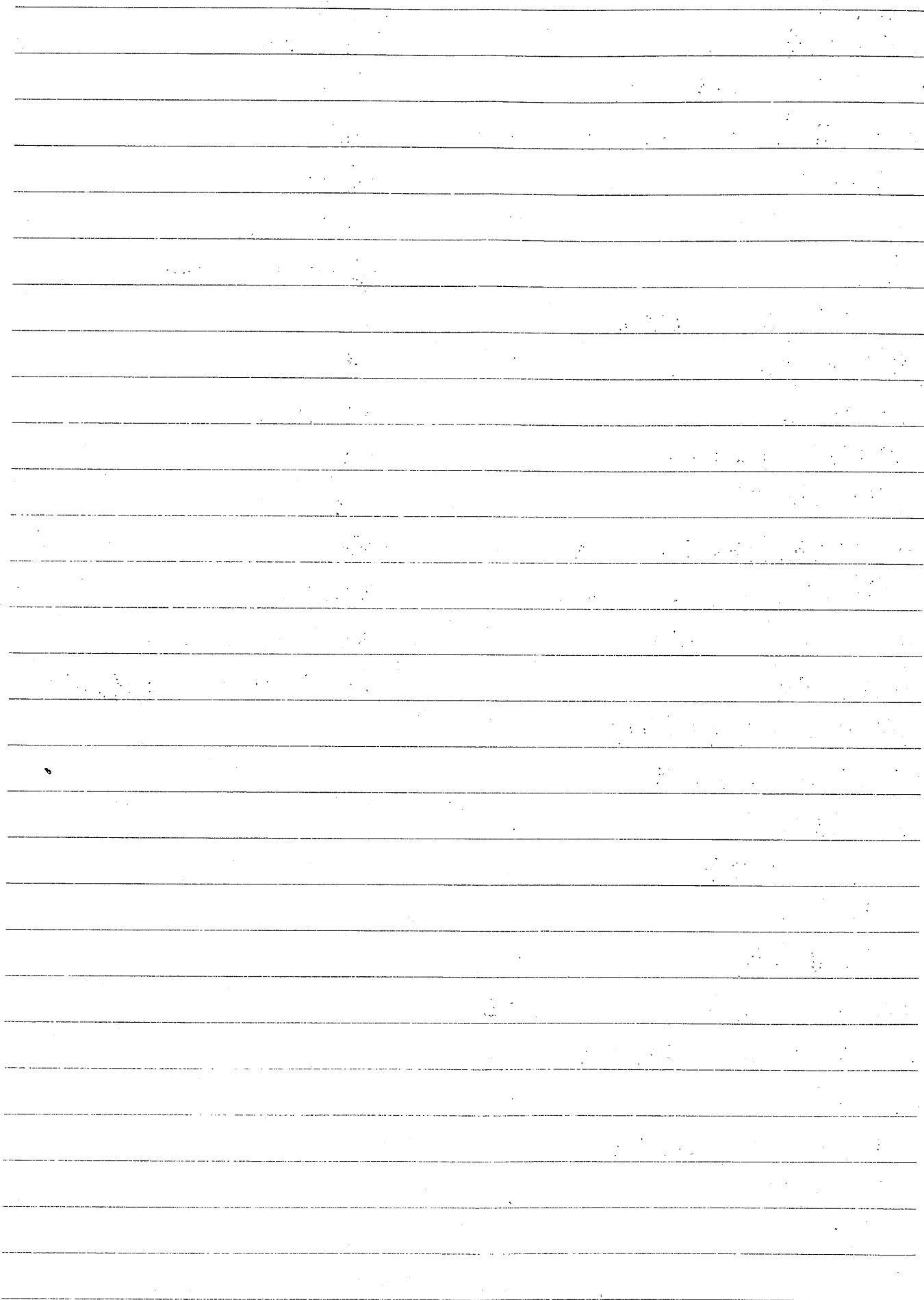


目录

无机化学		有机化学	
化学实验基本方法	-1	有机化合物	-43
物质的量 气体摩尔体积	-3	烷烃	-45
物质的量 ^在 化学实验中的应用	-3	乙烯	-52
物质的分类	-4	烯烃	-56
氧化还原反应	-5	炔烃、炔烃	-62
离子反应	-6	苯及其同系物、芳香烃	-66
钠及其氧化物 碱金属	-7	石油	-79
铝及其化合物	-8	煤	-81
铁及其化合物	-9	烃的衍生物	-83
用途广泛的金属材料	-10	醇	-88
铜及其化合物	-10	苯酚	-98
无机非金属材料的主角——硅	-12	醛	-104
富集在海水中的元素——氯	-13	羧酸	-113
硫的氧化物和硫酸	-14	酯	-121
氮及其化合物	-15	研究有机物的一般步骤和方法	-125
原子结构 核外电子排布	-17		
元素周期表和周期律	-17		
化学键	-18		
化学反应与能量变化	-19		
化学反应速率	-20		
化学平衡常数	-22		
弱电解质的电离	-23		
水的电离和溶液的酸碱性	-23		
盐类的水解	-25		
难溶电解质的溶解平衡	-33		
电化学基础	-38		



知识1 化学实验安全 第一节 化学实验基本方法

1. 金属Na、K起火

用沙土盖灭

酒精灯不慎碰倒起火

用湿抹布盖灭

浓碱液溅到皮肤上

用较多水冲洗,然后涂上硼酸溶液

浓硫酸溅到皮肤上

用抹布抹去大量浓硫酸,用大量水冲洗,最后涂上NaHCO₃溶液

大量酸液洒在桌子上

用NaHCO₃溶液中和,再用水冲洗

不慎将酸液溅到眼中

用水冲洗,边洗边眨眼睛

温度计水银球不慎碰破

撒上硫磺粉

2. 液体存放在细口瓶中,固体存在广口瓶中。

碱性溶液、HF不能用玻璃塞,强氧化性溶液不能用橡胶塞。

见光易分解的溶液存放在棕色试剂瓶中,并放在冷暗处,普通的存在透明容器中。

少量Na、K保存在煤油中,少量白磷保存在水中,液溴用水封(取下层液体)。

3. 加热制取气体,用排水法收集时,结束时不能先停止加热。

(2) 点燃H₂、CH₄或CO时,应先检验气体的纯度。

(3) 涉及H₂或CO的性质验证的综合实验装置需加热时,应先排除装置中的空气。

(4) 浓H₂SO₄稀释时,应将浓硫酸沿器壁缓缓注入水中并用玻璃棒不断搅拌。

若反过来,易发生暴沸

知识2 混合物的分离和提纯

硅酸盐类仪器: 玻璃、陶瓷

(1) 过滤 仪器: 铁架台(带铁夹)、烧杯、玻璃棒、漏斗

(分离固体和液体)

一贴二低三紧靠

一贴: 滤纸紧贴漏斗内壁

二低: 滤纸低于漏斗边缘,液面低于滤纸边缘

三紧靠: 烧杯紧靠玻璃棒,玻璃棒紧靠三层滤纸处,漏斗下端尖嘴紧靠烧杯内壁

(2) 蒸发 仪器: 铁架台(带铁夹)、酒精灯、蒸发皿、玻璃棒、坩埚钳

(分离易溶性固体溶质)

① 玻璃棒的作用: 搅拌,防止局部温度过高造成液体飞溅

② 当有大量晶体析出时,停止加热,用余热蒸干液体

(3) 萃取和分液 萃取原理: 溶解度不同 分液: 互不相溶易分离

仪器: 铁架台、烧杯、分液漏斗、玻璃棒(引流)

萃取剂不与原溶剂互溶，不反应，易分离，溶质溶解度大。

分液时，下层液体从分液漏斗下口放出，上层液体从分液漏斗上口倒出。

(4) 蒸馏 仪器：铁架台、酒精灯、蒸馏烧瓶、温度计、石棉网、冷凝管、牛角管、锥形瓶 分离沸点相差较大的液体混合物。

(1) 温度计应略低于蒸馏烧瓶支管口处

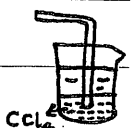
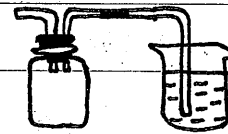
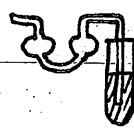
(2) 加沸石或碎瓷片，防止液体暴沸

(3) 冷凝管的水下进上出。

防倒吸



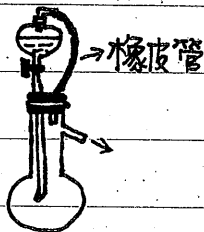
可回流



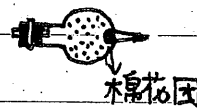
防堵塞



液封平衡式
(反映堵塞现象)



恒压式
使液体顺利流入



防阻式 I

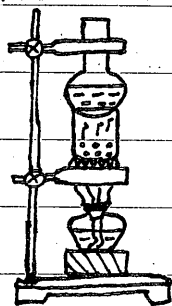


防阻式 II

制 $FeSO_4$ 溶液：向绿矾 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 加入蒸馏水，再滴几滴稀硫酸，再加铁粉。
(Fe^{3+} 在 $pH=3.2$ 时完全沉淀) 将 $FeCl_3$ 溶于浓盐酸，再稀释至所需浓度。
(抑制水解) $Fe^{3+} + 2Fe^{2+} = 3Fe^{2+}$

洗涤沉淀：向过滤器中加水至淹没沉淀，静置，待水流尽后，重复操作 2~3 次。

升华 加热法



注： NH_4Cl 受热分解为 NH_3 、 HCl
遇冷后重新生成 NH_4Cl 不是升华。

除杂： $NaCl$ (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+})
 CO_3^{2-} OH^- SO_4^{2-}
① ② ③

③ ② ①

② ③ ①

检验： CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}
 H^+ 、 Ag^+ 、 Ba^{2+}

HNO_3 过量 $\rightarrow Ba(NO_3)_2 \rightarrow AgNO_3$

$H_2SO_3 > HAc > H_2CO_3 > HSO_3^- > HCO_3^-$

检验： C_2H_6 、 SO_2 、 CO_2 、水蒸气

$HSO_3^- < Ac^- < HCO_3^- < SO_3^{2-} < CO_3^{2-}$

无水 $CuSO_4 \rightarrow$ 品红 $\rightarrow NaAc \rightarrow$ 澄清石灰水 $\rightarrow KMnO_4(H^+)$

(反应 SO_2 ，不反应 CO_2)

△ 除杂

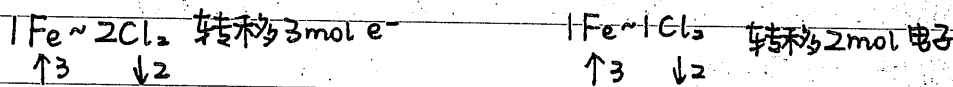
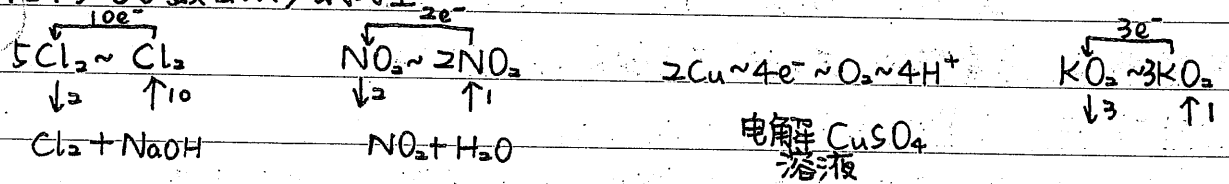
$Cl_2(HCl)$	$NaCl$	$SO_2(HCl)$	$NaHSO_3$
$CO_2(HCl)$	$NaHCO_3$	$H_2S(HCl)$	$NaHS$
CuS, HgS, PbS	黑色沉淀, 不溶于酸		FeS 可溶于酸

第二节 物质的量 气体摩尔体积

- (1) 在标况下非气态物质: $H_2O, SO_2, 戊烷(液), CHCl_3, CCl_4, 苯, 乙醇, HF(液)$ 等
 (2) 物质的质量、摩尔质量、微粒个数不受外界条件的影响。
 (3) 常温常压下, 22.4L 气体分子数小于 N_A 。

$H_2^{18}O$	D_2O	M	质子数	中子数	电子数
↓ ₁₈	↓ ₂₀	20	10	10	10
Na_2O_2, Cl_2	金刚石	1 "C" ~ 4 "—" 比例!			
		1 "—" ~ 2 "C"			

转移电子数目以少的为主



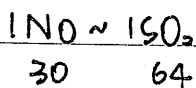
(4) 弱电解质在水中部分电离, 可水解的盐溶液发生微弱水解。

(5) 对于胶体, 胶粒是小分子的集合体, 含有小分子的数目不确定。

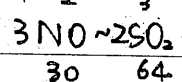
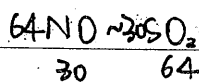
等物质的量 (同温同压)

等质量 (同温同压)

等原子



$PV = nRT$



石墨 1个 "C" ~ 3个环

1个环 ~ 6个 "C"

1个六元环实际上占用 2个 "C"

第三节 物质的量在化学实验中的应用

$C = \frac{n}{V}$

配制一定物质的量浓度溶液

计算 → 称量 → 溶解 → 冷却 → 转移 → 洗涤 → 定容 → 摇匀 → 装试剂瓶

左物右码

定容: 将蒸馏水注入容量瓶, 液面离刻度线 2~3cm 时改用胶头

滴管滴加蒸馏水至凹液面与刻度线相切。

$Al_2(SO_4)_3$ 溶液电荷守恒: $c(H^+) + 3c(Al^{3+}) = 2c(SO_4^{2-}) + c(OH^-)$

$$c = \frac{1000\rho w}{M}$$

$$w = \frac{cM}{1000\rho}$$

浓硫酸 98% 18.4 mol/L 1.84 g/cm³

浓盐酸 36.5% 12 mol/L 1.2 g/cm³

浓硝酸 63% 14 mol/L 1.4 g/cm³

特殊物质: NH_3 溶于水后溶质粒子主要为 $NH_3 \cdot H_2O$, 但计算浓度时以 NH_3 分子作溶质.

注: ① 所加物质与形成溶液溶质是否一致, 如 SO_2 溶于水溶质为 H_2SO_4 .

② 混合后体积不一定等于混合前体积之和.

③ 电荷守恒是指阴、阳离子所带电荷数相等.

使用容量瓶第一步: 检漏 方法: 打开瓶塞 → 加水 → 塞上瓶塞 → 倒立 →

观察 → 正立, 瓶塞旋转 180° → 倒立 → 观察.

洗涤液倒入容量瓶中: 保证溶质全部进入容量瓶中.

容量瓶中有少量蒸馏水不影响实验结果.

用固体配溶液: 烧杯、药匙、玻璃棒、胶头滴管、一定规格容量瓶.

玻璃棒作用: ① 搅拌, 加速溶解 ② 引流.

物质的分类

化学键: 共价键、离子键、金属键

晶体: 原子晶体、分子晶体、金属晶体、离子晶体

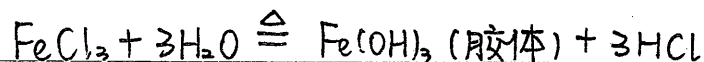
只由一种元素组成的物质为纯净物 × 如 O_2 和 O_3

$NaSiO_3$ 泡花碱 H_2, D_2 混合 → 纯净物

根据分散剂: 气溶胶、液溶胶、固溶胶.

制备 $Fe(OH)_3$ 胶体

向沸水中逐滴加入饱和 $FeCl_3$ 溶液, 继续煮沸至溶液呈红褐色, 停止加热.



$Fe(OH)_3$ 胶体呈电中性, $Fe(OH)_3$ 胶粒带正电, 硅酸胶粒(土壤胶粒)带负电.

(1) 丁达尔效应

当一束光通过胶体时, 胶体内会出现一条光亮的通路, 这是胶粒对光线的散射.

应用: 三角洲形成; 明矾、铁盐净水, 盐卤制豆腐。

① 鉴别溶液与液溶胶

② 检验是否制得胶体

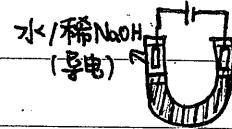
(2) 介稳性 (稳定性介于溶液和浊液之间) 原因: 布朗运动

聚沉: ① 加入强电解质

② 加热

③ 加入带相反电荷的胶粒。

(3) 电泳 提纯胶体, 工厂静电除尘



仅由两种元素组成且其中一种为氧元素的化合物。

碱性氧化物一定是金属氧化物, 金属氧化物不一定是碱性氧化物 (Mn_2O_7)

特殊氧化物: Fe_3O_4 , Na_2O_2 , NO_2

风化、硫化、炭化、干馏 \rightarrow 化学变化 \leftarrow $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4$ (风化)

焰色反应: 物理变化

Na_2FeO_4 杀菌、吸附胶粒

溶液 $< 1nm$

浊液 $> 100nm$

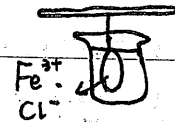
胶体 $1 \sim 100nm$

PM 2.5 $\phi < 2.5 \mu m$ 有胶体性质但不是严格意义上胶体

Ag, Hg 用分液法冶炼

滤纸 过滤

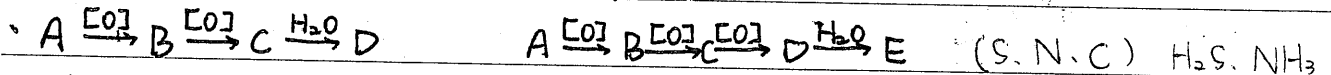
半透膜 渗析



换清水 (动态平衡)
检验最后一次清水。

黑火药是由硫黄、硝石、木炭制成。 一硫二硝三木炭

氧化还原反应



有单质参加或有单质生成的化学反应一定是氧化还原反应。 X $O_2 \rightarrow O_3$

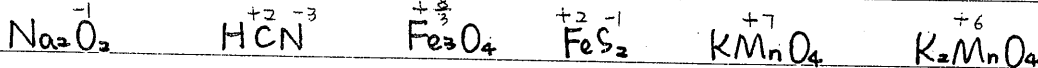
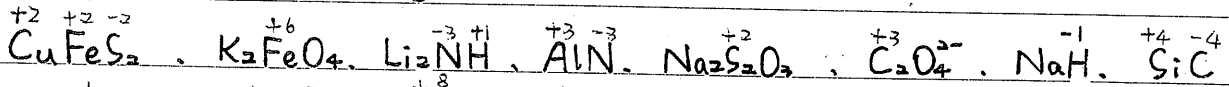
修改: 的化合反应 分解反应

氧化性: 钾盐: $KMnO_4, KClO_3, K_2Cr_2O_7$

强氧化性酸: 浓硫酸、硝酸、次氯酸

氧化物: 双氧水、氧化铅、 MnO_2, O_2, O_3

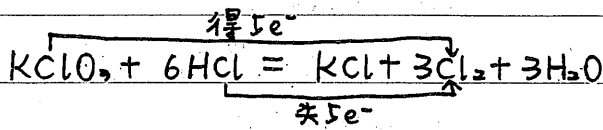
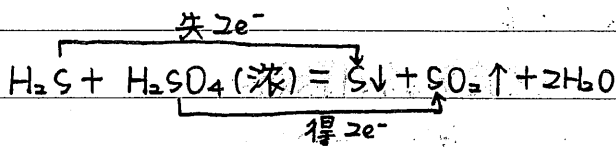
还原性: K, Ca, Na, Mg, Al, SO_2



$1 FeS_2 \sim 2$ 离子

氧化性强弱: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > Fe^{3+} > I_2 > Cu^{2+} > S > H^+ > Fe^{2+}$

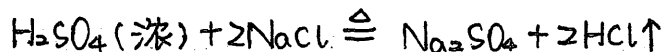
还原性强弱: $F^- < Cl^- < Br^- < Fe^{2+} < I^- < Cu < S^{2-} < H_2 < Fe$



离子反应

非电解质：非金属氧化物、有机物(除羧酸)、 NH_3

电解质：酸、碱、盐、水、金属氧化物



不溶于酸： BaSO_4 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 Ag_2S 、 PbS 、 CuS

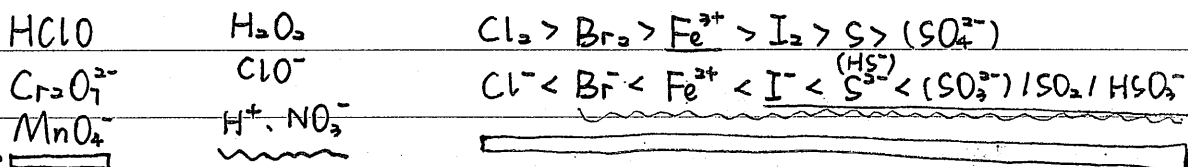
溶于酸： CaCO_3 、 CaSO_3 、 BaCO_3 、 BaSO_3

BaCl_2 与 SO_2 生成沉淀：①加 NaOH ②加 NaNO_3

九大强酸： HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HClO_4 、 HClO_3 、 HBr 、 HI 、 HMnO_4 、 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

熔融状态下：离子化合物为强电解质，共价化合物为弱电解质。

5种与 H^+ 、 OH^- 不能大量共存： HSO_3^- 、 HCO_3^- 、 HS^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-}



H^+ 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-}

H^+ 、 Cl^- 、 ClO_3^-

H^+ 、 Cl^- 、 ClO^-

H^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

不能大量共存

AgF 可溶

$2\text{Na} \sim \text{H}_2\uparrow$
 $\text{Mg} \sim \text{H}_2\uparrow$
 $2\text{Al} \sim 3\text{H}_2\uparrow$

CO_2 (或 SO_2 、 H_2S) 参与的离子反应， CO_2 (SO_2 、 H_2S) 少量时生成正盐，过量生成酸式盐。

与 $\text{Al} \rightarrow \text{H}_2$

呈酸性或碱性(无 NO_3^-)

与 $\text{Mg} \rightarrow \text{H}_2$ 呈酸性(无 NO_3^-)

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解

显酸性或碱性

Fe^{3+} ：颜色、酸性、氧化性、络合物 (SCN^- 、苯酚 \times)

Al^{3+} ：酸性

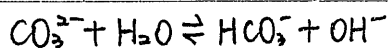
ClO^- ：氧化性

Na_2O_2 ：氧化性

检验 SO_4^{2-} 时不用硝酸： $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

不先加 BaCl_2 再加 HCl ： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$

检验 Na_2CO_3 溶液中是否有 HCO_3^- ：加过量 BaCl_2 / CaCl_2 ，再加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / NaOH

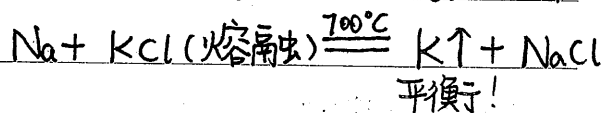
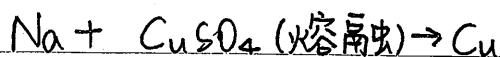
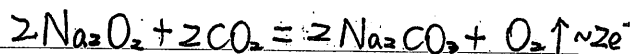
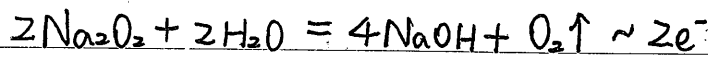
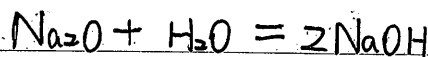
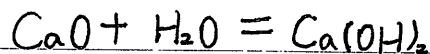


第三章 金属及其化合物

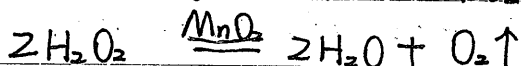
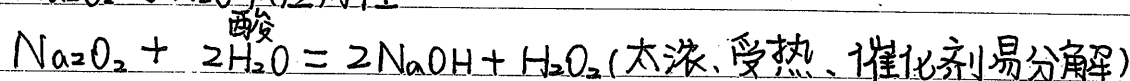
第一节 钠及其化合物 碱金属

金属单质通性：与非金属(O_2, Cl_2, S, H_2)、酸、盐、水反应

Na少量 NaH 黄色光 白火因



Na_2O_2 与 H_2O 反应历程:



Na_2O_2 放入滴有酚酞的水中, 溶液先变红后褪色 (H_2O_2 有漂白性)

焰色反应: 钾元素: 浅紫色 (透过蓝色钴玻璃) 消除 Na 黄色的干扰

洗涤铂丝用稀 HCl 溶液洗净, 然后在火焰上灼烧, 火焰为无色, 说明铂丝洗净

凡分子组成符合 $(CO)_m(H_2)_n, W_g$ 该物质在 O_2 中完全燃烧将其产物 (CO_2, H_2O 气)

通入过量 Na_2O_2 固体中, 固体增重 W_g .

