_5)_n]$
结构特征	由葡萄糖单元构成的天然高分子化合物, n 值小于纤维素	由葡萄糖单元构成的天然高分子化合物, 每个葡萄糖单元中含三个 -OH
物理性质	白色粉末, 不溶于冷水, 在热水中部分溶解	白色、无味的固体, 不溶于水和有机溶剂
化学性质	①无还原性, 为非还原糖 ②水解的最终产物为葡萄糖 ③遇淀粉变蓝色	①无还原性, 为非还原糖 ②能水解, 但比淀粉难 ③能发生酯化反应: 与 $HNO_3$ 、乙酸反应分别生成硝酸酯、乙酸酯
存 在	植物种子、块根、谷类中	棉花、木材中
用 途	制造葡萄糖和酒精	造纸, 制造硝酸纤维(火棉、胶棉)、醋酸纤维、人造丝、人造棉、炸药等
注意点	淀粉、纤维素的分子式都是 $C_6H_{10}O_5)_n$ , 但两者的 n 值不同, 所以不是同分异构体	

### (4) 判断淀粉水解程度的实验方法

实验内容		结论
加入碘水	银镜反应实验	
变蓝色	无银镜生成	尚未水解
变蓝色	有银镜生成	部分水解
不变蓝色	有银镜生成	已完全水解

说明 在用稀  $H_2SO_4$  作催化剂使蔗糖、淀粉或纤维素水解而进行银镜反应实验前，必须加入适量的  $NaOH$  溶液中和稀  $H_2SO_4$ ，使溶液呈碱性，才能再加入银氨溶液并水浴加热。

## 二、油脂

1. 油脂的组成和结构：油脂属于酯类，是脂肪和油的统称。油脂是由多种高级脂肪酸（如硬脂酸、软脂酸等）与甘油生成的甘油酯。它的结构式表示如下：

在结构式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  代表饱和烃基或不饱和烃基。若  $R_1=R_2=R_3$ ，叫单甘油酯；若  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  不相同，则称为混甘油酯。天然油脂大多数是混甘油酯。

### 2. 油脂的物理性质：

①状态：由不饱和的油酸形成的甘油酯（油酸甘油酯）熔点较低，常温下呈液态，称为油；而由饱和的软脂酸或硬脂酸生成的甘油酯（软脂酸甘油酯、硬脂酸甘油酯）熔点较高，常温下呈固态，称为脂肪。油脂是油和脂肪的混合物。

②溶解性：不溶于水，易溶于有机溶剂（工业上根据这一性质，常用有机溶剂来提取植物种子中的油）。

### （3）油脂的化学性质：

①油脂的氢化（又叫做油脂的硬化）。油酸甘油酯分子中含  $C=C$  键，具有烯烃的性质。例如，油脂与  $H_2$  发生加成反应，生成脂肪：

油酸甘油酯（油） 硬脂酸甘油酯（脂肪）

### 油脂和酯的比较

类别	酯	油脂
结构特点	由无机含氧酸或有机酸与醇反应生成的一类有机物 $RCOOR_1$	由高级脂肪酸与甘油反应生成的 $\begin{array}{c} R_1COOCH_2 \\   \\ R_2COOCH \\   \\ R_3COOCH_2 \end{array}$ 甘油酯，如：
联系	油脂是一类特殊的酯	

### 油脂和矿物油的比较

物质	油脂		矿物油
	脂肪	油	
组成	多种高级脂肪酸的甘油酯		多种烃(石油及其分馏产品)
	含饱和烃基多	含不饱和烃基多	
性质	固态或半固态	液态	具有烃的性质，不能水解
	具有酯的性质，能水解并兼有烯烃的性质		
鉴别	加含酚酞的 $NaOH$ 溶液，加热，红色变浅		加含酚酞的 $NaOH$ 溶液加热，无变化