Na_2O_2 增重的规律

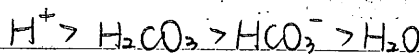
W_g 物质在 O_2 中完全燃烧, 将其产物 (CO_2, H_2O) 通入足量 Na_2O_2 固体中 ①若物

质组成为 $(CO)_m(H_2)_n$ ($m=0, 1, 2, \dots; n=0, 1, 2, \dots$), Na_2O_2 增重 W_g , ②若

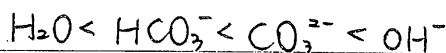
物质组成为 $(CO)_m(H_2)_nO_x$, Na_2O_2 增重小于 W_g , ③若物质组成为 $C_x(CO)_m(H_2)_n$

Na_2O_2 增重大于 W_g .

$Na_2CO_3, NaHCO_3$ 与酸反应的比较



(1) 与等浓度盐酸反应的规律



①放出 CO_2 快慢: $NaHCO_3 > Na_2CO_3$

②混合物反应先后顺序 $CO_2 + H_2O + CO_3^{2-} = 2HCO_3^-$ $2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2O + CO_3^{2-} + CO_2 \uparrow$

因 CO_3^{2-} 结合 H^+ 更容易, 所以 Na_2CO_3 先反应生成 $NaHCO_3$, 然后 $NaHCO_3$ 与 H^+ 反应

③与足量盐酸反应耗量的比较



等质量的 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$, 前者耗酸量多.

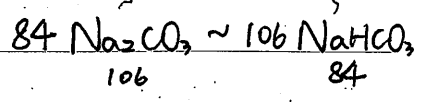
106

84

等物质的量的 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$, 前者耗酸量多.

168

106

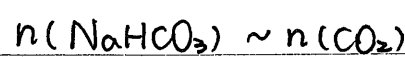
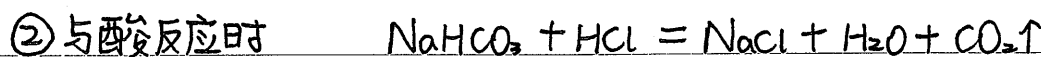
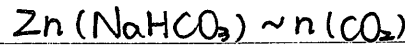
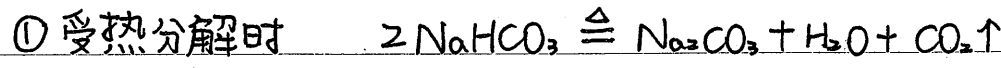


④与足量盐酸反应生成 CO_2 量的比较

等质量的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 后者生成的 CO_2 量多

等物质的量的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 两者生成 CO_2 量一样多.

(2) 两种情况下 NaHCO_3 的量与生成 CO_2 的量的关系



2. Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的鉴别方法 Na_2CO_3 溶解度大于 NaHCO_3

溶于水放热

固体

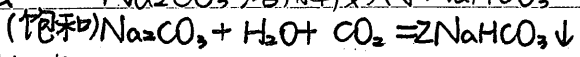
均有气体冒出 (气体受热膨胀)

加热: 产生使澄清石灰水变浑浊的气体的是 NaHCO_3

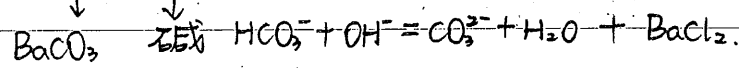
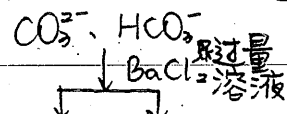
溶液

沉淀法: 加入 BaCl_2 或 CaCl_2 溶液产生沉淀的是 Na_2CO_3

气体法: 滴入盐酸立即产生气体的是 NaHCO_3



鉴别、(鉴定) 制备



除杂 $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{NaHCO}_3) \rightarrow$ 加热

$\text{NaHCO}_3 (\text{Na}_2\text{CO}_3) \rightarrow$ 通足量 CO_2

固体、沉淀恒重操作至少测4次:

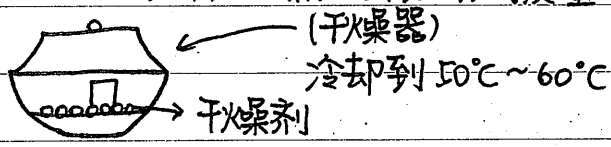
1. 先测坩埚质量

2. 再测坩埚与物体质量

3. 测反应后坩埚与物体质量

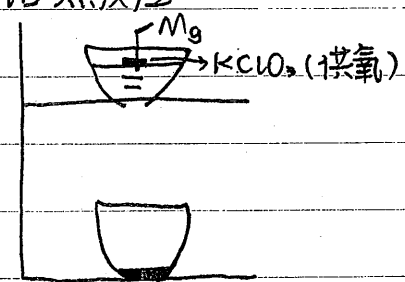
4. 再加热冷却后再测质量

3. 4次结果无明显差异



铝及其化合物

铝热反应



有 Hg 存在时与 Al 形成合金

形成 Al_2O_3 不是致密的氧化膜

Al 全部被腐蚀

不天然存在纯净 Al

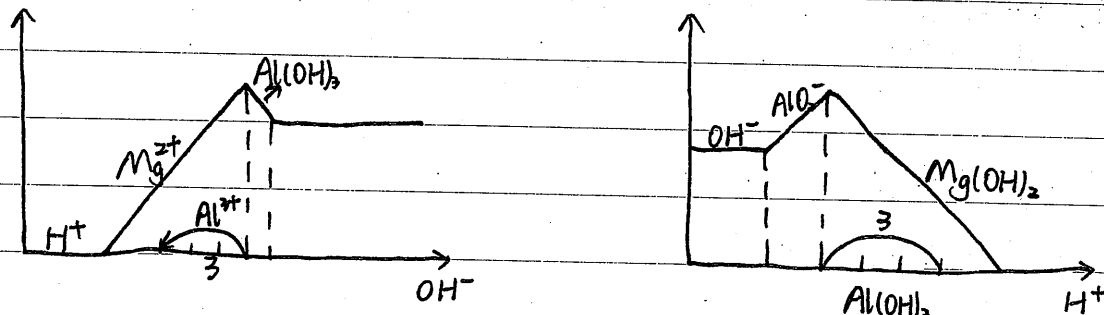
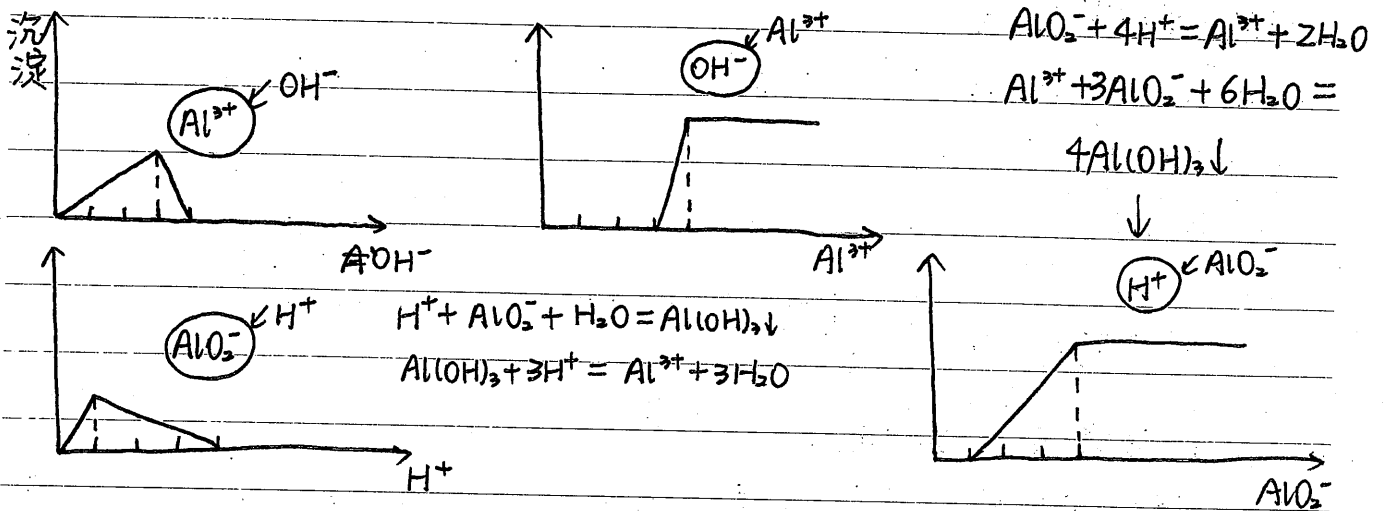
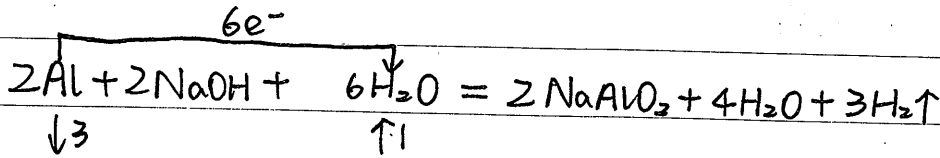
MgO 能保护 Mg

Mg + 热水 表面有气泡 加酚酞 → 变红

电解 $MgCl_2 \rightarrow Mg$ (Mg 熔点高)

固体 $AlCl_3$: 共价化合物 (熔融 $AlCl_3$ 不导电)

MgO, Al_2O_3 熔点高: 作耐火材料

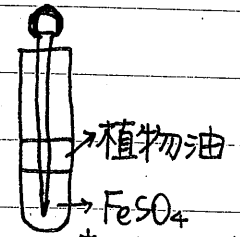
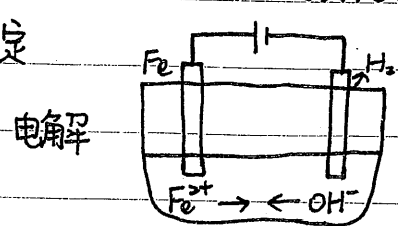


$AlCl_3$ 溶解 \rightarrow NaCl 难制得纯净物 电解

$Fe^{3+} (Al^{3+}, Mg^{2+})$ 过量 NaOH \rightarrow 过滤 \rightarrow 加 $H^+ / CO_2 \rightarrow Al^{3+}$
 调 pH = 3.2 \rightarrow 过滤 \rightarrow 加过量 $OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$

铁及其化合物

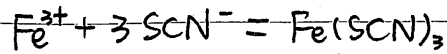
制 $Fe(OH)_2$ 沉淀



煮沸后的蒸馏水已带 $-9-$

铁水吹入一点纯O₂生成Fe₂O₃

- ① Fe²⁺ ② Fe³⁺ ③ Fe²⁺, Fe³⁺



铁的氧化物



铁红

磁性氧化铁

俗名

黑色粉末

红棕色粉末

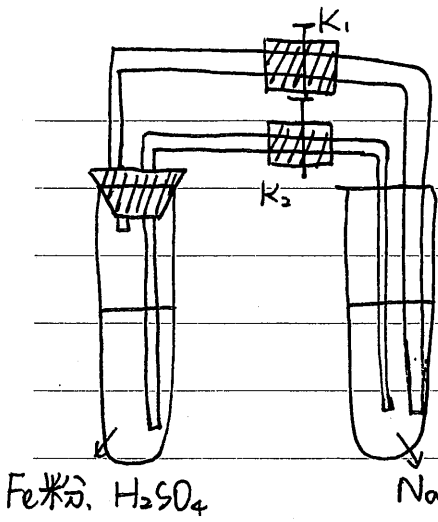
黑色晶体

铁元素价态

+2

+3

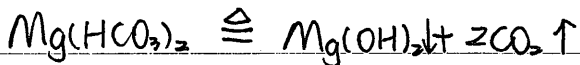
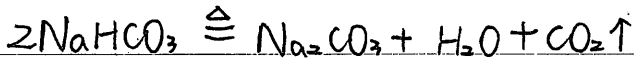
+2, +3



铁易被磁铁吸引

地壳中居第4位
在第四周期第VII族

在空气中, Fe(OH)₂ 白色沉淀迅速变成灰绿色, 最后变成红褐色 Fe(OH)₃.



FeCO₃ ↓ 大量
Fe²⁺ 可与 HCO₃⁻ 共存

Fe²⁺ 的盐溶液 — 加过量铁粉 (防止 Fe²⁺ 被氧化)
— 加少量相应酸 (防止 Fe²⁺ 水解)

Fe³⁺ 的盐溶液 — 加少量相应的酸防止 Fe³⁺ 水解.

欲除去某溶液中含有的 Fe²⁺ 杂质时, 一般先向溶液中加入氧化剂 (H₂O₂), 使 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺, 然后加入溶于酸的难溶物调节 pH, 使 Fe³⁺ 转化为 Fe(OH)₃ 除去.

Al(OH)₃ 开始沉淀时 3.4

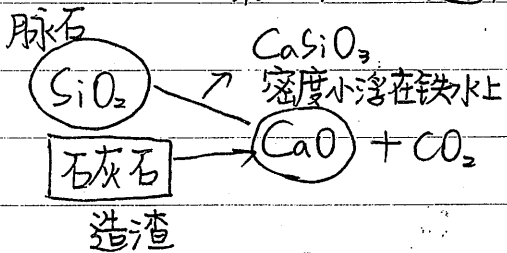
Fe(OH)₃ 1.5

完全沉淀时 4.7

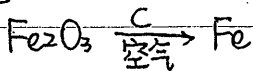
2.8

第四节 用途广泛的金属材料

铜及其化合物



C 燃烧提供热量
使 Fe 呈液态



硬而脆

(C% 2-4.3%) 生铁

钢

降 C
除 S, P
调 Si, Mn

合金: ①熔点: 一般比它的各成分金属的低.

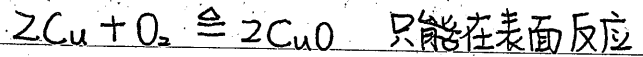
②硬度和强度: 一般比它的各成分金属的高.

黑色金属材料: 如 Fe, Cr, Mn 及其合金

铝合金: 密度小, 强度高.

Cu_2S 较稳定
Cu, S 混合

↓
红热
撤去酒精灯
一直红热



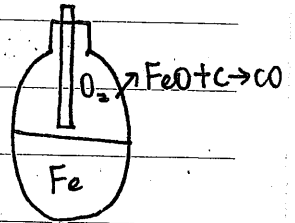
Cu 与 Cl_2 反应: 产生大量棕色的烟.

$Cu(H_2O)_4^{2+}$ 蓝色

$CuCl_4^{2-}$ 绿色

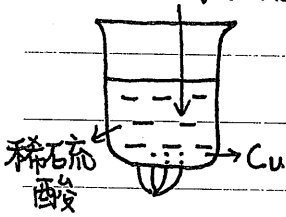
浓度越大 绿色明显

浓度越小 蓝色明显



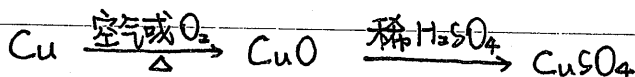
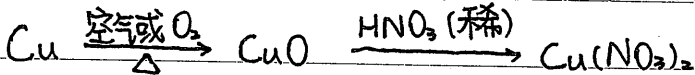
Cu 与稀硝酸反应不需加热, 但加热可加快反应速率.

加入 H_2O_2 / O_2



先得 $CuSO_4$ 再加 $NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2$
电解 (耗能大)

$Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ 制备的最佳方法和途径



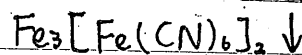
无污染, 酸的利用率高.

Cu 先与 Ag^+ 反应再与 Fe^{3+} 反应 (Ag^+ 与 Fe^{3+} 浓度差不多)

溶解 Cu_2S , CuS 浓硫酸, 浓硝酸

阳极吸引阴离子放电

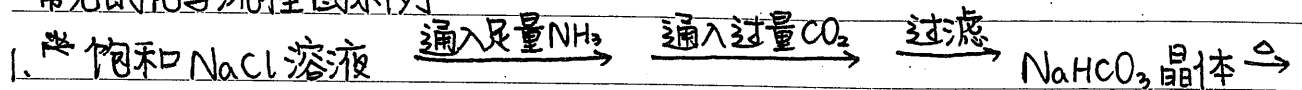
检验 Fe^{3+} : 铁氰化钾溶液 $K_3[Fe(CN)_6]$



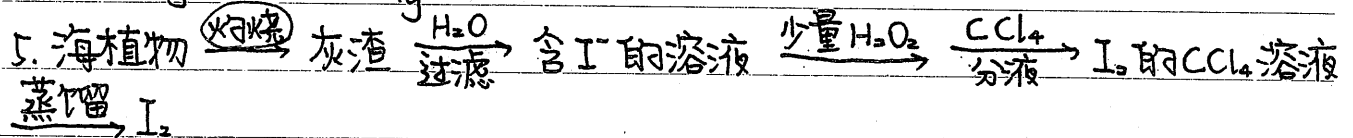
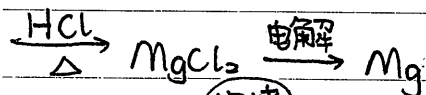
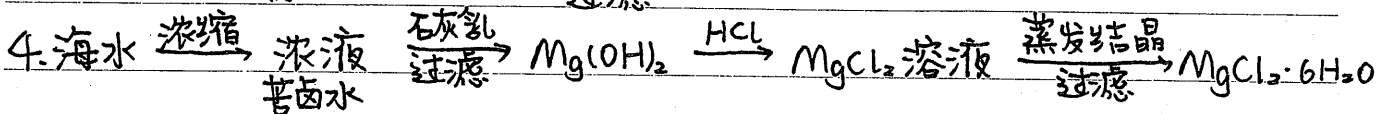
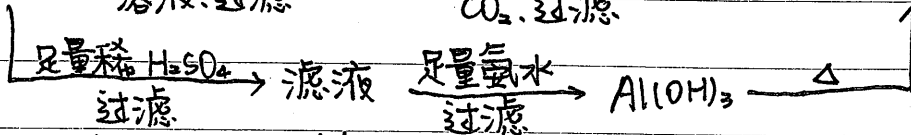
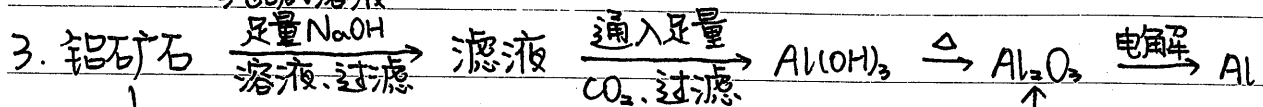
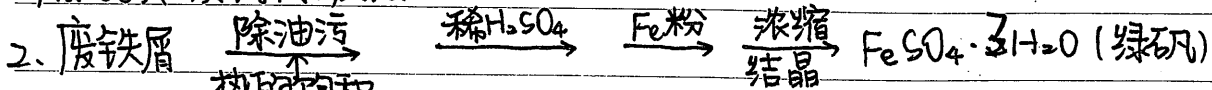
H_2 无污染, 单位质量燃烧热值高

加热: 加快反应速率或促进平衡向某个方向移动.

常见的化学流程图示例

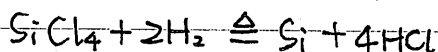
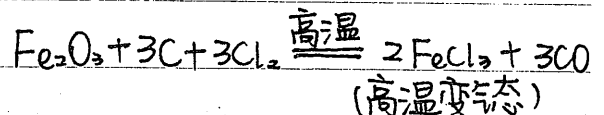
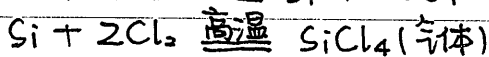
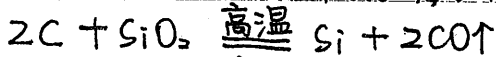
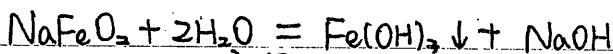
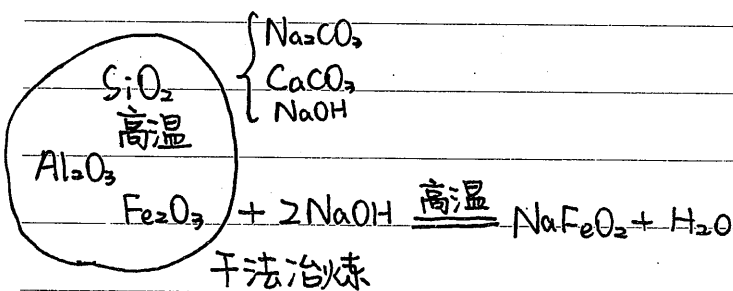


Na₂CO₃ (侯氏制碱法)



洗涤的目的: 除去晶体表面的杂质

无机非金属材料的主角 —— 硅



$\left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{Si} \end{matrix} \right.$

$\left\{ \begin{matrix} \text{CO}_2 \text{ 分子晶体} \\ \text{SiO}_2 \text{ 原子晶体} \end{matrix} \right.$

酸性地址

与 NaOH 难反应 (反应一点)

遇 H₂ 表现

熔融 SiO₂ 与 NaOH 可彻底反应

氧化性

一般以还原性为主 Cl₂, O₂

SiCl₄ 易水解.

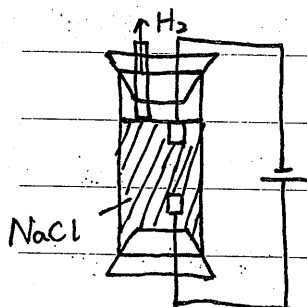
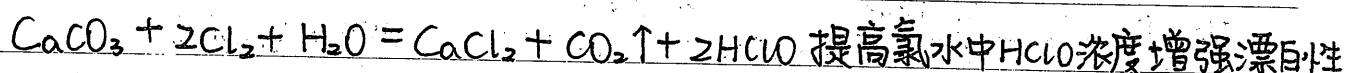
试剂瓶和瓶塞的选择

(1) 不能用玻璃塞的试剂瓶: 碱溶液, 碱性盐溶液如 Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 .

(2) 不能用橡胶塞的试剂瓶: 酸性溶液, 氧化性溶液, 有机溶剂.

(3) 氢氟酸不能用玻璃瓶, 可以用塑料瓶或铅皿等.

富集在海水中的元素 \rightarrow 氯



三种漂白

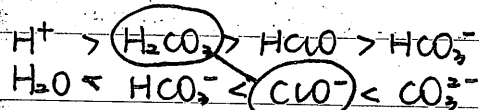
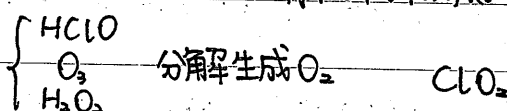
吸附漂白

活性炭

SO_2 漂白 (不能使石蕊褪色)

加热 $\text{SO}_2 \uparrow$ 恢复

强氧化性 \rightarrow $[\text{O}]$ 把有机物彻底氧化, 不可复原



Cl_2 与 Fe: 红棕色烟

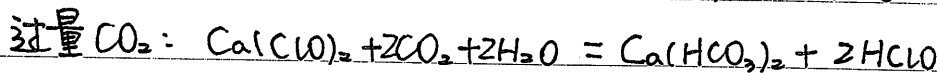
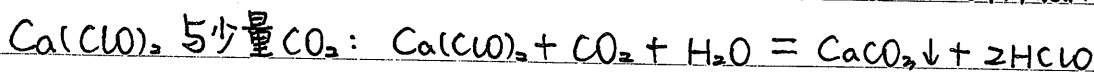
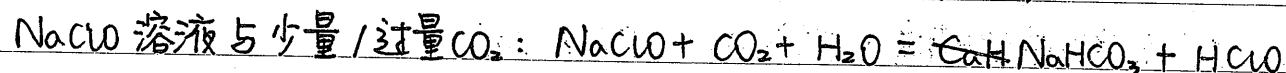
红褐色固体 (Fe^{3+} 水解)

Cl_2 与 Cu: 棕黄色烟

P 在 Cl_2 中燃烧生成白色烟雾

烟 PCl_5

雾 PCl_3



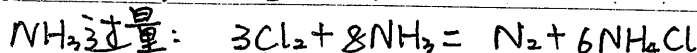
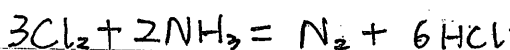
制漂白粉, 漂粉精: 主要成分 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 CaCl_2

缺点: 生成 Cl_2 与有机物反应生成有机氯化物有毒

1 mol Cl_2 与 H_2O 反应转移 1 mol 电子 \times (可逆反应)

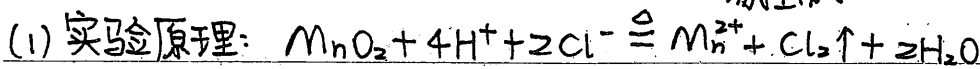
1 mol Cl_2 与 NaOH 反应转移 1 mol 电子 \checkmark (完全反应)

蘸有浓氨水的玻璃棒检验 Cl_2 是否漏气:

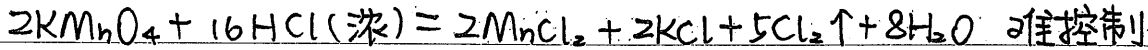


氯气的实验室制法

易控制



或用 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $KClO_3$ 、 PbO_2 、 $Ca(ClO)_2$ 等代替 MnO_2 ，反应不需加热



(2) 实验装置: 发生 — 净化 — 收集 — 尾气吸收

发生装置 \rightarrow 固体 + 液体 $\xrightarrow{\Delta}$ 气体

↓
净化方法

析出晶体 溶解度大
 \rightarrow 用饱和食盐水除去 HCl ，再用浓 H_2SO_4 除去水蒸气

$NaCl$ 中有 Cl^- ，根据同离子效应 Cl_2 溶解减少

↓
收集方法

- (1) Cl_2 密度比空气大 (向上排空气法)
- (2) Cl_2 能溶于水，在饱和食盐水中溶解度较小 (排饱和食盐水法) 但会引入水蒸气

↓
尾气处理

\rightarrow 多余的 Cl_2 排放到空气中会造成环境污染，须用强碱溶液吸收。

(3) 验满方法: ① 将湿润的淀粉 KI 试纸靠近盛 Cl_2 的瓶口，观察到试纸立即变蓝，则证明已集满。

② 将湿润的蓝色石蕊试纸靠近盛 Cl_2 的瓶口，观察到试纸先变红后褪色。

③ 实验室制 Cl_2 时，常根据集气瓶内气体颜色判断是否集满。

制 HCl : 浓 H_2SO_4 和 $NaCl$ 固体。

氯水保存在棕色带玻璃塞的试剂瓶中，放在冷暗处。

硫的氧化物和硫酸

S 单质在水中难溶，在酒精中微溶，在 CS_2 中易溶。(不能用酒精洗涤试管中的)

SO_2 既有氧化性又有还原性



硫酸型酸雨: 在空气中放置一段时间后 $pH \downarrow$ $H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4$

浓 H_2SO_4 : 无色油状液体; 挥发; 有强吸水性。

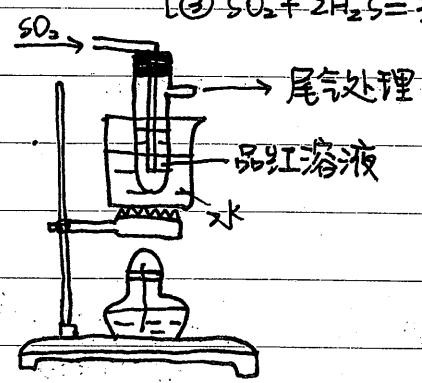
H_2S 气

- ① 燃烧 $\begin{cases} O_2 \text{少} \rightarrow S \\ O_2 \text{多} \rightarrow SO_2 \end{cases}$
- ② 受热分解: $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S$
热稳定性, 沸点比 H_2O 低
(H_2O 中形成氢键)
- ③ $SO_2 + 2H_2S = 3S \downarrow + 2H_2O$

溶液中

- ① 二元弱酸
- ② 还原性 $\rightarrow S \downarrow$

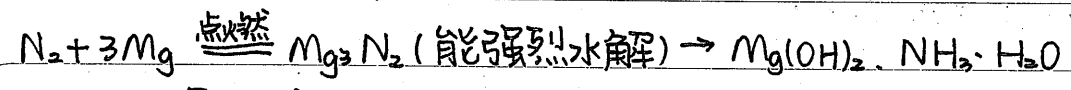
 浓 $\rightarrow SO_4^{2-}$
 浓硫酸 $\rightarrow SO_2 / SO_3 + S$



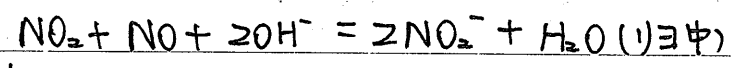
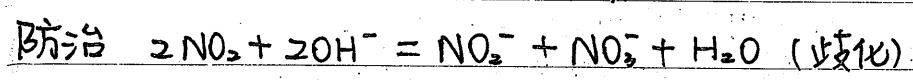
画图!

氮及其化合物

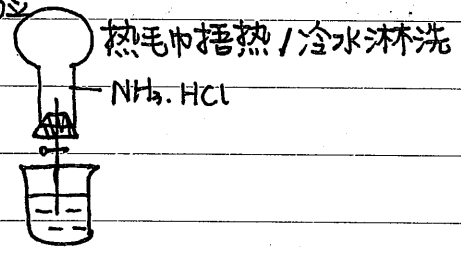
N_2 : 无色无味, 难液化.



NO, NO_2 易形成酸雨, 光化学烟雾

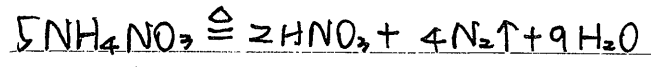
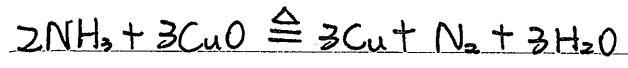


喷泉实验



原理: 形成明显压强差
 引发
 常见组合

氨与 H_2O 反应: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ 湿润的红色石蕊试纸变蓝



实验室制取 NH_3 : ① $NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \uparrow + 2H_2O + CaCl_2$

药品选择: 一般不单独用 NH_4Cl

不用 $NaOH$ (加热时腐蚀性强)

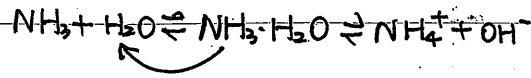
发生装置: 固固 \rightarrow 气

净化装置: 碱石灰

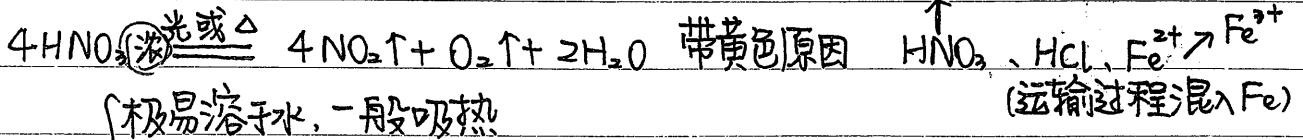
收集装置: 试管口加棉花
 (防止空气进入试管, 避免空气对流)
 收集纯净 NH_3 , 吸收过量 NH_3 , 防止污染空气

② 浓氨水加热 / 加碱 (CaO) $\left\{ \begin{array}{l} \text{发生装置: 分液漏斗 + 圆底烧瓶} \\ \text{原理} \end{array} \right.$

固液装置 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO} \left\{ \begin{array}{l} \text{反应耗水} \\ \text{放热} \\ \text{生成强碱} \end{array} \right. \\ \text{NaOH} \end{array} \right.$



稀 HNO_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe 足} \\ \text{酸足} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Fe}^{2+} \\ \text{Fe}^{3+} \end{array}$



铵盐 $\left\{ \begin{array}{l} \text{极易溶于水, 一般吸热} \\ \text{易分解: 不一定都生成 } \text{NH}_3 \text{ (如 } \text{NH}_4\text{NO}_3\text{)} \\ \text{与碱反应} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} \text{ (NH}_3\text{ 的检验)} \end{array} \right. \end{array} \right.$

吸收氨气制氨水应注意防倒吸.

固氮

游离态 \rightarrow 化合态 $\left\{ \begin{array}{l} \text{人工: 工业上制 } \text{NH}_3 \\ \text{自然} \left\{ \begin{array}{l} \text{① 打雷 } \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \\ \text{② 植物根瘤菌 } \text{N}_2 \rightarrow \text{含氮化合物} \end{array} \right. \end{array} \right.$

常见 $10e^-$ 微粒: $\text{Ne}, \text{HF}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{CH}_4, \text{F}^-, \text{O}^{2-}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$
 $\text{NH}_4^+, \text{OH}^-, \text{H}_3\text{O}^+$

原子结构 核外电子排布

质子 决定 核电荷数 决定 元素种类

最外层影响化学性质

在元素周期表中位置相同的, 化学性质相同。

电子数 $\begin{cases} \text{原子、简单离子} \\ \text{根、基} \\ \text{同位素} \end{cases}$ $\begin{matrix} \text{H}_2\text{O} & \text{D}_2\text{O} & \text{H}_2^{18}\text{O} \\ 18 & & M=20 \end{matrix}$

原子结构认识误区:

(1) 同种元素可以有若干种不同的核素, 也可以只有一种核素, 有多少种核素就有多少种原子。

(2) 有质子的微粒不一定有电子如 H^+ 。

(3) 质子数相同的微粒不一定属于同一种元素如 Ne 、 HF 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 等。

(4) “三素”研究的范围不同:

① 元素是宏观概念, 对同类原子而言,

② 核素是微观概念, 对某种元素的原子而言,

③ 同位素是微观概念, 对某种元素的几种原子间的关系而言。

化学变化: 原子不变! ^{232}Th 转换成 ^{233}U 是化学变化(X)

元素周期表和元素周期律

元素周期律

(1) 内容: 元素的性质随原子序数的递增而呈周期性变化的规律。

(2) 实质: 元素原子核外电子排布周期性变化的结果。

(3) 元素周期表中主族元素性质的递变规律

① 原子半径 $\begin{cases} \text{同周期中主族元素自左而右: 原子半径逐渐减小} \\ \text{同主族元素自上而下: 原子半径逐渐增大} \end{cases}$

离子半径 阴大阳小(等电子)

② 主要化合价 $\begin{cases} \text{同周期} \\ \text{自左而右} \end{cases} \begin{cases} \text{最高正价: } +1 \rightarrow +7 \\ \text{最高正价} = \text{主族序数} (0, \text{F 无最高正价, 除外}) \\ \text{负价: } -4 \rightarrow -1 \\ \text{非金属最低负价} = 8 - \text{族序数} \end{cases}$

③ 原子元素的金属性 $\left\{ \begin{array}{l} \text{同周期自左而右逐渐减弱} \\ \text{同主族自上而下逐渐增强} \end{array} \right.$

④ 原子元素的非金属性 $\left\{ \begin{array}{l} \text{同周期自左而右逐渐增强} \\ \text{同主族自上而下逐渐减弱} \end{array} \right.$

半径 ↓	N^{3-}	O^{2-}	F^{-}	Ne	Na^{+}	Mg^{2+}	小 ↑
天 ↓	P^{3-}	S^{2-}	Cl^{-}	Ar	K^{+}	Ca^{2+}	

$^{\ominus\ominus}C > ^{\ominus}Si > ^{\ominus\ominus}Si$ 熔沸点高
共价键

金刚石熔沸点最高

范德华力

- ① 分子量
- ② 极性
- 氢键 (极性很强)

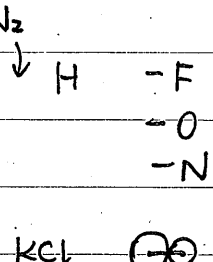
金属性强弱的 4 个判据:

- (1) 单质与 H_2O 或 H^{+} 反应难易
- (2) 置换反应
- (3) 阳离子的氧化性
- (4) 最高氢氧化物的碱性

非金属性强弱的 4 个依据:

- (1) 单质与 H_2 化合的难易
- (2) 置换反应
- (3) 氢化物的稳定性
- (4) 最高价含氧酸酸性

CO
极性键



比较微粒半径可“三看”:

“一看”电子层数: 电子层数不同时, 层数越多, 半径越大。

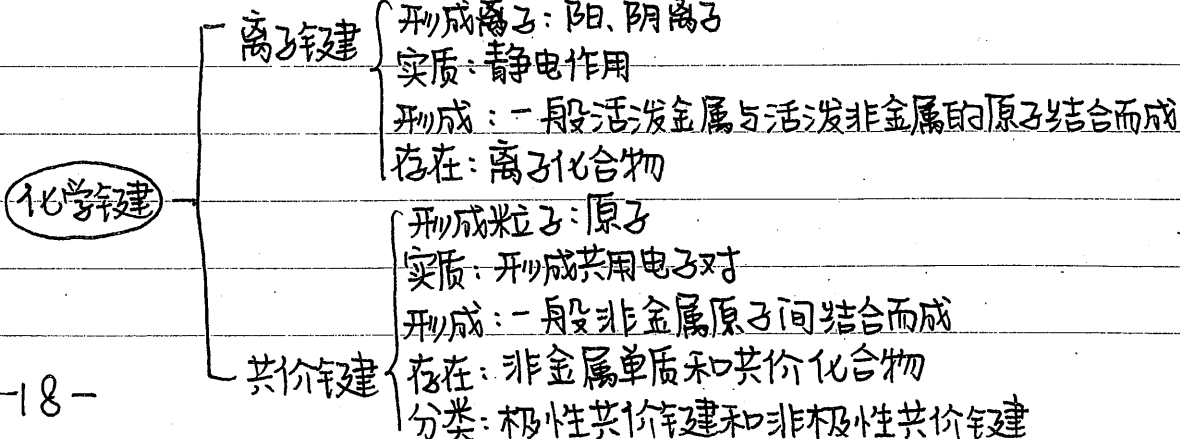
“二看”核电荷数: 电子层数相同时, 核电荷数越大, 半径越小。

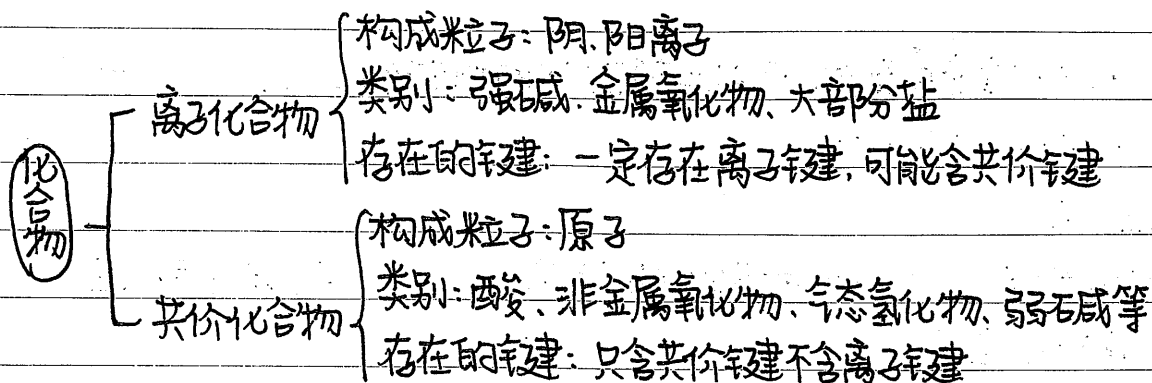
“三看”核外电子数: 当核电荷数相同时, 核外电子数越多, 半径越大。

原子半径
熔沸点 $Na > K$

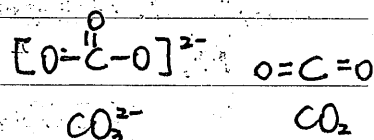
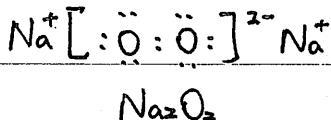
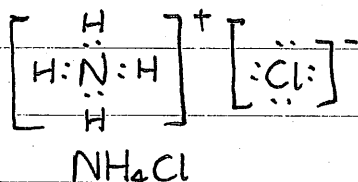
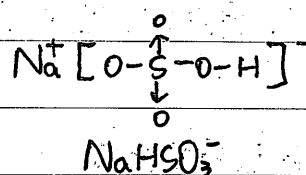
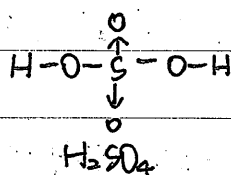
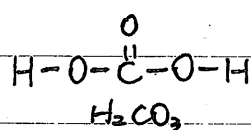
还原性: $HCl < H_2S < Cl^{-} < S^{2-}$ 置换反应 $Cl_2 + S^{2-} = S \downarrow + 2Cl^{-}$

粒 化学键



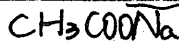


一般来说, 对于组成和结构相似的物质, 相对分子质量越大, 分子间作用力越强, 物质的熔沸点越高。 $HCl < HBr < HI$

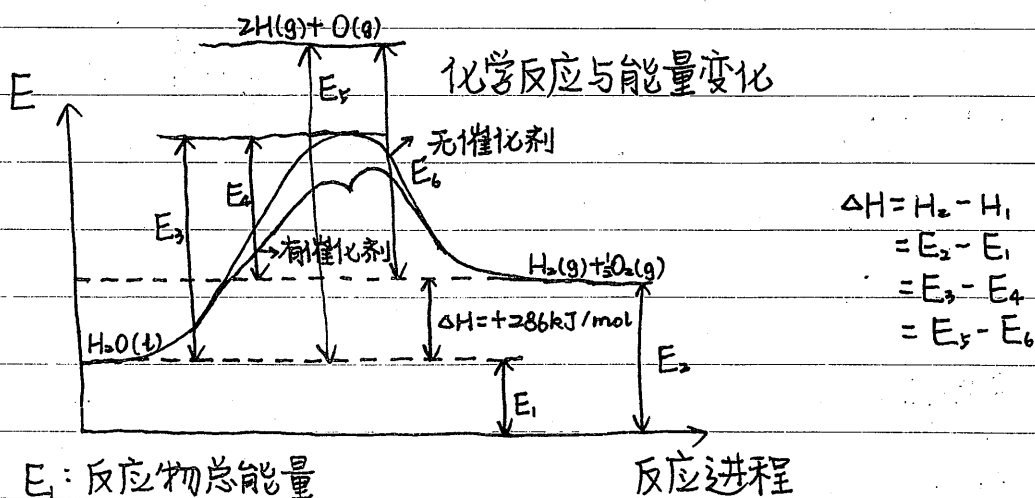


有化学键破坏的变化不一定是化学变化, 如 HCl 溶于水, $NaCl$ 熔化都有化学键破坏, 但无新化学键生成, 故属于物理变化。

有离子键、极性、非极性共价键 (有机物)



Si^{4-} 不能稳定存在



E_1 : 反应物总能量

反应进程

E_2 : 生成物总能量

E_4 : 逆反应活化能

E_3 : 正反应活化能

E_5 : 旧化学键断裂吸收能量

E_6 : 新化学键形成放出能量

化学变化中的能量变化都是化学能和热能间的相互转化。×

(原电池和电解池中有电能)

4种放热反应:

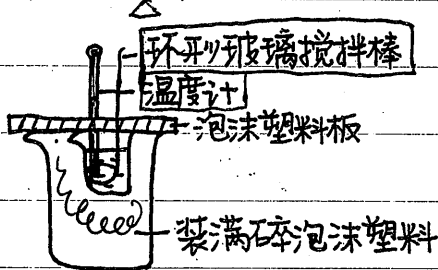
- (1) 大多数化合反应
- (2) 所有的燃烧反应
- (3) 酸碱中和反应
- (4) 金属与酸的反应

4种吸热反应:

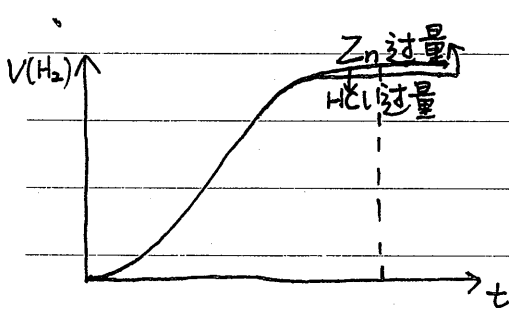
- (1) 大多数分解反应
- (2) 盐的水解
- (3) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 与 NH_4Cl 的反应
- (4) C 和 CO_2 、 C 和 $H_2O(g)$ 的反应

反应热 ΔH 与测定条件(温度、压强等)有关, 与平衡移动不一定有关。

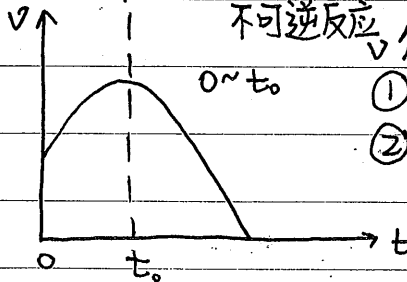
测定中和热



燃烧热是数值(正)
(1mol 物质! 生成液态水!)
完全燃烧!