说明 工业上常利用油脂的氢化反应把多种植物油转变成硬化油（人造脂肪）。硬化油性质稳定，不易变质，便于运输，可用作制造肥皂、脂肪酸、甘油、人造奶油等的原料。

②油脂的水解。油脂属于酯类的一种，具有酯的通性。

a.在无机酸做催化剂的条件下，油脂能水解生成甘油和高级脂肪酸（工业制取高级脂肪酸和甘油的原理）。

b.皂化反应。在碱性条件下，油脂水解彻底，发生皂化反应，生成甘油和高级脂肪酸盐（肥皂的有效成分）。

### 3.肥皂和合成洗涤剂

（1）肥皂的生产流程：动物脂肪或植物油+NaOH 溶液

高级脂肪酸盐、甘油和水、盐析（上层：高级脂肪酸钠；下层：甘油、水的混合液）

高级脂肪酸钠。

（2）肥皂与合成洗涤剂的比较。

物 质	肥 皂	合成洗涤剂
主要成分	高级脂肪酸钠	烷基苯磺酸钠或烷基磺酸钠
结 构	分子中含有能溶于水的亲水基和不溶于水、但亲油的憎水基	分子中有能溶于水的亲水基和不溶于水的憎水基
生产所需的主要原料	油脂	石油产品
去污原理	在洗涤过程中，污垢中的油脂跟肥皂接触后，高级脂肪酸钠分子的烃基就插入油污内，而易溶于水的羧基部分则在油污外面，插入水中，这样油污被包围起来。再经摩擦、振动，有的分子便分散成小的油污，最后脱离被洗的纤维织品而分散到水中形成乳浊液，从而达到洗涤的目的	同肥皂去油原理相似
性能比较	①肥皂不适合在硬水中使用，而合成洗涤剂的使用不受水质限制 ②合成洗涤剂去污能力更强，并且适合洗衣机使用 ③合成洗涤剂的原料价廉易得 ④合成洗涤剂的大量使用会造成水体污染，水质变坏	

### 三、蛋白质

1.存在：蛋白质广泛存在于生物体内，是组成细胞的基础物质。动物的肌肉、皮肤、发、毛、蹄、角等的主要成分都是蛋白质。植物的种子、茎中含有丰富的蛋白质。酶、激素、细菌、抵抗疾病的抗体等，都含有蛋白质。

2.组成元素：C、H、O、N、S 等。蛋白质是由不同的氨基酸通过发生缩聚反应而成的天然高分子化合物。

### 3. 蛋白质的性质

性质	内 容
①溶解性	有些蛋白质能溶于水，如鸡蛋白；有些蛋白质难溶于水，如丝、毛等。
②水解	在酸、碱或酶的作用下，最终水解生成多种 $\alpha$ -氨基酸。
③盐析	浓的无机轻金属盐溶液可以降低蛋白质的溶解度，使蛋白质凝聚而从溶液中析出，这种作用叫做盐析。
④变性	热、紫外线、X射线、强酸、强碱、重金属盐、某些有机物如甲醛、酒精、等都能使蛋白质变性，产生凝聚现象。
⑤颜色反应	一般地，蛋白质和浓硝酸作用显黄色。因此颜色反应通常可用于鉴别蛋白质。
⑥灼烧	蛋白质灼烧时有烧焦羽毛的气味，可用于蛋白质的鉴别。

说明：a.蛋白质的盐析是物理变化。b.蛋白质发生盐析后，性质不改变，析出的蛋白质加水后又可重新溶解。因此，盐析是可逆的。c.利用蛋白质的盐析，可分离、提纯蛋白质。

③变性。在热、酸、碱、重金属盐、紫外线、有机溶剂的作用下，蛋白质的性质发生改变而凝结。

说明：蛋白质的变性是化学变化。蛋白质变性后，不仅丧失了原有的可溶性，同时也失去了生理活性。因此，蛋白质的变性是不可逆的，经变性析出的蛋白质，加水后不能再重新溶解。

④颜色反应。含苯环的蛋白质与浓  $\text{HNO}_3$  作用后，呈黄色。⑤灼烧蛋白质时，有烧焦羽毛的味。利用此性质，可用来鉴别蛋白质与纤维素（纤维素燃烧后，产生的是无味的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ）。

#### 4. 酶催化作用的特点

(1) 条件温和，不需加热。在接近体温和接近中性的条件下，酶就可以起作用。在  $30^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$  之间酶的活性最强，超过适宜的温度时，酶将失去活性。

(2) 具有高度的专一性。如蛋白酶只能催化蛋白质的水解反应；淀粉酶只对淀粉起催化作用；等等。

(3) 具有高效催化作用。酶催化的化学反应速率，比普通催化剂高  $10^7\sim 10^{13}$  倍。

## 第五章 进入合成有机高分子化合物的时代

### 一、合成高分子化合物的基本方法

#### 1. 合成高分子化合物的基本反应类型

##### 1.1 加成聚合反应（简称加聚反应）

###### (1) 特点

①单体分子含不饱和键（双键或三键）；②单体和生成的聚合物组成相同；

③反应只生成聚合物。

###### (2) 加聚物结构简式的书写

将链节写在方括号内，聚合度  $n$  在方括号的右下角。由于加聚物的端基不确定，通常用“—”表示。

###### (3) 加聚反应方程式的书写

①均聚反应：发生加聚反应的单体只有一种。②共聚反应：发生加聚反应的单体有两种或多种。

## 1.2 缩合聚合反应（简称缩聚反应）

### （1）特点

- ①缩聚反应的单体至少含有两个官能团；②单体和聚合物的组成不同；
- ③反应除了生成聚合物外，还生成小分子；④含有两个官能团的单体缩聚后生成的聚合物呈线型结构。