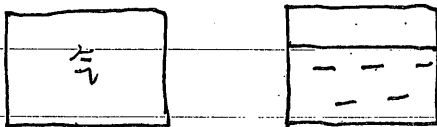
化学反应速率



$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

不可逆反应 (↑可能原因)

- ① 该反应放热
- ② 产物中有催化剂 (自身催化剂)



体系液体分散)

纯液体无浓度概念

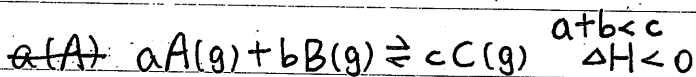
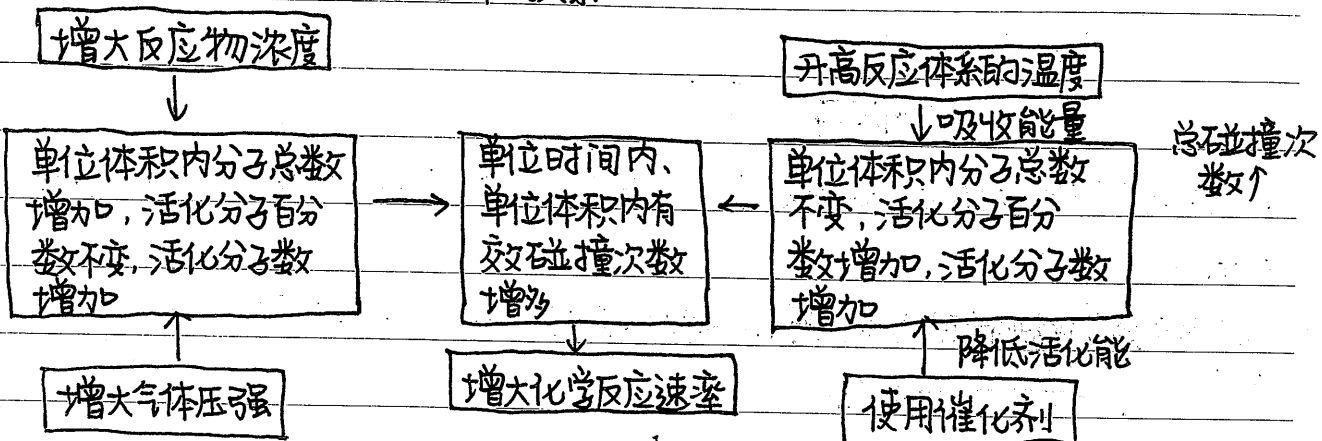
影响化学反应速率的因素:

1. 内因: 反应物本身的性质

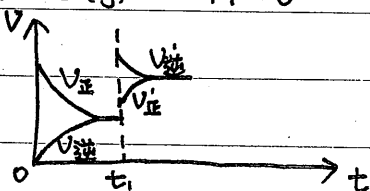
2. 外因: 反应物浓度、温度、压强、催化剂、其他(接触面增大、光照、超声波、形成原电池原理等)

有效碰撞: 活化分子之间能够引发化学反应的碰撞。

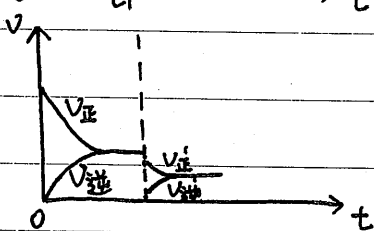
活化分子、有效碰撞与反应速率的关系:



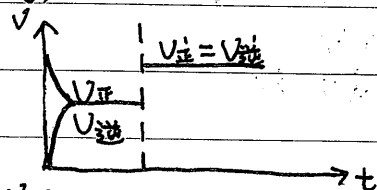
增大压强或升高温度



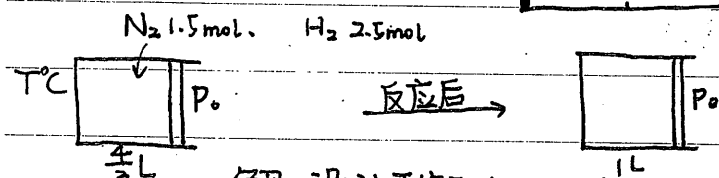
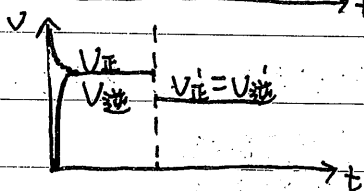
减小压强或降低温度



正催化剂或增大压强



负催化剂或减小压强



解: 设达平衡时 N_2 反应了 x mol
 $N_2 + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$n_{初}(mol)$	1.5	2.5	0
$\Delta n(mol)$	x	$3x$	$2x$
$n_{末}(mol)$	$1.5-x$	$2.5-3x$	$2x$

据题意 $\frac{1.5+2.5}{1.5-x+2.5-3x+2x} = \frac{4L}{1L}$

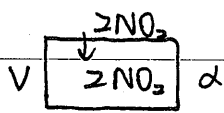
解之 $x = 0.5$

$\alpha(N_2) = \frac{\Delta n(N_2)}{n_{初}(N_2)} \times 100\%$

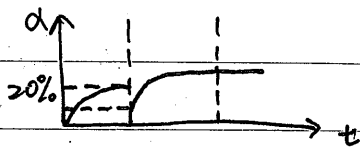
$\alpha(H_2) = \frac{\Delta n(H_2)}{n_{初}(H_2)} \times 100\%$

$K = \frac{c(NH_3)}{c(N_2) \cdot c^3(H_2)}$

化学平衡常数 (只与温度有关)

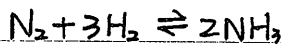
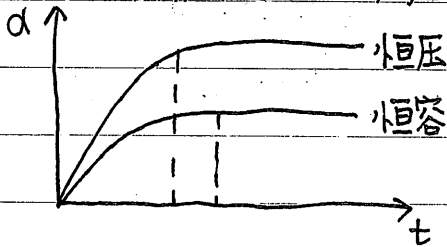


越热颜色越深

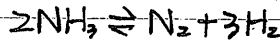
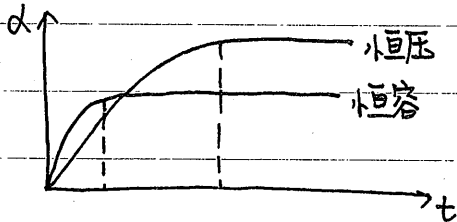


① 稀溶液中进行的反应, 如有水参加, 由于水的浓度视为常数而不必出现在表达式中。

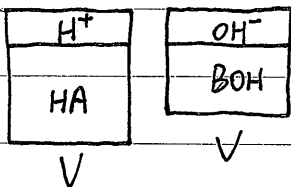
② 非水溶液中进行的反应, 若有水参加或生成, 则应出现在表达式中。



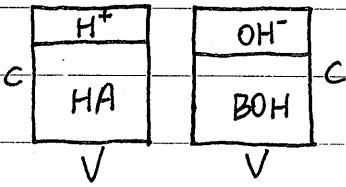
气体系数和相等
温度不变时
恒压 = 恒容



弱电解质的电离

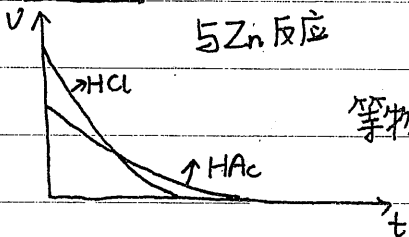
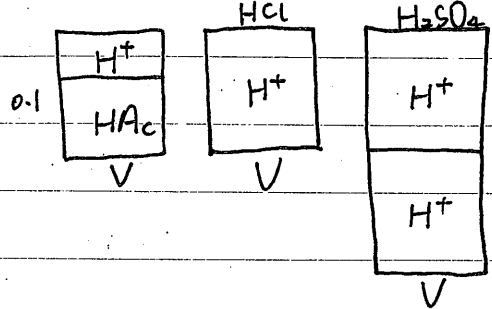
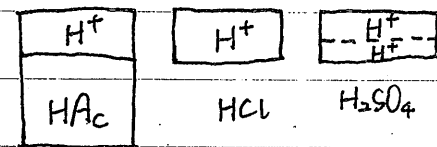


混合显酸性
谁过量显谁性



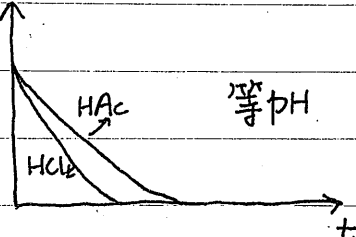
等体积混合 → 恰好完全中和

溶液显碱性
谁强显谁性

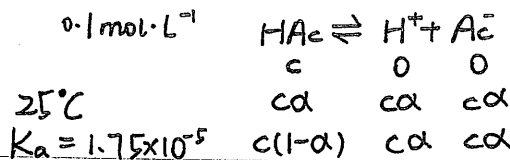
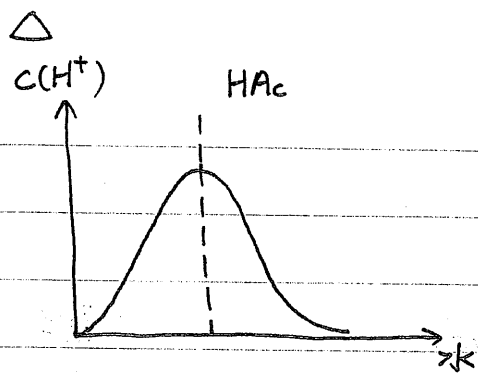


与Zn反应

等物质的量



等pH



$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \approx \frac{c \cdot \alpha^2}{1} = c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \text{稀释定律} = 1.32\%$$

越稀越电离

$$c(\text{H}^+) = \frac{n(\text{H}^+)}{V} = c \cdot \alpha = \sqrt{Kc} \quad \text{pH} = 2.87$$

判断弱电解质的三个角度:

一. 弱电解质的定义, 即弱电解质不能完全电离, 如测 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液的 $\text{pH} > 1$

二. 弱电解质存在电离平衡, 条件改变, 平衡移动, 如 $\text{pH} = 1$ 的 CH_3COOH 加水稀释 10 倍 $1 < \text{pH} < 2$.

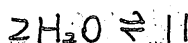
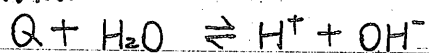
三. 弱电解质形成的盐类能水解, 如判断 CH_3COOH 为弱酸可用下面两个现象: (1) 配制某浓度的 NaAc 溶液, 向其中加入几滴酚酞试液。现象: 溶液变为浅红色。

(2) 用玻璃棒蘸取一定浓度的 NaAc 溶液滴在 pH 试纸上, 测其 pH 。现象: $\text{pH} > 7$ 。

后备 H^+

水的电离和溶液的酸碱性

+57.3 kJ/mol



55.6	0	0
10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}
55.6	10^{-7}	10^{-7}

$$K_w = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot K = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

外界因素对水的电离平衡的影响

(1) 温度: 温度升高, 促进水的电离, K_w 增大; 温度降低, 抑制水的电离, K_w 减小。

(2) 酸、碱: 抑制水的电离, K_w 不变。

(3) 能水解的盐: 促进水的电离, K_w 不变。

溶液的酸碱性取决于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小。

测定 pH : ① 用 pH 试纸测定

将 pH 试纸放在表面皿上, 用玻璃棒蘸取待测液点在干燥的 pH 试纸上, 试纸变色后与标准比色卡对比, 读出 pH 。

② pH计测定: 可精确测定溶液的pH。

指示剂	变色范围的pH		
石蕊	< 5.0 红色	5.0 ~ 8.0 紫色	> 8.0 蓝色
甲基橙	< 3.1 红色	3.1 ~ 4.4 橙色	> 4.4 黄色
酚酞	< 8.2 无色	8.2 ~ 10.0 浅红色	> 10.0 红色

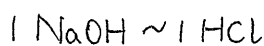
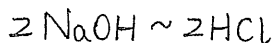
滴定时: 左手控制滴定管活塞, 右手摇动锥形瓶, 眼睛注视锥形瓶内颜色变化。

误差分析 (标准酸滴定未知碱)

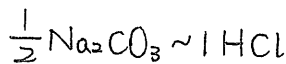
步骤	操作	V_A	C_B
洗涤	酸式滴定管未用标准液润洗	偏大	偏高
	碱式滴定管未用待测液润洗	偏小	偏低
	锥形瓶用待测液润洗	偏大	偏高
	锥形瓶洗净后还留有蒸馏水	不变	无影响
取液	放出碱液的滴定管开始有气泡, 放出液体后气泡消失	偏小	偏低
	酸式滴定管滴定前有气泡, 滴定终点时气泡消失	偏大	偏高
滴定	振荡锥形瓶时部分液体溅出	偏小	偏低
	部分酸液滴在锥形瓶外	偏大	偏高
	溶液颜色较浅时滴入酸液过快, 停止滴定后反加一滴碱液颜色无变化	偏大	偏高
读数	酸式滴定管滴定前读数正确, 滴定后俯视读数(或前仰后俯)	偏小	偏低
	酸式滴定管滴定前读数正确, 滴定后仰视读数(或前俯后仰)	偏大	偏高

若NaOH溶液部分变质

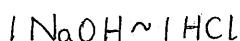
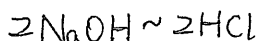
① 若用HCl滴NaOH, 用甲基橙作指示剂



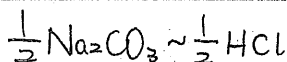
所用HCl量不受影响



用酚酞作指示剂



所用HCl量减少

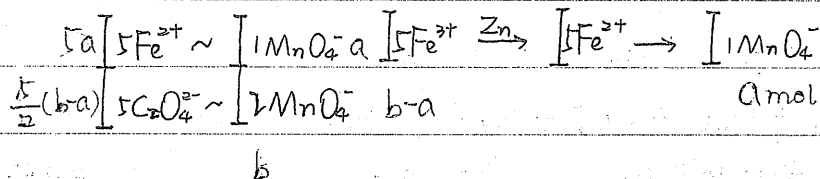
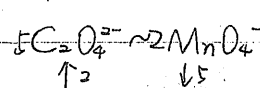
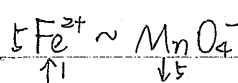


② 若用NaOH滴HCl, 用甲基橙或酚酞作指示剂, 所用HCl量均不受影响

酸碱中和滴定

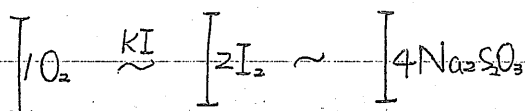
画图

① 用KMnO₄滴定FeC₂O₄和FeSO₄确定两者的量

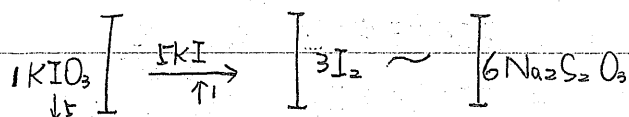


空气中CO₂会干扰酸碱中和滴定, O₂会干扰氧化还原滴定

② 测定溶液中O₂含量 / KIO₃含量



变成I₂是为了确定反应终点



作空白对照实验, 在纯水中做实验, 排除O₂反应消耗Na₂S₂O₃的量

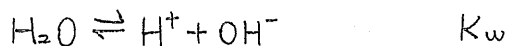
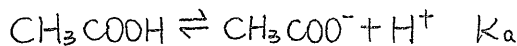
氧化性比I₂强的物质都可用此方法测定其含量

一、水解平衡的建立

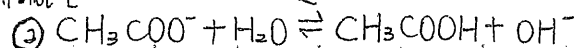
3. 盐类的水解

1. 理论推导

NaAc溶液呈碱性



0.1 mol·L⁻¹



碱常数

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.75 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-9}$$

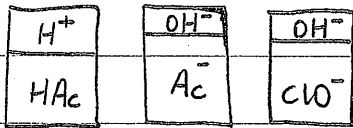
α: 水解度

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = 0.01\% \quad \text{越稀越水解}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c} = 10^{-5} \quad \text{pOH} = 5 \quad \text{pH} = 9 \quad \text{精确值} 8.88$$

加酚酞会变红

2. 图示表达

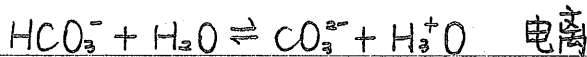
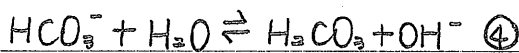
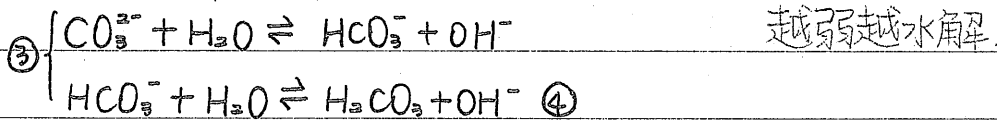
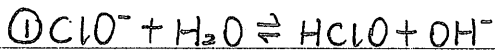


二. 盐类水解的离子方程式的书写

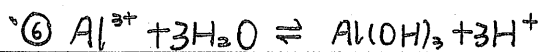
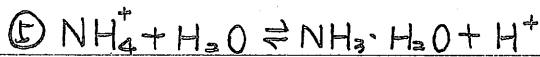
1. 单水解 ClO^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ , Al^{3+} 的单水解.

(1) 标可逆符号的意义 (2) 不写沉淀符号、气体符号的原因.

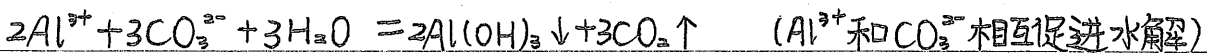
(3) 多元弱酸的阴离子的多步水解 (4) 弱碱阳离子的一步水解.



(NaHCO_3 呈碱性原因: ① HCO_3^- 水解 ② HCO_3^- 水解程度比电离程度大)



2. 双水解



NaCl 强酸强碱盐

NaAc 强碱弱酸盐 (显碱性)

NH_4Cl 强酸弱碱盐 (显酸性)

NH_4Ac 弱酸弱碱盐

① 相互促进双水解
② 看水解程度

总结: 有弱才水解, 越弱越水解, 谁强显谁性, 两弱双水解.

NH_4^+ 和 AlO_2^- , NH_4^+ 和 SiO_3^{2-} 要双水解

越热越水解, 越稀越水解.

三. 影响盐类水解平衡的内因及应用.

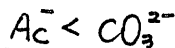
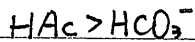
$$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 \quad K_b = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-11}} = 2 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-4}}{0.1}} = \sqrt{20} \times 10^{-3} = 4.5\%$$

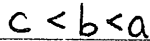
$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{2 \times 10^{-4} \times 0.1}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \lg 2 \times 10^{-5} = -\frac{1}{2} (-5 + \lg 2) = 2.35 \quad \text{pH} = 11.65$$

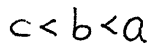
OH ⁻	OH ⁻
Ac ⁻	CO ₃ ²⁻



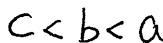
① 同浓度的 a. Na₂CO₃ b. Na₂SO₃ c. Na₂SO₄ pH值大小



② 同浓度的 a. NaHCO₃ b. NaHSO₃ c. NaHSO₄ pH值大小



③ 同浓度的 a. NaCl b. MgCl₂ c. AlCl₃ pH值大小



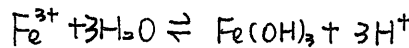
碱性: $Mg(OH)_2 > Al(OH)_3$

酸性: $Mg^{2+} < Al^{3+}$

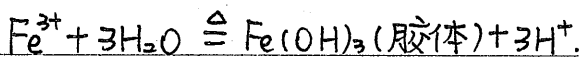
四. 影响盐类水解平衡的外因及应用.

(1) 温度 越热越水解

① 制备氢氧化铁胶体



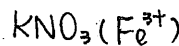
在沸水中逐滴加入 5~6 滴饱和 FeCl₃ 溶液, 继续煮沸至溶液变成红褐色, 停止加热.



让 HCl 气体挥发

抑制平衡左移

② 除去硝酸钾溶液中的铁离子



③ 用纯碱洗涤油污(油污在碱性较强的条件下更易分解)

(2) 浓度

越稀越水解

但 pH 值越向 7 靠拢

① Mg 与 NH₄Cl 的反应

② Na 与水及 CuSO₄ 溶液反应的快慢比较

(3) 同离子效应 (抑制)

① 配制 FeCl₃、FeSO₄、AgNO₃ 溶液

① 在 FeCl₃ 固体中加入浓盐酸, 再加水稀释.

② 在 FeSO₄ 固体中加入稀硫酸, 再加入少量铁屑

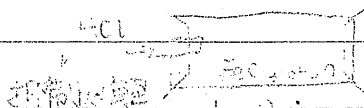
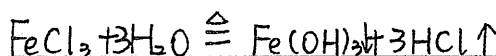
加酸抑制水解.

③ 在 AgNO₃ 固体中加入稀硝酸

② 制备 FeCl₃、MgCl₂ 固体

制备 FeCl₃: 蒸发浓缩, 冷却结晶

FeCl₃·6H₂O 在 HCl 气流保护下加热



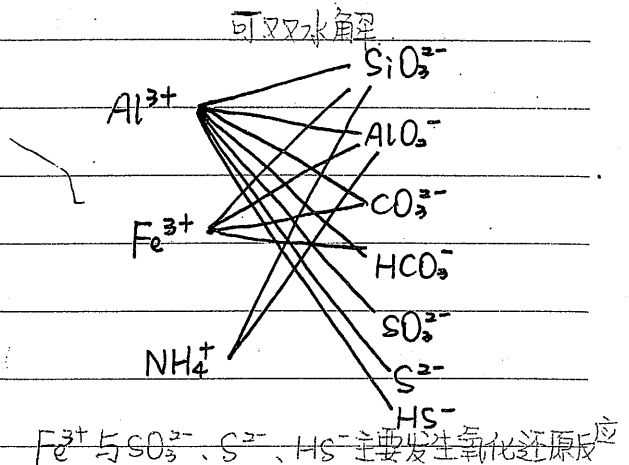
加热 $FeSO_4$ 溶液制备 $Fe_2(SO_4)_3$ 固体

(4) 离子反应 (促进)

① 泡沫灭火剂 (HCO_3^- , Al^{3+})

H_2O , CO_2 , $Al(OH)_3$ (阻燃剂)

(分解生成 Al_2O_3 和 H_2O 时吸热
 Al_2O_3 覆盖在燃烧物表面)

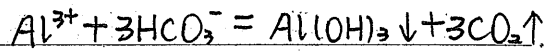


② 除去 $MgCl_2$ 溶液中的 Fe^{3+} 杂质

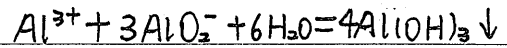
加 $Mg(OH)_2$, MgO , $MgCO_3$ 其中一种

除去 $CuSO_4$ 溶液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 杂质

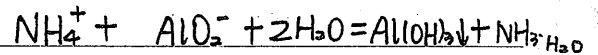
① 加 H_2O_2 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$



② 加 $Cu(OH)_2$, CuO , $CuCO_3$, $Cu_2(OH)_2CO_3$



③ 过滤

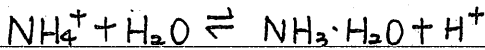


③ 草木灰与氨态肥不能合用.

CO_3^{2-} 和 NH_4^+ 相互促进水解.

比较同浓度的 ① $(NH_4)_2CO_3$ ② $(NH_4)_2SO_3$ ③ $(NH_4)_2SO_4$

④ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液中 NH_4^+ 浓度大小. ① < ② < ③ < ④



mol/L	①	②	③	④
	1.8	1.8	1.8	1.8
	1.6	1.7	1.8	1.9
⑤ NH_4HCO_3	0.89	⑥ NH_4HSO_3	0.89	⑦ NH_4HSO_4
	0.85	0.91	0.93	⑧ NH_4Cl
				0.89
				⑨ NH_4Ac
				0.87

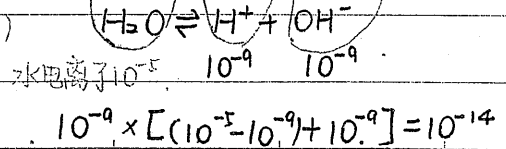
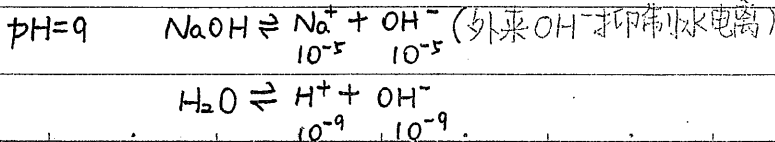
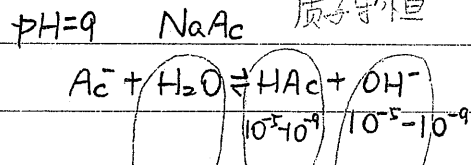
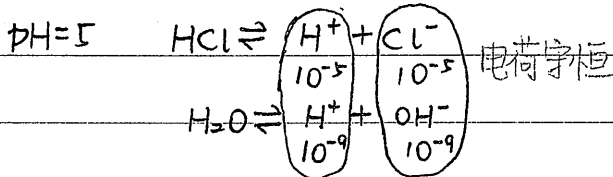
$HAc > H_2CO_3$

$Ac^- < HCO_3^-$

① < ④ < ⑧ < ⑥ < ⑦ < ① < ② < ③ < ④

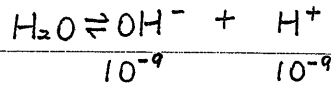
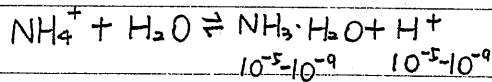
$c(NH_4^+)$ 相同 ⑤ > ⑨ > ⑧ > ⑥ > ⑦ > ① > ② > ③ > ④

五. 从水的电离角度讨论盐类的水解



$10^{-9} \times (10^{-5} + 10^{-9}) = 10^{-14}$

$10^{-9} \times 10^{-5} = 10^{-14}$
 $\Delta c(HAc) + c(H^+) = c(OH^-)$

pH=5 NH₄Cl

$$\Delta c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

促进水电离

1. (1) $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ (水电离受抑制)① pH=5 溶质可能为 HCl, HAc, NaHSO₄ (抑制水电离)② pH=9 溶质可能为 NaOH, NH₃·H₂O(2) $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (水电离被促进)① pH=5, 溶质可能为 NH₄Cl2. (1) $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ① pH=5 溶质可能为 HCl, HAc, NaHSO₄② pH=9 溶质可能为 NaOH, NH₃·H₂O(2) $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

① pH=9 溶质可能为 NaAc.

六. 三条等式与一条不等式的讨论

1. 电荷守恒

2. 物料守恒

3. 第三条守恒

溶质	HAc	NaAc	NH ₄ Cl	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
① 电荷守恒	(1)	(2)	(3)	(4)	
② 物料守恒	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
③ 第三条守恒	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)

对于 c mol/L 的 HAc 溶液

(1) $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Ac}^-)$

(5) $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = c \text{ mol/L}$

(10) $c(\text{HAc}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c \text{ mol/L}$

对于 NaAc 溶液

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

(6) $\frac{c(\text{Na}^+)}{c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-)} = 1$

(11) $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HAc})$ (质子守恒)

第三条守恒 $[HAc] + 2[H^+] = 2[OH^-] + [Ac^-]$ (不是质子守恒)

☆ 书写浓度比为 1:1 的 HAc 和 NaAc 的混合溶液的物料守恒 $\frac{c(Na^+)}{c(HAc) + c(Ac^-)} = \frac{1}{2}$

☆ 书写浓度比为 a:b 的 NaOH 与 NaAc 的混合溶液的物料守恒 $\frac{c(Na^+)}{c(HAc) + c(Ac^-)} = \frac{a+b}{b}$

对于 NH_4Cl 溶液

(3) $[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$

(7) $\frac{[Cl^-]}{[NH_4^+] + [NH_3 \cdot H_2O]} = \frac{1}{1}$

(12) $[H^+] = [OH^-] + [NH_3 \cdot H_2O]$ (质子守恒)

对于 Na_2CO_3 溶液或 $NaHCO_3$ 溶液

(4) $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$

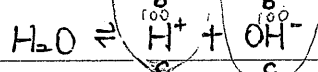
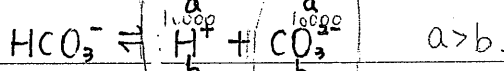
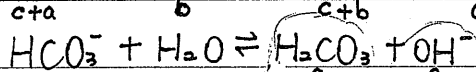
(8) $\frac{[Na^+]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]} = \frac{2}{1}$

(9) $\frac{[Na^+]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]} = \frac{1}{1}$

(13) $c(OH^-) = c(H^+) + c(HCO_3^-) + 2c(H_2CO_3)$ (质子守恒)

(14) $c(OH^-) + c(CO_3^{2-}) = c(H^+) + c(H_2CO_3)$ (质子守恒)

△ 背 $NaHSO_3$ (酸性) $c(OH^-) + c(SO_3^{2-}) = c(H^+) + c(H_2SO_3)$
 $NaHS$ $c(OH^-) + c(S^{2-}) = c(H^+) + c(H_2S)$



$c(Na^+) > c(HCO_3^-) > c(OH^-) > c(H_2CO_3) > c(H^+) > c(CO_3^{2-})$

☆ 书写浓度比为 1:1 的 $(NH_4)_2SO_4$ 与 NaCl 溶液中三种守恒

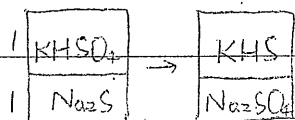
电荷守恒: $c(NH_4^+) + c(Na^+) + c(H^+) = 2c(SO_4^{2-}) + c(Cl^-) + c(OH^-)$

物料守恒: 6条

质子守恒: $c(H^+) = c(OH^-) + c(NH_3 \cdot H_2O)$

☆ 书写将浓度相等的 $KHSO_4$ 与 Na_2S 溶液等体积混合后的三种守恒

电荷守恒: $c(K^+) + c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + 2c(SO_4^{2-}) + 2c(S^{2-}) + c(HS^-)$

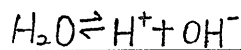


质子守恒: $c(H^+) + c(H_2S) = c(OH^-) + c(S^{2-})$

物料守恒: $\frac{c(K^+) + c(Na^+)}{c(SO_4^{2-}) + c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(H_2S)} = \frac{3}{2}$

4. 不等式

(1) HAc 溶液 $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$ $\frac{c(H^+)}{10^{-5}} = \frac{c(Ac^-)}{10^{-5} - 10^{-9}} + \frac{c(OH^-)}{10^{-9}}$
 $[HAc] > [H^+] > [Ac^-] > [OH^-]$



(2) NaAc 溶液 $[Na^+] > [Ac^-] > [OH^-] > [HAc] > [H^+]$

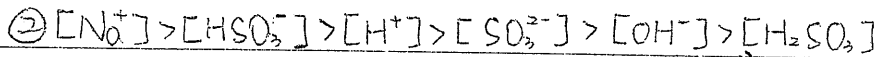
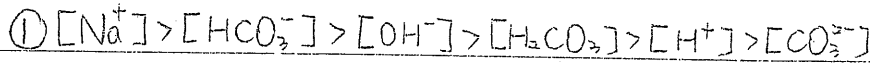
(3) NH_4Cl 溶液 $[Cl^-] > [NH_4^+] > [H^+] > [NH_3 \cdot H_2O] > [OH^-]$

(4) H_2CO_3 溶液 $[H_2CO_3] > [H^+] > [HCO_3^-] > [CO_3^{2-}]$ ($[OH^-]$)
 由二级电离决定 由 $c(H^+)$ 决定

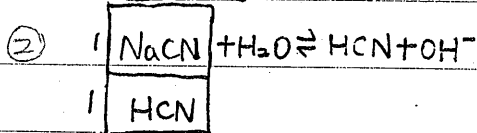
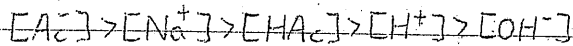
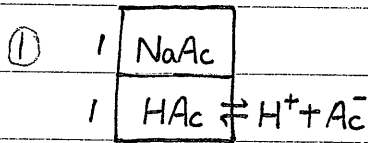
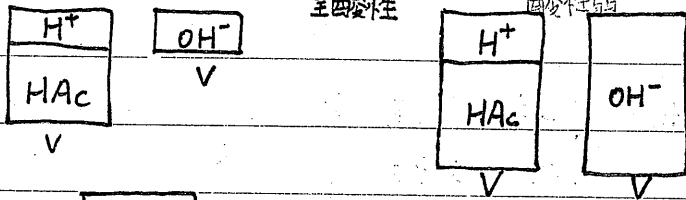
(5) Na_2CO_3 溶液 (Na_2SO_3 溶液) ① $[Na^+] > [CO_3^{2-}] > [OH^-] > [HCO_3^-] > [H_2CO_3]$ ($[H^+]$)

② $[Na^+] > [SO_3^{2-}] > [OH^-] > [HSO_3^-] > [H_2SO_3]$ ($[H^+]$)

(6) NaHCO_3 溶液 (NaHSO_3 溶液)

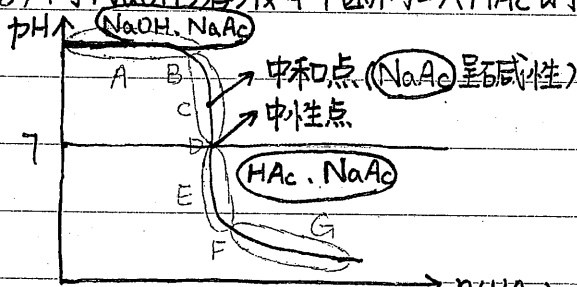


(7) 浓度比为 1:1 的 HAc 与 NaAc (或 HCN 与 NaCN) 的混合溶液



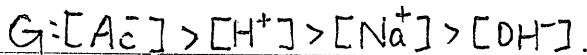
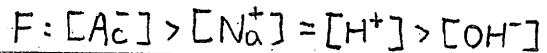
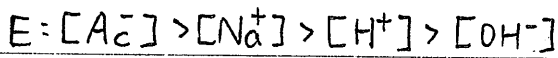
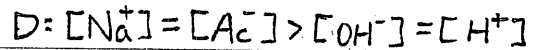
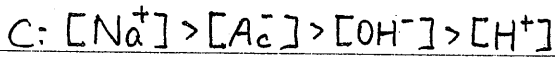
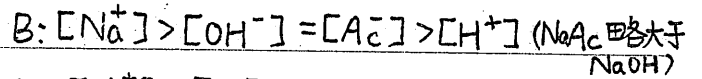
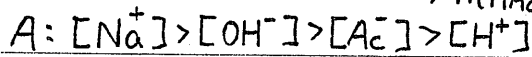
$c(\text{Na}^+) = \frac{1}{2}([\text{HA}] + [\text{A}^-])$ (物料守恒)

(8) 向 NaOH 溶液中不断加入 HAc 的各离子浓度大小变化情况讨论.

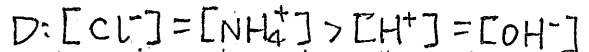
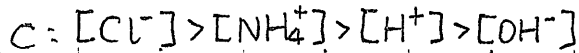
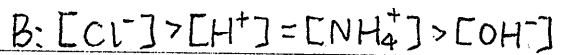
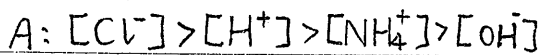
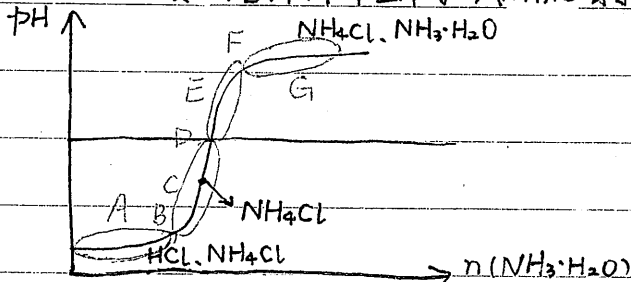


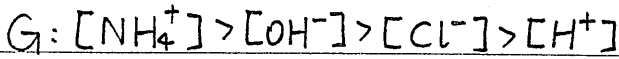
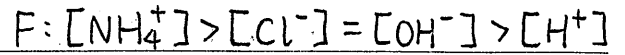
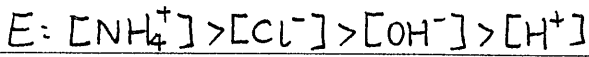
$c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Ac}^-)$

指示剂: 酚酞 (中和点: 碱性)



向 盐酸 溶液中不断加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的各离子浓度大小变化情况.



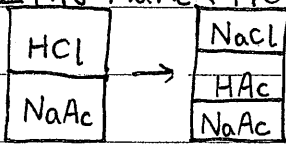


1. 若 $A > B > C > D$

呈酸性 D一定为 OH^- , A一定为阴离子(电荷守恒) $\left\{ \begin{array}{l} \text{酸性较强 } B \text{ 为 } H^+, C \text{ 为 阳离子} \\ \text{酸性较弱 } B \text{ 为 阳离子}, C \text{ 为 } H^+ \end{array} \right.$

呈碱性 D一定为 H^+ , A一定为阳离子 $\left\{ \begin{array}{l} \text{碱性较强 } B \text{ 为 } OH^-, C \text{ 为 阴离子} \\ \text{碱性较弱 } B \text{ 为 阴离子}, C \text{ 为 } OH^- \end{array} \right.$

2. 常温下将 NaAc, HCl 混合后呈中性

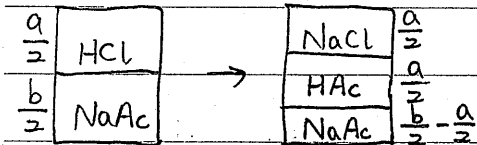


$$c(Na^+) + c(H^+) = c(Cl^-) + c(Ac^-) + c(OH^-)$$

$$c(Na^+) = c(Cl^-) + c(Ac^-)$$

$$\therefore c(Na^+) > c(Cl^-)$$

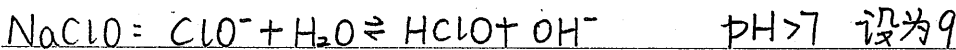
$$\therefore c(Na^+) = c(HAc) + c(Ac^-) \therefore c(Cl^-) = c(HAc)$$



$a \text{ mol/L HCl } V$ } 混合后呈
 $b \text{ mol/L NaAc } V$ } 中性

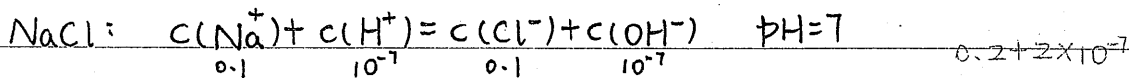
$$K_a = \frac{10^{-7} \times \frac{b-a}{2}}{\frac{a}{2}} \quad HA_c \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

3. 等V等c的NaClO与NaCl离子总数



$$c(Na^+) + c(H^+) = c(ClO^-) + c(OH^-)$$

0.1 10^{-9} $0.1 + 10^{-4} - 10^{-5}$ 10^{-5} $0.2 + 2 \times 10^{-9}$

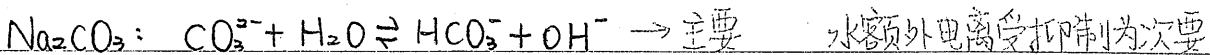


设V为1L, c为0.1 mol/L

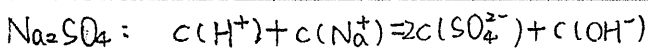
$$N(NaCl) > N(NaClO)$$

NaClO使水额外电离出的 H^+ 和 OH^- 减少

4. 等V等c的 Na_2SO_4 与 Na_2CO_3 离子总数



$$c(H^+) + c(Na^+) = c(OH^-) + c(HCO_3^-) + 2c(CO_3^{2-})$$



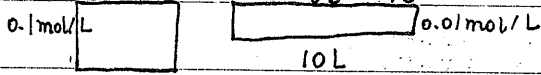
$$N(Na_2CO_3) > N(Na_2SO_4)$$

结论: 等V等c的强酸强碱A与强酸弱碱B的离子总数比较:

若B为一步水解, 则 $N_A > N_B$ (水额外电离受抑制)

若B为多步水解, 则 $N_A < N_B$ (以离子增加为主)

5. 0.1 mol/L 的HAc溶液A与0.01 mol/L的HAc溶液B分别与等V等c的NaOH溶液完全中和, 则 $\frac{V_A}{V_B} = \frac{1}{10}$



6. 若已知 $H_2B \rightleftharpoons H^+ + HB^-$ $HB^- \rightleftharpoons H^+ + B^{2-}$

NaHB 0.1 mol/L pH=3 $\rightarrow c(H^+) = 10^{-3}$ mol/L

求 H_2B 0.1 mol/L $c(H^+)$?



抑制电离

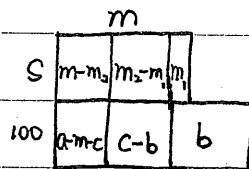
$\therefore c(H^+) < 0.1 + 10^{-3} = 0.101$ mol/L

4. 难溶电解质的溶解平衡

溶解度: 在一定温度下100g的水所能溶解的 ^{最大} 物质的质量。



$\frac{S}{100} = \frac{m_{质}}{m_{剂}}$

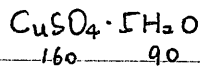
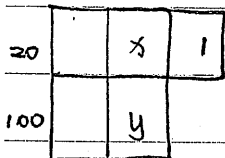


$c = \frac{1000P}{M} \cdot \frac{S}{100 + S}$

$\frac{S}{100} = \frac{m_2 - m_1}{c - b} = \frac{m - m_2}{a - m - c} = \frac{m - m_1}{a - m - b}$

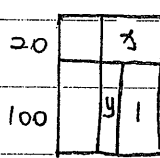
↑水 bg ↓m, g

↑水 cg ↓m₂g



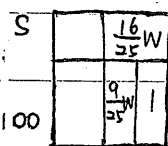
$\frac{x}{y} = \frac{20}{100}$

$\frac{x+1}{y} = \frac{160}{90}$



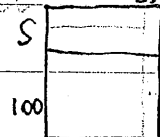
$\frac{x}{y} = \frac{160}{90}$

$\frac{x}{y+1} = \frac{20}{100}$



蒸发 1g水析出 Wg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

$\frac{\frac{16}{25}W}{\frac{9}{25}W + 1} = \frac{S}{100}$



饱和 $Ca(OH)_2$ 中为 CaO

一、溶解平衡的建立 (包括电离和溶解)

1. 溶解平衡的离子方程式 $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$AgCl = Ag^+ + Cl^-$ 电离方程式

(1) 与电离方程式的区别 $Fe(OH)_3$ 的电离、溶解: $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$

(2) 溶解度的等级 难溶(0.01g) 微溶(0.1g) 可溶(10g) 易溶

(3) 溶解平衡的主体(难溶物、微溶物、弱碱)

2. 平衡的建立过程

(1) $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $K_{sp} = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 1.8 \times 10^{-10}$

(2) 从正反应方向建立平衡 $AgCl$ 为固体, 默认浓度为1

若向 1L 水中逐渐加入 $AgCl$ 固体

$n(AgCl) / mol$	1×10^{-5}	$\sqrt{1.8} \times 10^{-5}$	1×10^{-4}
$c(AgCl) / mol \cdot L^{-1}$	1×10^{-5}	$\sqrt{1.8} \times 10^{-5}$	$\sqrt{1.8} \times 10^{-5}$
Q_c	1×10^{-10}	1.8×10^{-10}	1.8×10^{-10}
具体情况	$Q_c < K_{sp}$, 溶液不饱和, 能继续溶解	$Q_c = K_{sp}$, 溶液恰好饱和, 无沉淀	$Q_c = K_{sp}$, 饱和溶液与沉淀共存

以上状态均为稳定状态

(3) 从逆反应方向建立平衡

$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $K_{sp} = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 1.8 \times 10^{-10}$

若将下列溶液等体积混合

$c(AgNO_3) / mol \cdot L^{-1}$	$c(NaCl) / mol \cdot L^{-1}$	混合后 Q_c	具体情况
2×10^{-5}	2×10^{-5}	1×10^{-10}	$Q_c < K_{sp}$ 溶液不饱和, 能继续溶解
$2\sqrt{1.8} \times 10^{-5}$	$2\sqrt{1.8} \times 10^{-5}$	1.8×10^{-10}	$Q_c = K_{sp}$ 溶液恰好饱和, 无沉淀
2×10^{-4}	2×10^{-4}	1×10^{-8}	$Q_c > K_{sp}$ 出现沉淀, 最后为饱和溶液与沉淀共存

平衡即将移动的临界稳定状态

(不能称为过饱和状态) 暂时稳定 无结晶(沸腾)中心

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

1	0	0
c	c	c
1-c	c	c
0	10^{-4}	10^{-4}
x	x	x
x	$10^{-4}-x$	$(10^{-4}-x) = 1.8 \times 10^{-10}$

若某离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 时, 即可认为该离子不存在

(4) 只含一种溶质的溶解平衡中 S (溶解度) 与 K_{sp} 的关系

① 饱和溶液中 c 与 S 的关系

$$c = \frac{1000\rho}{M} \times \frac{S}{S+100}$$

因为稀溶液 $\rho=1$
因为 S 很小所以 $S+100 \approx 100$

$$c = \frac{10S}{M} \text{ 或 } S = \frac{cM}{10} \quad \textcircled{1} \frac{M}{10} \sqrt{K_{sp}} \quad \textcircled{2} \frac{M}{10} \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

② 具体例题

例1: 在 25°C 时, 由 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 求 AgCl 饱和溶液的溶解度

$$S = \frac{cM}{10} = \frac{\sqrt{1.8 \times 10^{-10}} \times 143.5}{10} = 1.9 \times 10^{-4} \text{g}$$

$$20^\circ\text{C}: S = 1.5 \times 10^{-4} \text{g}$$

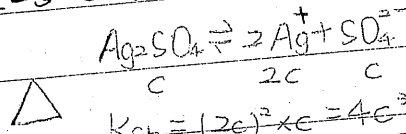
例2: 在 20°C 时, 由 BaSO_4 的溶解度为 $2.4 \times 10^{-4} \text{g}$, 求该温度下 K_{sp} .

$$c = \frac{10S}{M} = \frac{10 \times 2.4 \times 10^{-4}}{233} \approx 1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

$$K_{sp} = c^2 = 1 \times 10^{-10}$$

AgCl 在 $0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中溶解度大于在 $0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液中。
 $c(\text{Cl}^-)$ 大, 平衡左移

例3: 在 25°C 时, 由 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.4 \times 10^{-5}$ 求 Ag_2SO_4 饱和溶液的溶解度



$$K_{sp} = (2c)^2 \times c = 4c^3$$

$$\therefore c = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.4 \times 10^{-5}}{4}} = 0.479$$

$$20^\circ\text{C} \quad S = 0.7969$$

温度升高, Ag_2SO_4 溶解度降低。

3. 溶解平衡的影响因素

(1) 内因

$$S = \frac{cM}{10} \quad \textcircled{1} \frac{M}{10} \sqrt{K_{sp}} \quad \textcircled{2} \frac{M}{10} \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \quad \textcircled{3} \frac{M}{10} \sqrt[4]{\frac{K_{sp}}{27}}$$

同物质的溶解性一般比同温度下的溶解度 S , 它与 K_{sp} , M 及电解质形式有关

例: 比较 AgCl 与 Ag_2CrO_4 的溶解度

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$S = \frac{143}{10} \sqrt{1.8 \times 10^{-10}}$$

$$S = \frac{332}{10} \sqrt[3]{\frac{1.9 \times 10^{-12}}{4}}$$

<

(2) 外因

① 温度

一般来说, 大多数难溶物随温度升高而其溶解度增大, K_{sp} 也增大。
 除 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

② 浓度

例: 对 i 不饱和溶液; ii 饱和溶液; iii 有难溶物存在的饱和溶液进行加水稀释

难溶物和加水稀释的过程进行分析。

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10}$$

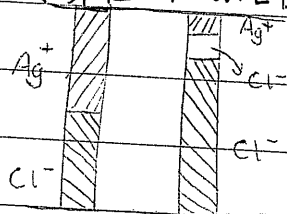
$$0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCl}$$

$$\sqrt{1.8 \times 10^{-10}} \times \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} < 1.8 \times 10^{-9} \times (0.1 + 1.8 \times 10^{-9}) \text{ 加水稀释}$$

$$1.8 \times 10^{-8} \times (0.01 + 1.8 \times 10^{-9})$$

③ 同离子效应

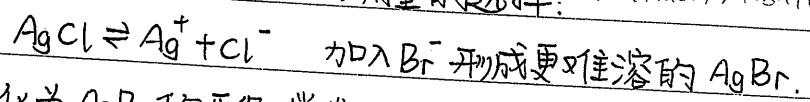
1. 求算在 0.1 mol/L 的 NaCl 饱和溶液中 AgCl 的溶解度。



$$S = \frac{cM}{10} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1 + 1.8 \times 10^{-9}}$$

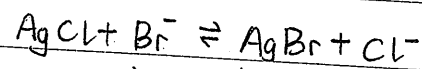
2. 重量法分析 AgNO₃ 纯度实验中 NaCl 用量的选择。
 要使 Ag⁺ 完全沉淀, $c(\text{Ag}^+) < 10^{-5}$ $c(\text{Cl}^-) > 1.8 \times 10^{-5}$
 $c(\text{NaCl}) > 1.8 \times 10^{-5}$

④ 离子反应



例: 求算 AgCl 转化为 AgBr 的平衡常数。

$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ $K_{sp}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$

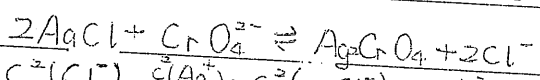


$$K = \frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-)} = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{AgBr})} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5.4 \times 10^{-13}} = 3.3 \times 10^2$$

例: 求算 AgCl 转化为 Ag₂CrO₄ 的平衡常数

$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.9 \times 10^{-12}$

关键公式: $S = \frac{M}{10N} \sqrt{K_{sp}}$ $S = \frac{M}{10N} \sqrt[4]{K_{sp}}$



$$K = \frac{c^2(\text{Cl}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{K_{sp}^2(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{1.8^2 \times 10^{-20}}{1.9 \times 10^{-12}} = 1.8 \times 10^{-8}$$