### （2）缩合聚合物（简称缩聚物）结构简式的书写

要在方括号外侧写出链节余下的端基原子或原子团。

### （3）缩聚反应方程式的书写

单体的物质的量与缩聚物结构式的下角标要一致；要注意小分子的物质的量：一般由一种单体进行缩聚反应，生成小分子的物质的量为 $(n-1)$ ；由两种单体进行缩聚反应，生成小分子的物质的量为 $(2n-1)$ 。

- ①以某分子中碳氧双键中的氧原子与另一个基团中的活泼氢原子结合成水而进行的缩聚反应。
- ②以醇羟基中的氢原子和酸分子中的羟基结合成水的方式而进行的缩聚反应。
- ③以羧基中的羟基与氨基中的氢原子结合成 $H_2O$ 的方式而进行的缩聚反应。

## 1.3 加聚反应与缩聚反应的比较

	加聚反应		缩聚反应
不同点	反应物	单体必须是不饱和的	单体不一定是饱和的，但必须要含有某些官能团
	生成物	生成物只有高分子化合物	生成物除高分子化合物外，还有水、卤化氢、氨等小分子化合物
	聚合物	分子组成与单体相同	分子组成与单体不完全相同
相同点	反应物可以是同一种单体，也可以是不同种单体，生成物是高分子化合物		

## 2. 高分子化合物单体的确定

### 2.1 加聚产物、缩聚产物的判断

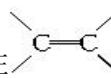
判断有机高分子化合物单体时，首先判断是加聚产物还是缩聚产物。判断方法是：

- （1）若链节结构中，主链上全部是碳原子形成的碳链，则一般为加聚产物；
- （2）若链节结构中，主链上除碳原子外还含有其他原子（如 N、O 等），则一般为缩聚产物。

### 2.2 加聚产物单体的判断方法

（1）凡链节的主链中只有两个碳原子（无其它原子）的聚合物，其合成单体必为一种，将两个半键闭合即可。

（2）凡链节的主链中有四个碳原子（无其它原子），且链节无双键的聚合物，其单体必为两种，在正中央划线断开，然后两个半键闭合即可。

（3）凡链节的主链中只有碳原子，并存在结构的聚合物，其规律是“有双键，四个碳；无双键，两个碳”划线断开，然后将半键闭合即单双键互换。

### 2.3 缩聚产物单体的判断方法

- （1）若链节中含有酚羟基的结构，单体一般为酚和醛。
- （2）若链节中含有以下结构。

(3) 若链节中间含有  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$  部分，则单体为酸和醇，将  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—}$  中  $\text{C—O}$  单键断开，左边加羟基，右边加氢即可。

(4) 若链节中间含有  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH—}$  部分，则单体一般为氨基酸，将  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH—}$  中  $\text{C—N}$  单键断开，左边加羟基，右边加氢。

## 二、应用广泛的高分子材料

### 1. 高分子化合物的分类

- (1) 按来源分  $\left\{ \begin{array}{l} \text{天然高分子, 如: 淀粉、纤维素、蛋白质等} \\ \text{合成高分子, 如: 聚乙烯、有机玻璃等} \end{array} \right.$
- (2) 按结构分  $\left\{ \begin{array}{l} \text{线型高分子} \\ \text{体型高分子} \end{array} \right.$       (3) 按性质分  $\left\{ \begin{array}{l} \text{热塑性高分子} \\ \text{热固性高分子} \end{array} \right.$
- (4) 按用途分  $\left\{ \begin{array}{l} \text{塑料} \\ \text{合成纤维} \\ \text{合成橡胶} \\ \text{涂料} \\ \text{黏合剂} \\ \text{.....} \end{array} \right.$