例 1: 将等体积的 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO₃ 和 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K₂CrO₄ 混合, 有无 Ag₂CrO₄ 沉淀? 已知 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.9 \times 10^{-12}$ Δ 混合后浓度减半

无 $Q_c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1 \times 10^{-12} < K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

2. 将足量 BaCO₃ 加入 ① 30 mL 水 ② 10 mL 0.2 mol/L Na₂CO₃ 溶液

③ 50 mL 0.01 mol/L BaCl₂ 溶液 ④ 100 mL 0.01 mol/L 盐酸中

溶解至溶液恰好饱和。则 Ba²⁺ 浓度大小 ③ > ④ > ① > ②

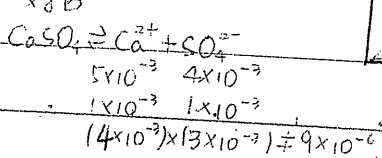
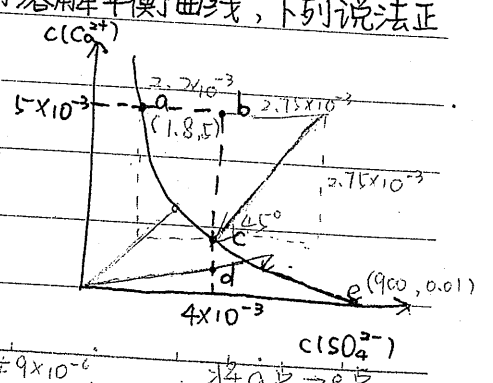
例: 常温下, $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 9 \times 10^{-6}$, 常温下 CaSO₄ 在水中的溶解平衡曲线, 下列说法正确的是 C

A. 在任何溶液中, $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$

B. b 点将有沉淀生成, 平衡后 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. a 点对应 K_{sp} 等于 c 点对应 K_{sp}

D. d 点溶液蒸发可变到 c 点

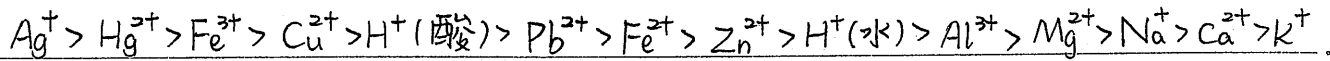


将 a 点 → e 点
 加入 $c(\text{SO}_4^{2-})$
 $(900 - 1.8) \times 10^{-3} + (5 - 0.01) \times 10^{-3}$

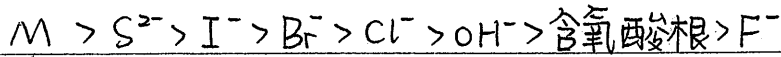
2. 放电过程

阳离子得电子或阴离子失电子使离子电荷降低的过程叫放电。

(1) 阴极：



(2) 阳极：



↓
活泼电极本身

惰性电极 (Pt, Au, 石墨)

3. 电解 (惰性电极) 的基本模型

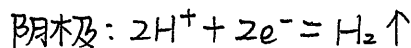
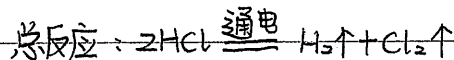
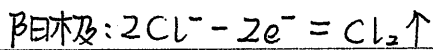
(1) 电解溶质型

电解 $CuCl_2$ (HCl) 溶液

实际电解对象：溶质 $CuCl_2$ 电解质溶液浓度降低

溶液 pH 减小 (Cl_2 溶于水) 电解质溶液复原 Cu 和 $Cl_2 \rightarrow CuCl_2$

HCl 溶液



溶液 pH 升高

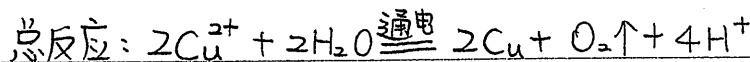
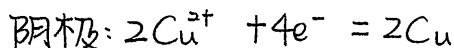
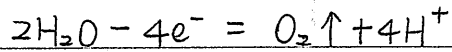
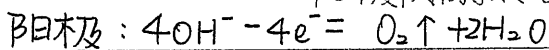
· 电解发生的大多是不自发的氧化还原反应，把电能转化成化学能

(2) 放氧生酸型

电解 $CuSO_4$ ($AgNO_3$) 溶液

$CuSO_4 (aq)$

阳极及阴离子放电



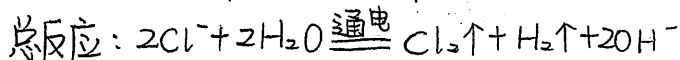
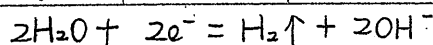
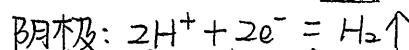
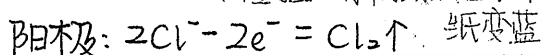
实际电解对象： $Cu(OH)_2$

电解质溶液 $c(Cu^{2+}) \downarrow$ $c(H_2SO_4) \uparrow$

溶液 pH 下降 (生成 H_2SO_4)

(3) 放氢生碱型

电解 NaCl 溶液



(检验) 有刺激性气味，湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝

实际电解对象: HCl

电解质溶液: $c(\text{NaCl}) \downarrow, c(\text{NaOH}) \uparrow$

溶液 pH 升高 (生成 NaOH)

(4) 电解水型

电解 Na_2SO_4 ($\text{NaOH}, \text{H}_2\text{SO}_4$) 溶液

实际电解对象: H_2O

电解质溶液浓度增大 (H_2O 减少)

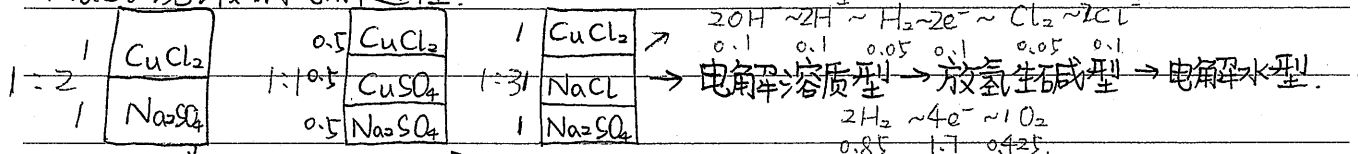
溶液 pH: Na_2SO_4 不变

NaOH 增大 $c(\text{OH}^-) \uparrow$

H_2SO_4 减小 $c(\text{H}^+) \uparrow$

例: 电解溶质溶液中溶质物质的量浓度之比分别为 1:2, 1:1, 1:3 的 CuSO_4 与

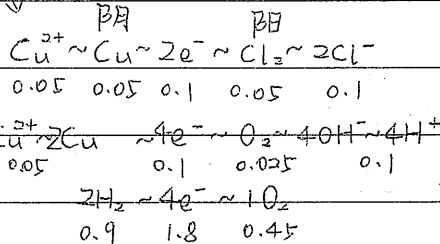
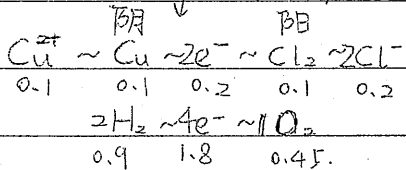
NaCl 溶液的电解过程



电解溶质型 → 电解水型

电解溶质型 → 放氧生酸型 → 电解水型

若 CuSO_4 溶液浓度 0.1 mol/L 体积 1 L 通过 2 mol 电子

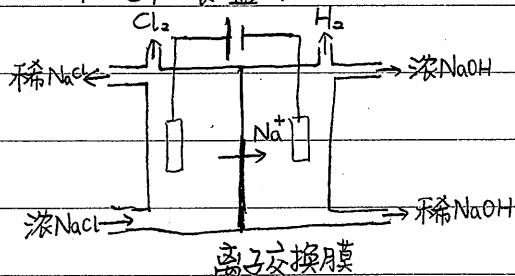


二、电解池的应用

只允许通过阳离子

(1) 电解饱和食盐水

(阳离子交换膜的作用: a. 防止 H_2 和 Cl_2 混合引起爆炸

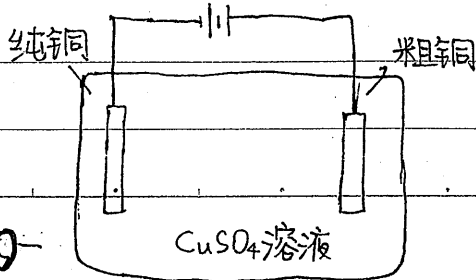


b. 避免 Cl_2 和 NaOH 反应生成, 而影响 NaOH 产量

(2) 铜的精炼

一般火法冶炼得到的粗铜中含有多种杂质 (如锌、铁、镍、银、金等)

牺牲阳极保护阴极



粗铜
阳极: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$

$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$

Ag } 阳极泥

Au }

精纯铜 阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ ($\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 氧化性比 Cu^{2+} 弱)

(3) 电镀

电镀是利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过程。

阴极：待镀金属制品 $M^{n+} + ne^- = M$

电镀液：含镀层金属离子的溶液

阳极：镀层金属 $M + ne^- = M^{n+}$

阴极： $Ag^+ > Cu^{2+} > H^+$

阳极： $M > Cl^- > OH^-$

放电

铅蓄电池 $Pb + PbO_2$

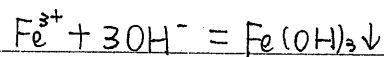
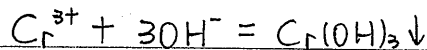
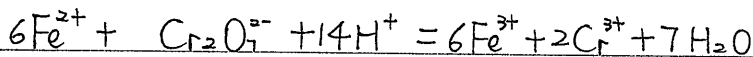
↑_阳 ↓_阴

(4) 处理含 $Cr_2O_7^{2-}$ (H^+) 的废水

用 Fe 作电极及电解废水，加入 $NaCl(aq)$ 增强溶液导电性

阳极： $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$

阴极： $2H^+ + 2e^- = H_2 \uparrow$



(5) 电冶金

三、金属的电化学腐蚀

1. 金属腐蚀的概念

本质：金属失去电子被氧化的过程。

2. 金属腐蚀分类 (接触的介质不同, 发生腐蚀的化学原理不同)

(1) 化学腐蚀

金属或合金跟接触到的物质 (O_2 , Cl_2 , SO_2 , 酸雾等) 直接发生化学反应

(2) 电化学腐蚀

形成多个微小的原电池

3. 电化学腐蚀的析氢腐蚀和吸氧腐蚀

溶液呈酸性

溶液呈弱酸性或中性

负极： $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$

$Fe - 2e^- = Fe^{2+}$

正极： $2H^+ + 2e^- = H_2 \uparrow$

$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

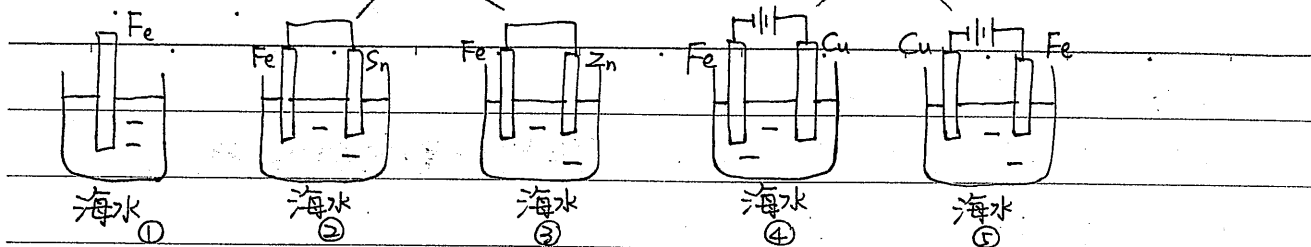
$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$

例：判断腐蚀速度

牺牲阳极及保护阴极

外加电流的阴极保护法



⑤ > ② > ① > ③ > ④

金属的电化学防护

1. 在金属表面覆盖保护层

2. 改变金属内部结构

3. 电化学保护法 (1) 牺牲阳极及保护阴极 (原电池原理)

(2) 外加电流的阴极保护法

第三章 有机化合物

一、有机物

1. 有机物：含碳的化合物，除碳的氧化物、碳酸(氢)盐及金属碳化物。

烃：^(tǐng)仅含碳氢两种元素的有机物。

烃的衍生物：除烃之外的有机物。

甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸

2. 有机物特点

(1) 多数难溶于水，易溶于有机溶剂。^{溶解性较好} (乙酸、乙酸^乙酯年内均能溶于水)

(2) 多数受热易分解、易燃烧 (C升价 \rightarrow +4价, CCl_4 不能燃烧)

(3) 多数是分子晶体、熔点低!

(4) 多数是非电解质、不能导电。

(5) 有机物参加的反应一般比较复杂，且速率慢，副反应多。“ \rightarrow ” = “ \rightleftharpoons ”

(6) 种类繁多，发展速度快。

二、最简单的有机物——甲烷

1. 甲烷的存在：池沼的底部(沼气)、煤矿坑道(坑气)、天然气(一般含80-97%)、油田气、海底可燃冰。

2. 甲烷的结构

甲烷的分子式：

$$D_{A \text{ 对 } B} (\text{相对密度}) = \frac{d_A}{d_B} = \frac{M_A}{M_B}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mg}{22.4L} \quad \text{标况下 } 1 \text{ mol 气体}$$

CH_4 最简式 实验式

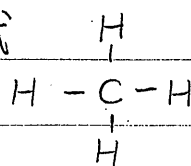
甲烷中C质量分数为75%，标准下密度为0.714g/L，求分子式。

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mg/mol \times 1mol}{22.4L} = \frac{Mg}{22.4L} = 0.714g/L$$

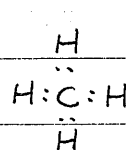
$$C_xH_y \quad x = \frac{16 \times 75\%}{12} = 1 \quad y = \frac{16 \times 25\%}{1} = 4$$

甲烷的分子结构：

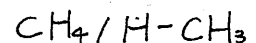
结构式



电子式

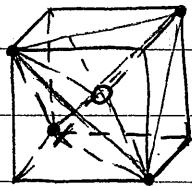


结构简式



甲烷的立体结构:

正四面体结构, 4个C-H键键长和键能相同, 键角相等 ($109^{\circ}28'$)



球棍模型

比例模型

下列事实中能证明甲烷的分子结构是以C为中心的正四面体结构 B

A. CH_3Cl 只代表一种物质

B. CH_2Cl_2 只代表一种物质

C. CHCl_3 只代表一种物质

D. CCl_4 只代表一种物质

3. 甲烷的物理性质:

无色、无味的气体, $\rho = 0.715 \text{ g/L}$ (标况), 极难溶于水.

4. 甲烷的化学性质:

(1) 稳定性: 通常情况下, 甲烷比较稳定, 与高锰酸钾、溴水等强氧化性, 与强酸、强碱均不发生反应.

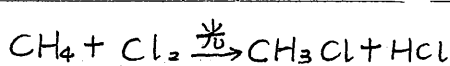
(2) 可燃性: 现象: 明亮的淡蓝色火焰, 放出大量的热 (H百分含量高)
(甲烷的氧化反应) (无黑烟: C彻底燃烧) (黄色火焰: 在外焰外面二次燃烧)

① 如何防止瓦斯爆炸? 严禁烟火, 控制反应物含量 (通风、检测)

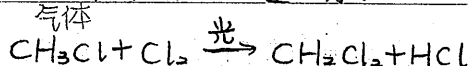
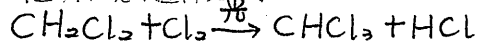
② 如何鉴别 H_2 、 CO 、 CH_4 ? (验纯后点燃, 分别在火焰上罩上干燥的烧杯和内壁涂有澄清石灰水的烧杯, 观察其现象)

(3) 取代反应

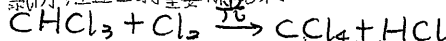
实验现象: a. 气体颜色变浅 (Cl_2 减少) b. 试管内壁有油状液滴出现 (有机物生成)
c. 试管内液面逐渐上升, d. 试管中出现少量白雾 (HCl 小液滴)



证明甲烷的立体结构.



氯仿, 工业上的重要溶剂



有机溶剂, 灭火剂.

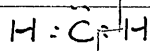
概念: 有机分子里的原子或原子团被其他原子或原子团所代替的反应.

用饱和食盐水: 防止 Cl_2 溶于水 (反应时有少量 NaCl 晶体析出: HCl 溶解, $c(\text{Cl}^-)$ 不变, $c(\text{Na}^+)$)

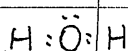
有机物

H

无机物

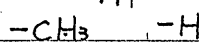


均裂

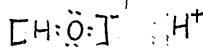


异裂

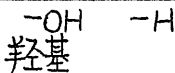
反应产物: 卤代烃



甲基



烃的衍生物

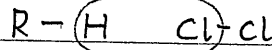
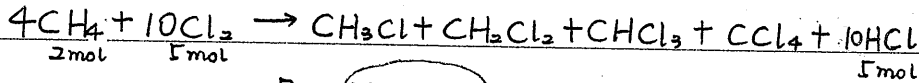


羟基

反应条件：①光照（提供能量使其均裂）

②与 $X_2(g)$ 卤素单质（若在水溶液中，在水的诱导下发生异裂）

例：若2mol甲烷与氯气发生反应，反应后两者均不剩余，有机产物物质的量相等，求 Cl_2 物质的量和HCl物质的量。



(4) 不稳定性 $CH_4 \xrightarrow{高温} C + 2H_2$ 条件：隔绝空气加热到1000℃

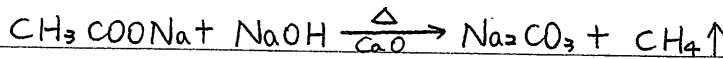
5. 甲烷的用途

(1) 做燃料（国家战略资源）。（可燃性）

(2) 制氯仿、四氯化碳、氢气和炭黑。（取代反应、不稳定性）

(3) 作其他有机化工原料。

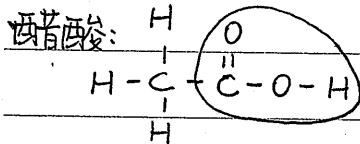
6. 甲烷的实验室制法



反应物：醋酸钠和石灰（CaO和NaOH）

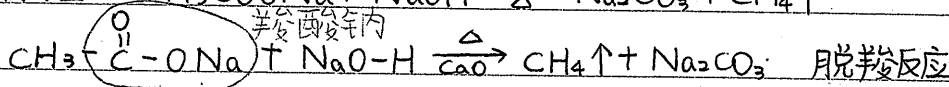
(1) 装置 固固加热装置 制取装置和制取 O_2 、 NH_3 相同

(2) 药品 石灰（NaOH与CaO混合） 无水醋酸钠（ CH_3COONa ）



-COOH
有机酸又叫羧酸

(3) 原理 $CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{CaO} Na_2CO_3 + CH_4 \uparrow$

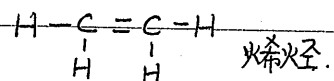


(4) 成败关键 ①整个反应环境必须无水（粉末）

②氧化钙的作用：吸水（空气中有水），防止试管破裂（NaOH对玻璃有腐蚀作用）

第二节 烷烃

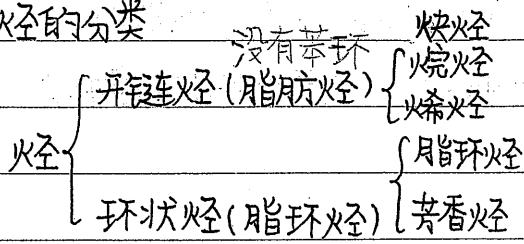
一. 烷烃的概念



1. 烷烃又叫饱和链烃，其结构特点是碳原子之间以单键结合成链状，碳原子剩

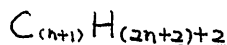
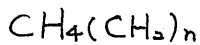
余的价键全跟氢原子结合达到饱和。

2. 烃的分类

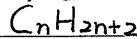


二. 烷烃的结构

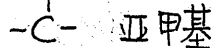
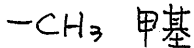
最简式: C 和 H 个数约到最简整数比



2. 烷烃的通式:

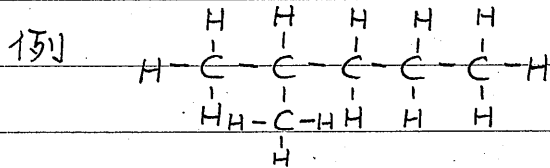


3. 烃基 烷烃分子中从形式上去除一个氢原子剩余的部分



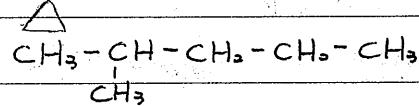
4. 同系物 结构和性质相似, 且组成上相差一个或多个 CH_2 的有机物的相互称谓。

对结构式做适当变形

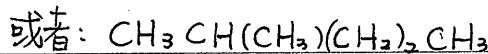
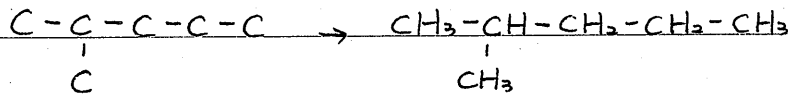
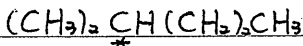


省略 C-H 键

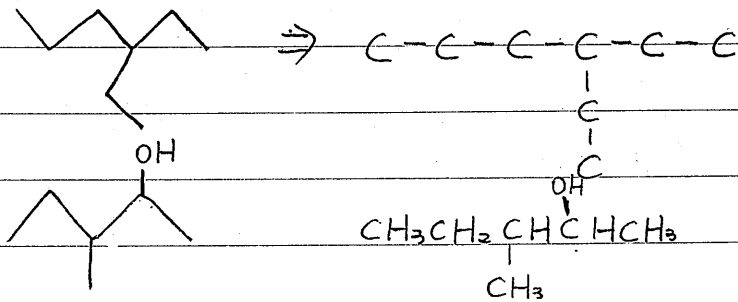
把同一 C 上的 H 合并



结构简式



键线式 用锯齿形线的角 (120°) 及其端点代表 C, 不写 H, 但其它原子必须写出。



三. 烷烃的命名

1. 习惯命名法 (根据 C 数目)

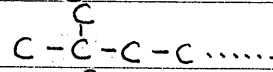
10以内: 依次用天干: 甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸

10以上: 用中文数字: 十一烷、十二烷.....

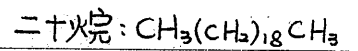
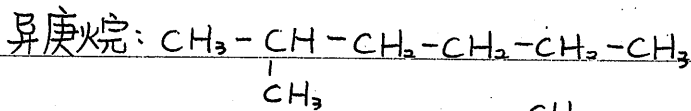
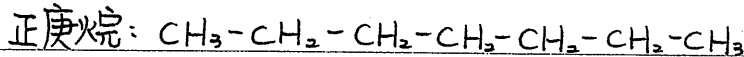
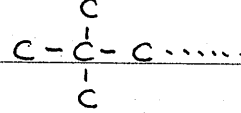
用正、异、新标识简单几种结构。

直链: 正某烷

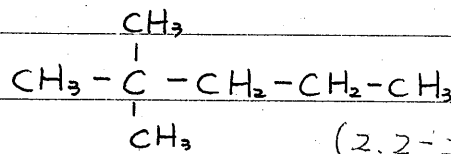
第2号C上多连一个甲基: 异某烷



第2号C上多连两个甲基: 新某烷



新庚烷:

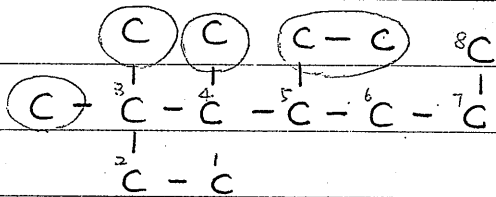


(2,2-二甲基戊烷)

2. 系统命名法

(一) 主链和支链 (取支链最多的链为主链)

找最长的链为主链 其它支链为取代基



数字意义:

阿拉伯数字: 取代基位置

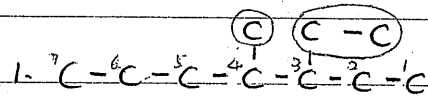
汉字数字: 相同取代基的个数

(二) 书写顺序 3,3,4¹²三甲基-5-乙基辛烷

(三) 编号顺序

1. 从先遇到支链的一端开始标号

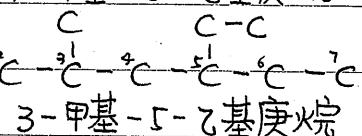
2. 如同时遇到则以小者为先



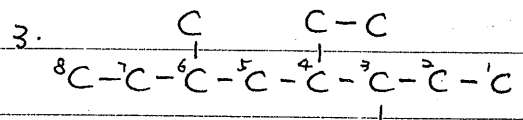
3. 如同时遇到相同基团则都不看回到规则1

4-甲基-3-乙基庚烷

(1) 选主链(最长最多原则), 命母体(某烷);



(2) 编碳位(最小原则), 定支链;



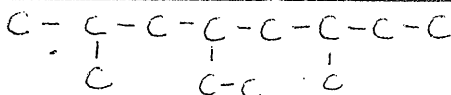
(3) 取代基, 写在前, 注位置, 短线连;

(4) 不同基, 简到繁, 相同基, 合并算。

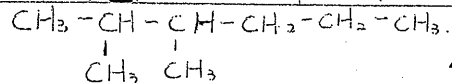
3,6-二甲基-4-乙基辛烷

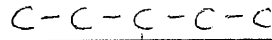
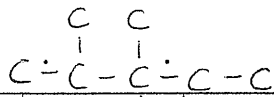
例1.

(1) 2,6-二甲基-4-乙基辛烷



(2) 2,3-二甲基己烷





(3) 2, 3, 3-三甲基戊烷

(4) 支链只有一个乙基且式量最小的烷烃

一位上不能有甲基，二位上不能有乙基

同分异构现象、同分异构体：

化合物具有相同的分子式，而具有不同结构式的现象叫同分异构现象。

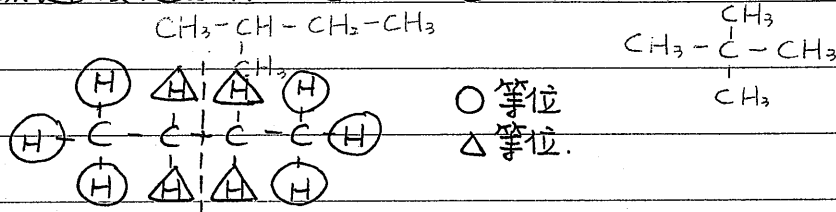
具有同分异构现象的化合物叫同分异构体。

同分异构体的书写

例：写出 C_5H_{12} 的同分异构体

步骤：① 写出碳原子依次相连（最长碳链）的分子结构简式。 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

② 逐一缩短碳链（支链数依次增加）支链位置由里向外变化。



烷烃的同分异构体数目（有机物丰富的原因）

名称	碳原子	同分异构体数
甲烷	1	1
乙烷	2	1
丙烷	3	1
丁烷	4	2
戊烷	5	3
己烷	6	5
庚烷	7	9

烷烃的一氯代物的同分异构体数目

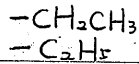
名称	化学式	同分异构体数
一氯甲烷	CH_3Cl	1
一氯乙烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1
一氯丙烷	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	2
一氯丁烷	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	4
一氯戊烷	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	8

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 1-氯丙烷
 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 2-氯丙烷
 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 2-甲基-2-氯丁烷

烷基名称 种类

甲基 1

乙基 1



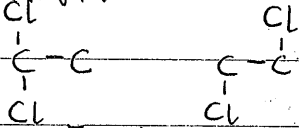
丙基 2

丁基 4

戊基 8

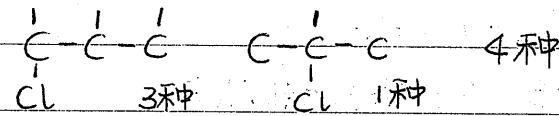
二氯代物

乙烷:

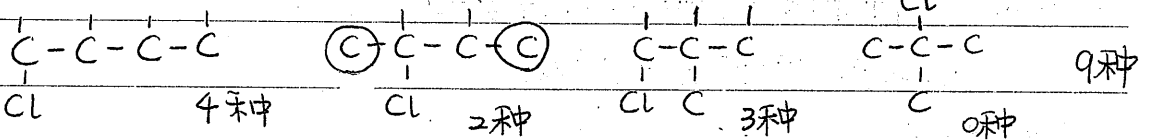


1,1-二氯乙烷 1,2-二氯乙烷

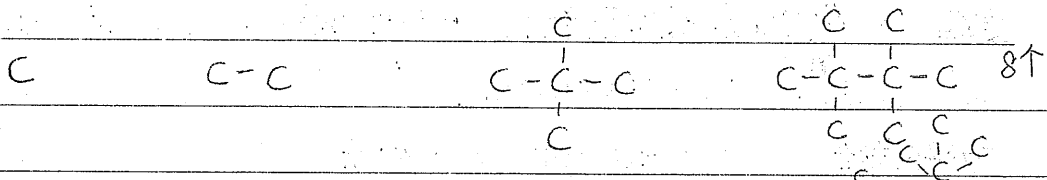
丙烷:



丁烷:



例: 碳原子为10或小于10的烷烃分子中, 其一卤代物不存在同分异构体的烷烃分子有4种

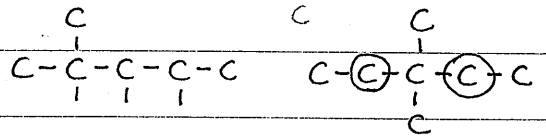
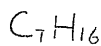


2. 相对分子质量为100, 主链上有5个碳原子的同分异构体有

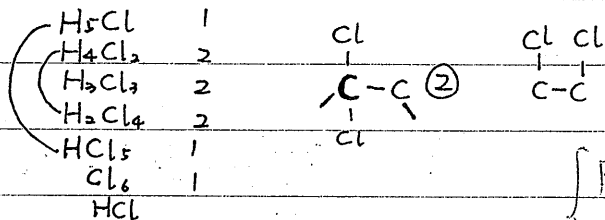
5种

C_nH_{2n+2} $12n+2n+2=100$

$n=7$



3. 乙烷在光照条件下与Cl₂混合, 最多可得到10种物质



五. 烷烃的性质

1. 物理性质

- 所有的烃都比水轻
- 所有的烃都不溶于水
- 所有的烃都能燃烧

(或蜡烛)

状态 $C_1 \sim C_4$ 的烷烃为气态; $C_5 \sim C_{16}$ 的烷烃为液态; C_{17} 以上的烷烃为固态.

熔沸点 a. 随着碳原子数的递增, 熔沸点依次升高;

b. 原子数相同时, 支链越多, 熔沸点越低. (总极性↓, 取向性↓)

(新戊烷常温下为气态)

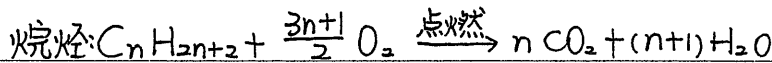
密度 a. 直链烷烃, 随着碳原子数目增加, 相对密度也增加;

b. 烷烃的密度都小于1.

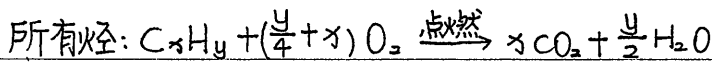
溶解度 a. 烷烃不溶于水, 但能溶于有机溶剂;

b. 液态烷烃本身也是一种很好的溶剂.

2. 化学性质 (1) 氧化反应



均不能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色, 不与强酸、强碱反应.

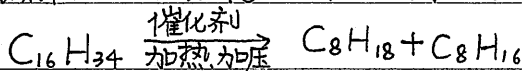


$C_6 H_{14}$ 与溴水混合有现象(萃取)

(2) 取代反应

在光照条件下与纯净的卤素单质进行, 产物更复杂

(3) 裂化(裂解) 在催化剂或加热条件下, 长链的烷烃可分解为两分子烃的反应

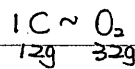


一分子烷烃 \rightarrow 一分子烷烃 + 一分子烯烃.

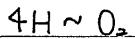
六. 燃烧类型的计算问题

等质量物质耗氧量比较

(看含H量)



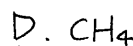
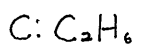
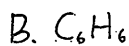
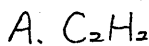
12g 32g



4g 32g

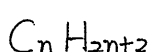
12g 96g

1. 等物质的量下列物质充分燃烧耗氧量顺序为 $B > C > A > D$

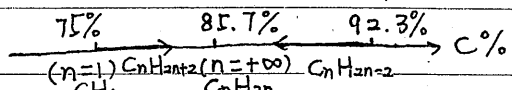


等质量

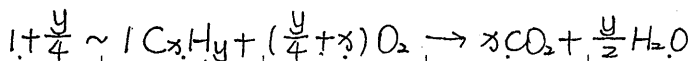
$D > C > A = B$



$$f(x) = \frac{12n}{14n+2} = \frac{6}{7+\frac{1}{n}}$$



2. 10mL 气态烃在 50mL O_2 中充分燃烧, 得到液态水和 35mL 混合气体, 则该气态烃为



$C_2 H_6$ 或 $C_3 H_6$

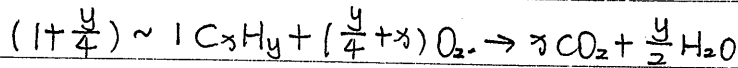
-50-

差值法

$$\frac{1 + \frac{y}{4}}{25} = \frac{1}{10} \therefore y = 6$$

再检验 O_2 是否能使其充分燃烧.

3. 若某气态烃完全燃烧后生成液态水和 CO_2 , 压强变为原来的 50%, 则该气态烃可能为 C_2H_4 、 C_3H_8



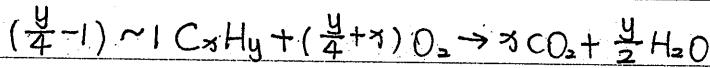
$$1 + \frac{y}{4} + x = 2x$$

$$y=4, x=2 \quad C_2H_4$$

$$y=8, x=3 \quad C_3H_8$$

$$y=12, x=4 \quad C_4H_{12} \times (\text{4个碳只能有10个H})$$

4. 10mL 气态烃在 50mL O_2 中恰好充分燃烧, 得到 70mL 气态混合物, 则气态烃化学式 C_3H_8

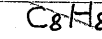
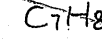
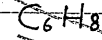
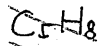
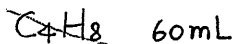


$$\frac{y}{2} + x - 1 - (\frac{y}{4} + x) = \frac{y}{4} - 1$$

$$\frac{\frac{y}{4} - 1}{10} = \frac{1}{10} \quad \therefore y=8$$



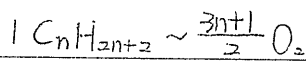
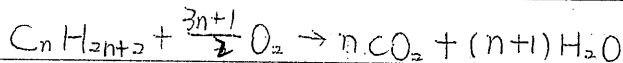
检验 O_2 是否足够



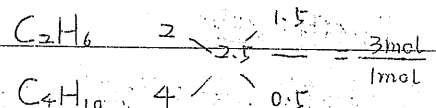
5. 相同状况下, 1.12L 乙烷和丁烷完全燃烧需

O_2 4.76L, 则混合气体中乙烷体积分数为 D

A. 25% B. 35% C. 65% D. 75%

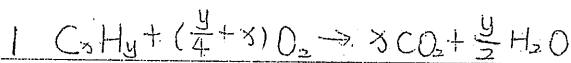
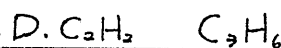
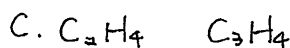
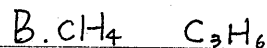
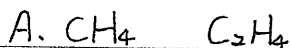


$$\frac{1}{1.12} = \frac{\frac{3n+1}{2}}{4.76} \quad \therefore n=2.5$$



平均化学式

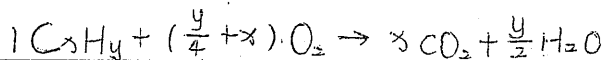
6. 两种气态烃以任意比例混合, 在 $105^\circ C$ 时 1L 该混合烃与 9L 氧气混合, 充分燃烧后恢复到原状态, 所得气体体积仍为 10L, 下列混合烃不符合条件的是 BD



$$1 + \frac{y}{4} + x = x + \frac{y}{2} \quad \therefore y=4$$

气体体积缩小 $1 + \frac{y}{4} + x > x + \frac{y}{2} \quad \therefore y < 4 \quad C_2H_2$

7. 3L CH₄、C₂H₆ 混合气在 20L O₂ 中充分燃烧后恢复到室温，余下 16L 气体，求 CH₄、C₂H₆ 体积。 CH₄: 2L C₂H₆: 1L



$$\frac{1}{3} = \frac{1 + \frac{y}{4}}{6.5} \quad \therefore y = \frac{14}{3}$$

$$\begin{array}{r} CH_4 \quad 4 \setminus \frac{14}{3} / \frac{4}{3} \\ C_2H_6 \quad 6 / \setminus \frac{2}{3} / \end{array} \quad \begin{array}{l} - 2 \\ - 1 \end{array}$$

第三节 乙烯

一. 乙烯的结构

乙烯的分子式:

[计算] 某同学知道乙烯中仅含有 C、H 两种元素，通过实验测得乙烯中碳元素质量分数为 85.7%，且标况下 ρ 为 1.25g/L，求出乙烯分子式。

取 1mol $m = \rho V = 1.25g/L \times 22.4L/mol \times 1mol = 28g$

$$m_C = 28g \times 85.7\% = 24g \quad \therefore n_C = \frac{24g}{12g} = 2 \uparrow$$

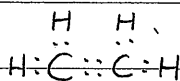
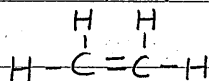
$$m_H = 28g - 24g = 4g \quad \therefore n_H = \frac{4g}{1g} = 4 \uparrow \quad C_2H_4$$

乙烯的分子结构

结构式

电子式

结构简式



双键上的 C 常采用 sp² 杂化，形成处于平面上的 sp² 杂化轨道。

二. 乙烯的性质

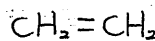
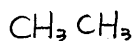
1. 物理性质: 无色气体，稍有气味，密度 1.25g/L，比空气略轻，难溶于水

2. 化学性质

分子式

乙烷

乙烯



碳碳单键

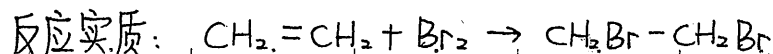
碳碳双键

立体结构

同一平面内

(1) 加成反应 实验设计: 将乙烯气体通入溴水中，观察现象。

实验现象: 溴水的棕黄色很快褪去。



乙烯分子的双键里的一个键易于断裂，两个溴原子分别加在 C=C 上，生成无色的 1,2-二溴乙烷。(液体)

加成反应：有机物中双键或叁键两端的碳原子与其他原子或原子团直接结合生成新的化合物的反应叫加成反应。

该性质用途：鉴别或除去乙烯

鉴别甲烷和乙烯 A 或 B

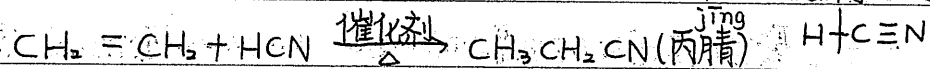
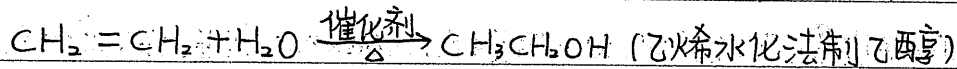
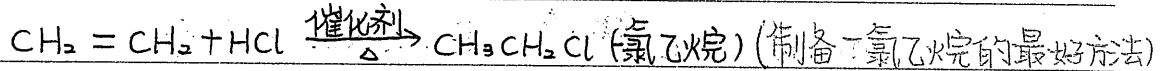
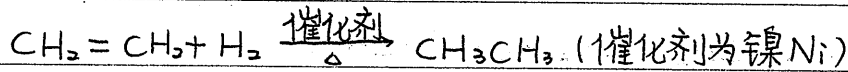
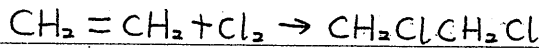
除去甲烷中的乙烯杂质 A (CCl₄ 会吸收 CH₄)

除去 CO 中的乙烯杂质：A 或 B (CO 不溶于 CCl₄ 和水)

A. 溴水 (棕黄色)

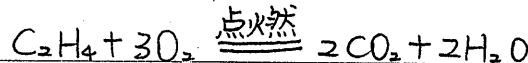
B. 溴的四氯化碳溶液 (橙红色)

乙烯还能与 Cl₂、H₂、HX (HCl、HBr)、H₂O 等发生加成反应：(I₂ 不能与乙烯加成)



(2) 氧化反应

a. 燃烧 (被 O₂ 彻底氧化)



燃烧：火焰明亮，少量黑烟，放出热量。

黑烟是因为含碳量高燃烧不充分(形成 C 的小颗粒)，火焰明亮是碳颗粒受灼热而发光。

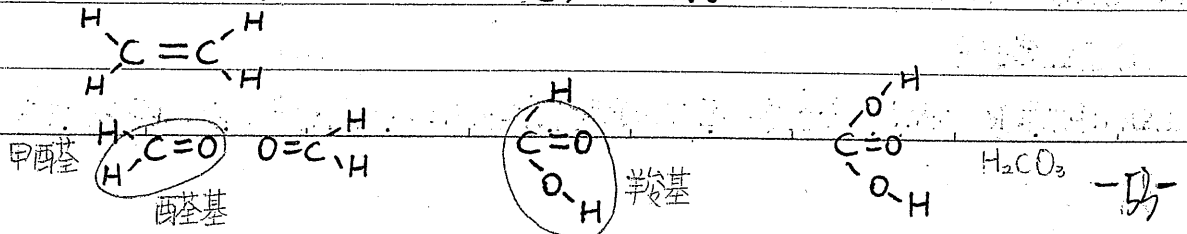
b. 常温下极易被强氧化剂氧化

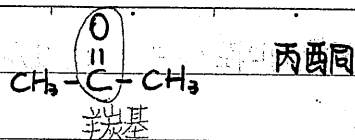
实验设计：将乙烯通入酸性 KMnO₄ 溶液，观察现象。

实验现象：溶液的紫色褪去。

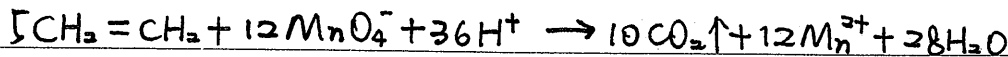
该性质用途：鉴别乙烯。(不能用于除杂)

反应实质：加氧的氧化 —— 断双键，接双氧。



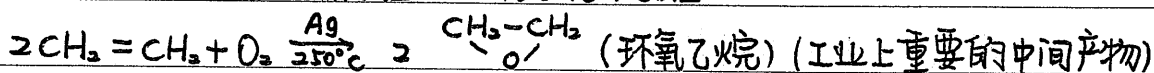
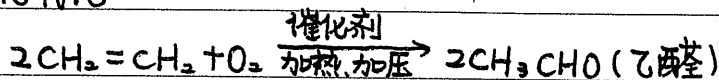


KMnO_4 彻底氧化乙烯的离子方程式:

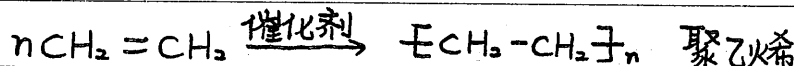
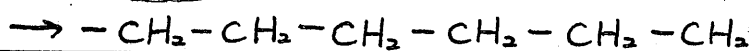
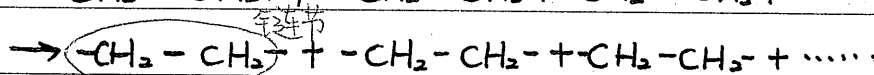
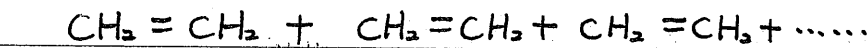


O_2 可以用来鉴别乙烷和乙烯(火焰是否明亮, 是否有黑烟)

c. 催化氧化



(3) 加聚反应

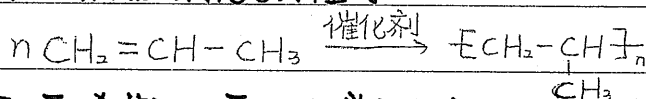


单体为 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
n 反应聚合度

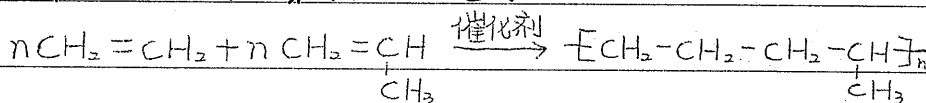
不是化合物, 是混合物

由相对分子质量小的化合物分子相互结合成相对分子质量大的(高分子化合物)的反应叫做聚合反应。聚合反应若同时也是加成反应, 也叫加成聚合反应, 简称加聚反应。 单体、链节、聚合度

丙烯加聚反应的化学方程式



乙烯和丙烯共同加聚的化学方程式



三. 乙烯的用途

(1) 植物生长调节剂

(2) 有机化工原料

(聚乙烯塑料、乙醇^洗、洗涤剂、乳化剂等)

衡量一个国家石油化工产业发展水平 —— 乙烯的产量

四. 乙烯的制法

(1) 工业制法

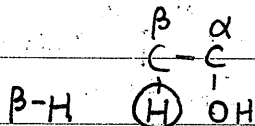
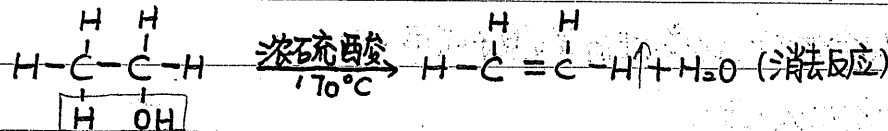
工业上所用的乙烯, 主要是从石油炼制厂和石油化工厂所产生的气体中分离出来的。

- ① 通入酸性 $KMnO_4$ 溶液 \rightarrow 褪色 气体可被 $KMnO_4 (H^+)$ 氧化
- ② 通入含 Br_2 的 CCl_4 溶液 \rightarrow 褪色
- ③ 在 O_2 中点燃 \rightarrow 火焰明亮, 有黑烟 气体的含碳量高
- 研究表明, 石蜡油分解的产物主要是乙烯和烷烃的混合物。
- 气体可与 CCl_4 中的溴反应

(2) 实验室制法

试剂: 无水乙醇与浓硫酸

装置: 液液加热 (溶液加热时要加入沸石)



收集方法: 排水集气法

消去反应: 有机化合物在一定条件下, 从一个分子中脱去一个小分子 (如 H_2O , HBr 等), 而形成不饱和 (含双键或三键) 化合物的反应。

实验细节

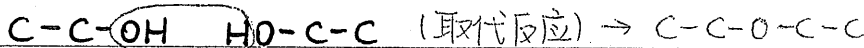
a. 浓硫酸: 催化剂、脱水剂、吸水剂。

浓硫酸与乙醇的体积比为 3:1 (防止乙醇汽化, 升高乙醇沸点)

先加乙醇, 后沿玻璃棒缓缓加入浓硫酸, 用玻璃棒搅拌散热。

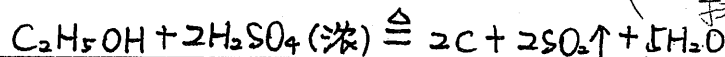
b. 对反应温度要求: 迅速将温度升至 $170^\circ C$ 并保持恒温。