### 2. 高分子化学反应的特点

#### (1) 与结构的关系

结构决定性质，高分子的化学反应主要取决于结构特点、官能团与基团之间的影响。如碳碳双键易氧化和加成，酯基易水解、醇解，羧基易发生酯化、取代等反应。

#### (2) 常见的有机高分子化学反应

①降解 ②橡胶硫化 ③催化裂化

### 3. 高分子化合物的结构与性质

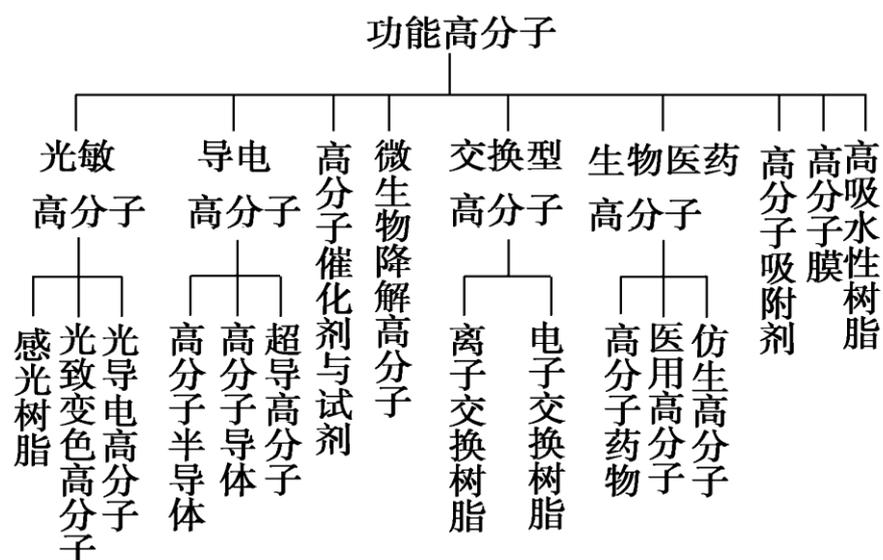
	线型高分子	体型(网状)高分子
结构	分子中的原子以共价键相互连结, 构成一条很长的卷曲状态的“链”	分子链与分子链之间还有许多共价键交联起来, 形成三维空间的网状结构
溶解性	能缓慢溶解于适当溶剂	很难溶解, 但往往有一定程度的胀大
性能	具有热塑性, 无固定熔点	具有热固性, 受热不熔化
特性	强度大、可拉丝、吹薄膜、绝缘性好	强度大、绝缘性好, 有可塑性
常见物质	聚乙烯、聚氯乙烯、天然橡胶	酚醛树脂、硫化橡胶

## 三、功能高分子材料

### 1. 新型有机高分子材料与传统的三大合成材料的区别与联系

新型有机高分子材料与传统的三大合成材料在本质上并没有区别，它们只是相对而言。从组成元素看，都是由 C、H、O、N、S 等元素构成；从合成反应看，都是由单体经加聚或缩聚反应形成；从结构看，也就是分两种结构：线型结构、体型结构。它们的重要区别在于功能与性能上，与传统材料相比，新型有机高分子材料的性能更优异，往往具备传统材料所没有的特殊性能，可用于许多特殊领域。

### 2. 功能高分子材料的品种与分类



### 3. 高分子化合物与高分子材料的比较

高分子化合物	结构	链节：分子链中重复出现的结构单元
		聚合度：分子链中的链节数，用 $n$ 表示
		单体：生成高分子化合物的小分子物质
		线型结构：又称支链型、直链型，连成长链，有热塑性
		体型结构：分子链间以共价键“交联”，连成网状结构，成型后不可塑
	性质	1.线型高分子能溶解在适当的溶剂中，体型高分子只能溶胀
		2.线型高分子有热塑性，体型高分子有热固性
		3.高分子材料的强度较大
		4.高分子材料一般不易导电，弹性好，耐磨，不耐热
		5.部分高分子材料还具有耐酸、耐碱、耐腐蚀、难降解的性质
高分子材料	三大合成材料	塑料 如：聚丙烯、聚苯乙烯、酚醛塑料、聚四氟乙烯
		合成橡胶 如：丁苯橡胶、顺丁橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶
		合成纤维 如：涤纶、腈纶、锦纶、丙纶、维纶、氯纶
	按来源分	天然高分子材料 如：淀粉、纤维素、蛋白质、天然橡胶
		合成高分子材料 如：塑料、合成纤维、合成橡胶、涂料
	按性能分	功能高分子材料 如：高分子分离膜、医用高分子、吸水高分子
		复合材料 如：玻璃纤维、碳纤维