$140^\circ C$ 时分子间脱水生成乙醚和水



$170^\circ C$ 以上浓硫酸使乙醇脱水炭化

(杂质: CO_2 , SO_2 , $H_2O(g)$)
排水: 乙醚、酒精溶于水



c. 为了防止溶液暴沸, 需要在混合液中加入少量碎瓷片。

d. 用温度计指示反应温度, 温度计的水银球应浸入溶液中。

(蒸馏时温度计的水银球应位于蒸馏瓶的支管口处)

e. 气体的净化

检验除去 SO_2 , 检验乙烯的存在。

~~检验SO₂的存在~~ → ~~品红溶液~~ → ~~除去SO₂~~ NaOH溶液 → ~~检验SO₂是否除尽~~ 品红溶液 → ~~酸性KMnO₄溶液~~ 检验乙炔

第四节 烯烃

一、烯烃的相关概念

1. 烯烃：分子里含有碳碳双键的一类链烃。

仅含有一个碳碳双键的链烃称为单烯烃，含有两个或三个碳碳双键的链烃分别称为二烯烃或三烯烃，以此类推。

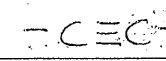
2. 官能团：决定有机化合物的化学性质的原子或原子团。

写出下列有机物中官能团名称

碳碳双键



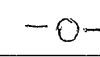
碳碳三键



氯原子



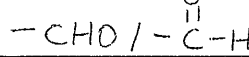
醚键



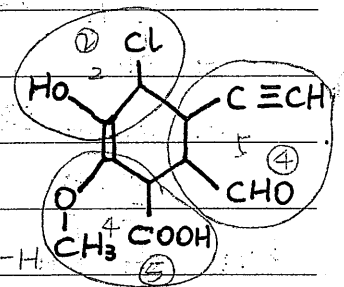
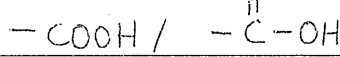
羟基



醛基



羧基



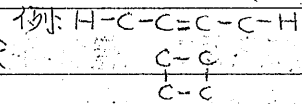
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$
 不饱和度 6
 $3+1+2$

3. 单烯烃的通式： C_nH_{2n} ($n \geq 2$)

(乙烯能由乙醇或卤代烃发生消去反应得到)

a. 含有一个碳碳双键的链烃通式一定为 C_nH_{2n} ✓

b. 通式为 C_nH_{2n} 的烃一定是烯烃。✗ 可能为环状



4. 不饱和度和饱和烃

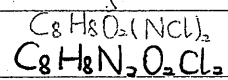
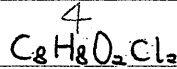
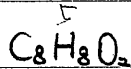
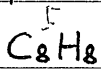
不饱和度：又称“缺氢指数”，用 Ω 表示，反应分子不饱和程度。

烃的分子式为 C_xH_y ，则 $\Omega = \frac{2x+2-y}{2}$

不饱和烃：含有碳碳双键、碳碳三键的烃。

环烷烃为饱和烃，有不饱和度。

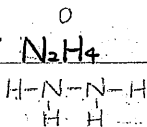
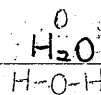
求算下列物质的不饱和度



(O, S 和不饱和度无关)

(N, P 各结合一个H与不饱和度无关)

(Si 结合2个H与不饱和度无关)



5个环
 C_8H_8



(大环不能数)
 (数小环)

写分子式 先写C、H，再按主族顺序写，同一主族先写分子量小的。

用不饱和度检验

五. 烯烃的同系物

结构相似 —— 含有相同多个官能团 (C_2H_4 与 C_4H_8 不一定为同系物)

分子组成上相差 n 个 CH_2 —— 不能互为同分异构体或同一种物质

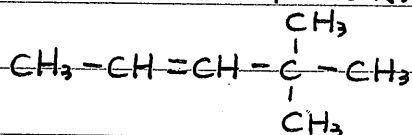
二. 烯烃的命名 有不饱和度(如炔烃)只看分子组成
有饱和度还需看是否有相同多个官能团

命名规则(系统命名):

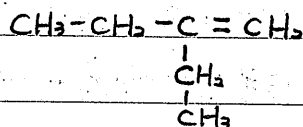
(1) 选择含碳碳双键的最长碳链为主链(母体), 按主链碳原子数称为某烯, 如果主链碳原子数超过10, 则称为某碳烯

(2) 从靠近双键的一端开始编号, 并以双键碳原子中编号较小的数字表示双键的位次, 写在烯烃名称的前面。

(3) 其它同烷烃的命名规则。



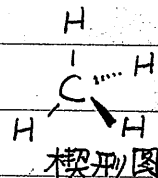
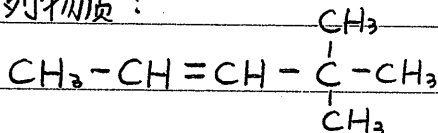
4,4-二甲基-2-戊烯



2-乙基-1-丁烯

三. 烯烃的结构

下列物质:

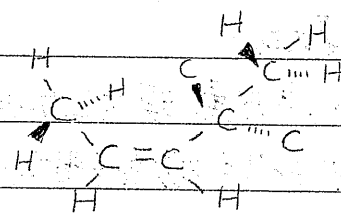


(1) 一定在同一平面的C数为4个

(2) 可能同一平面的C数为5个

(3) 一定在同一平面的原子数为6个

(4) 可能同一平面的原子数为9个



(C-C键比C-H键长)

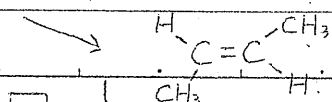
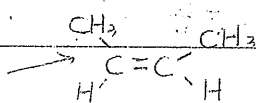
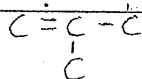
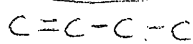
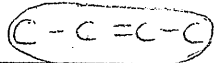
四. 烯烃的同分异构

a. 官能团异构(构造) b. 碳链异构

c. 位置异构

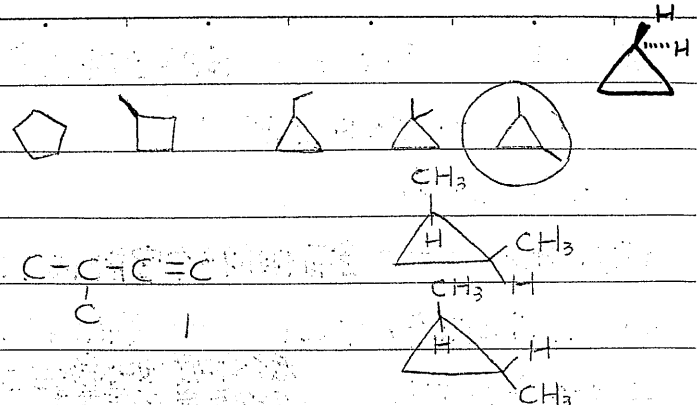
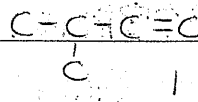
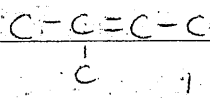
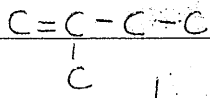
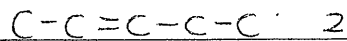
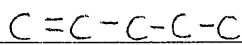
d. 顺反异构(立体)

(1) C_4H_8 (6种)



(双键不能旋转)

(2) C_5H_{10} (12种)



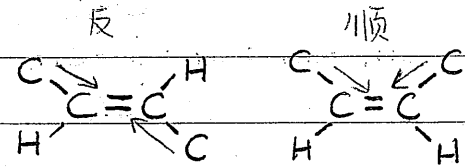
环戊烷二氯代物有5种



五、烯烃的性质

(一) 物理性质

1. 状态: 2-4个碳原子的烯烃为气体, 5-18个碳原子的烯烃为液体, 18个碳原子以上的烯烃为固体。
2. 熔沸点: 随C数增加熔沸点升高。
3. 直连烯的沸点高于带支链的异构体。
4. 顺式异构体的沸点一般高于反式异构体。
5. 烯烃的相对密度都小于1。
6. 烯烃几乎不溶于水, 但可溶于有机溶剂。



(二) 化学性质

1. 加成反应

a. 与卤素加成

烯烃容易与氯、溴发生加成反应; 碘一般不与烯烃反应; 氟与烯烃反应太剧烈, 往往得到碳链断裂的各种产物。

例: 1 mol 物质能与 1 mol Cl_2 发生加成反应, 生成氯代烃, 1 mol 该氯代烃能与 4 mol Cl_2 完全发生取代反应, 该物质结构简式为 $CH_2=CH_2$

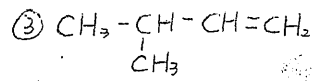
b. 与 H_2 加成

条件: 用 Ni, Pt, Pb 作催化剂, 加热

反应几乎是定量进行, 可根据 H_2 的吸收量计算分析试样中烯烃的含量或测定烯烃分子中双键数目。

例: 相对分子质量为 70 的烯烃, 分子式为 C_5H_{10} , 若该烯烃与足量 H_2 加成后生

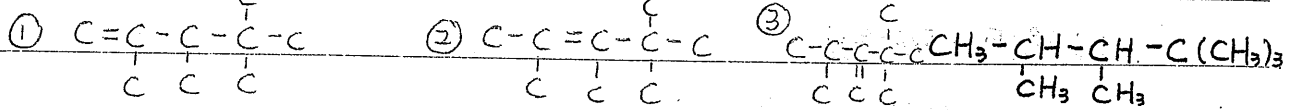
-58- 设为 C_xH_y
 $12x + y = 70$
 $y > 0, y \leq 2x + 2$
 $0 < 70 - 12x \leq 2x + 2 \therefore x = 5$



Date

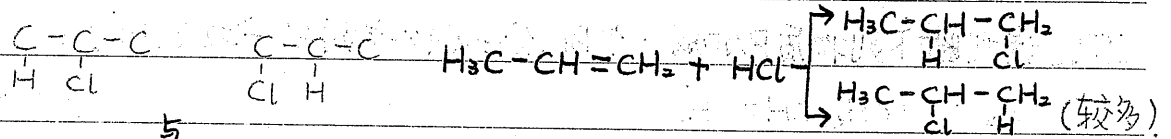
成含3个甲基的烯烃, 则结构简式为 $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$

2. 某物质与 H_2 加成后生成物质如右, 则该物质可能有3种

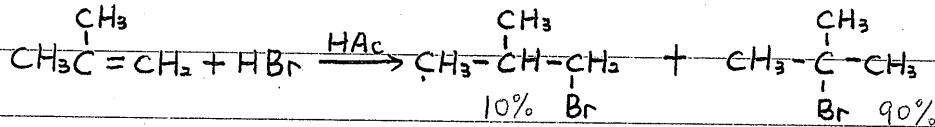
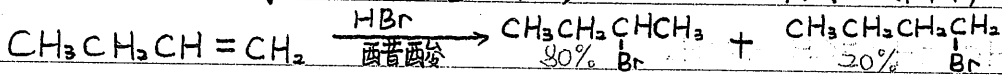


c. 与 HX 、 H_2O 、 HCN 加成 条件: 催化剂、加热

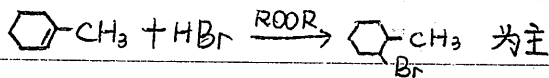
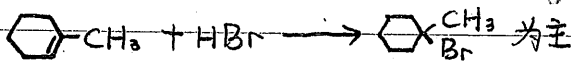
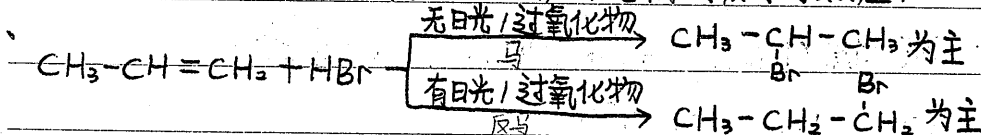
请写出丙烯与 HCl 发生加成反应的产物的结构简式。



马氏规则: 卤化氢等不对称烯烃加成时, 可以得到两种不同的产物, 但其中之一为主, 即加成时以氢原子加到含H较多的双键上C原子上那种产物为主。



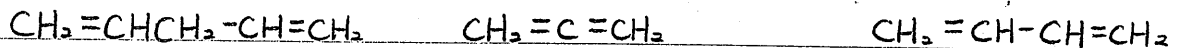
反马氏规则: 在日光和过氧化物存在下, 烯烃加成的取向与马氏规则相反, 叫做烯烃加成的过氧化物效应, 也称为反马氏效应。



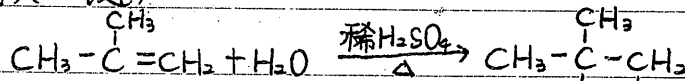
d. 双烯加成

二烯烃: 含两个双键的不饱和烃。开链二烯烃通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

分类: ① 隔离二烯烃 ② 累积二烯烃 ③ 共轭二烯烃



(形成大π键)

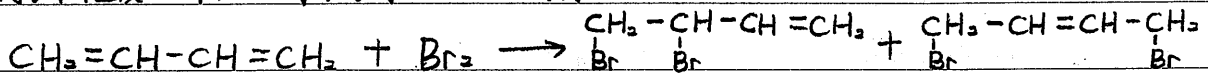


这种特殊的分子内原子间相互影响叫作共轭效应。

共轭体系特点:

1. 共平面性 —— 形成共轭体系的原子, 必须在同一平面上。
2. 键长平均化 —— 即电子云密度平均化。
3. 体系能量降低, 较稳定。

特殊性质: 1, 2-加成与 1, 4-加成



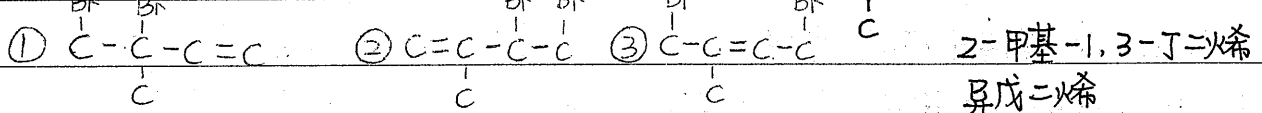
(只加成 1 个 Br₂)

1, 2-加成

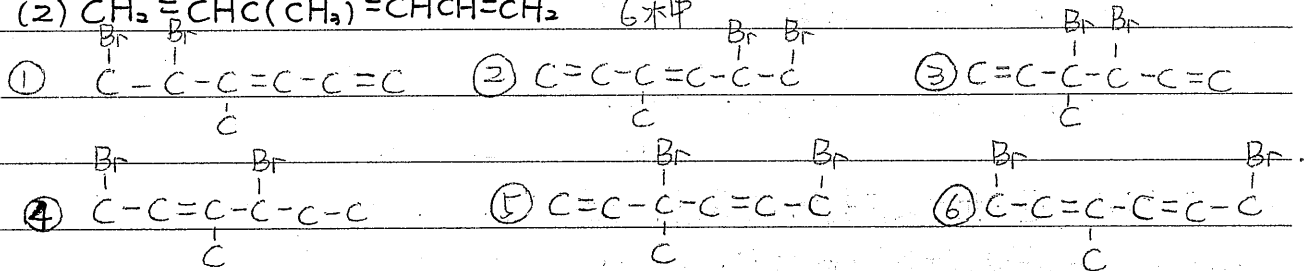
1, 4-加成 (为主)

[例] 请判断下列物质只加成一个 Br₂ 分子可能得到的产物的种类:

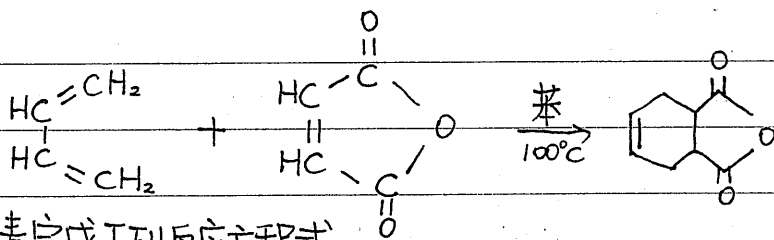
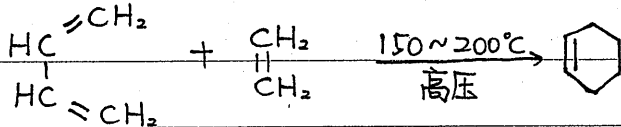
(1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ 3 种 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ (合成橡胶的单体)



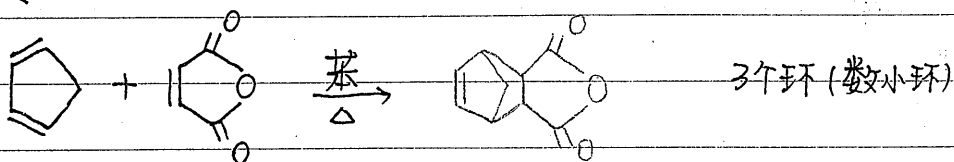
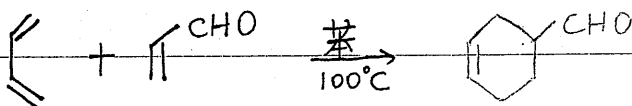
(2) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 6 种



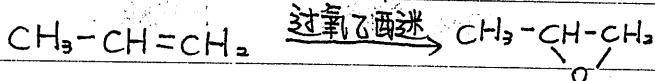
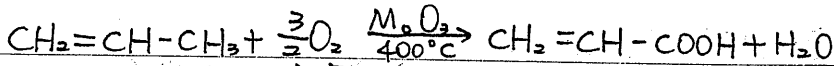
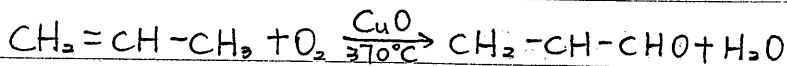
D-A 反应 [狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 反应]: (双烯合成)



[例] 请完成下列反应方程式



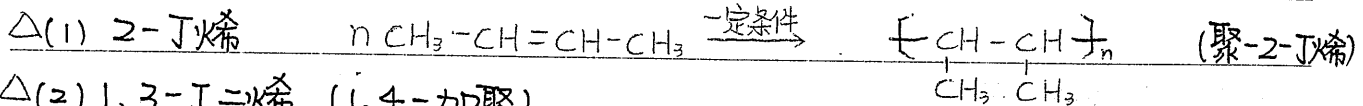
c. 特殊的氧化



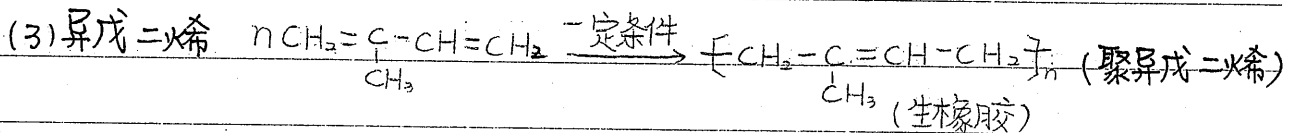
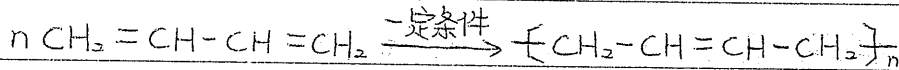
乙炔 \rightarrow 环氧乙烷 $\begin{matrix} \text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ 和 乙醛 $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{H}$

3. 加聚反应

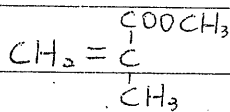
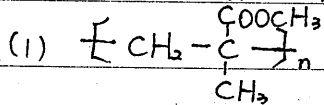
请写出下列物质加聚反应的化学方程式:



$\Delta(2)$ 1,3-丁二烯 (1,4-加聚)



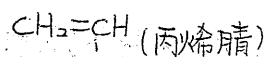
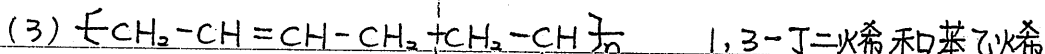
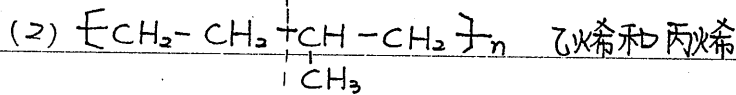
请写出下列高聚物单体



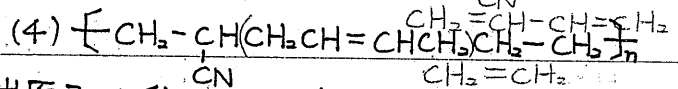
乳白色液态

\downarrow 硫化等处理

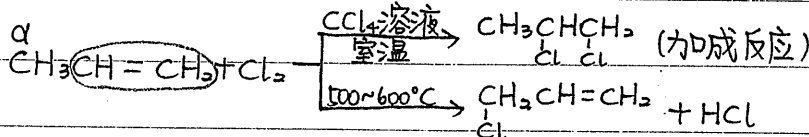
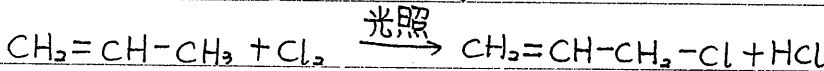
熟橡胶, 无双键



4. α -取代反应

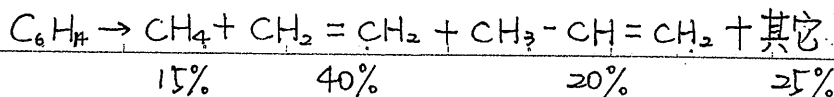


α 碳原子 (直接与双键相连的碳原子) 上的氢原子 (α 氢原子) 容易发生取代反应.



六. 烯烃的来源与制法

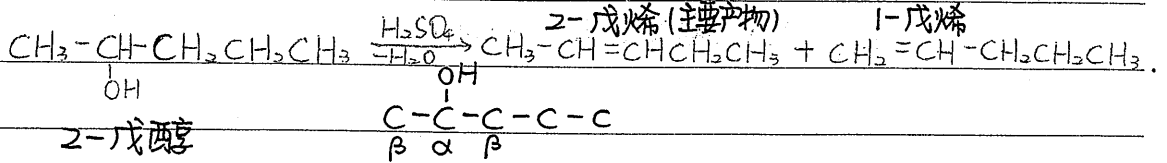
(1) 工业制法: 石油裂解



(2) 实验室制法

① 醇脱水 条件 —— 浓硫酸加热

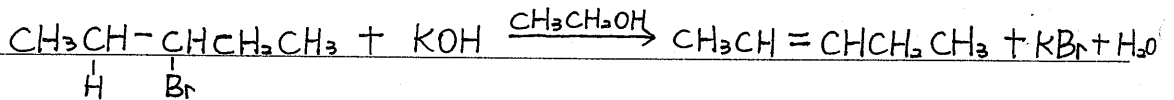
请写出 2-戊醇消去反应的化学反应方程式。(与β-碳原子上的H⁺结合消去)



脱氢方向 —— 查依采夫规则 (生成的烯烃为双键碳原子连有取代基较多的烯烃)
即让H少的C更少H

② 卤代烷脱卤化氢

条件 —— 强碱 (常见 KOH, NaOH) 的醇溶液



脱氢方向 —— 查依采夫规则

2-戊烯

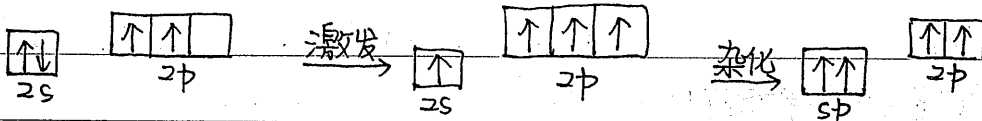
一、乙炔的结构

乙炔的分子式: C_2H_2 (C的质量分数为92.3%, 且标况下密度为1.16g/L)

乙炔的分子结构

结构式	电子式	结构简式
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H}$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$

在乙炔中不饱和碳原子采用sp杂化的方式 (4个原子在同一直线上)



每个π键不是孤立的两块, 它们形成分布在C的上下前后的统一的圆筒形状的π电子云。

二、炔烃的相关概念

1. 炔烃的官能团及分类

分子中含有一个碳碳三键“ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ”的链烃叫单炔烃, 通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。

含两个或三个碳碳三键的链烃分别称二炔烃或三炔烃, 以此类推。

单炔烃与同碳原子数的二烯烃互为同分异构体。

随C原子数增加, 单炔烃的C%减少。乙炔(C₂H₂)为含碳量最高的单炔烃。

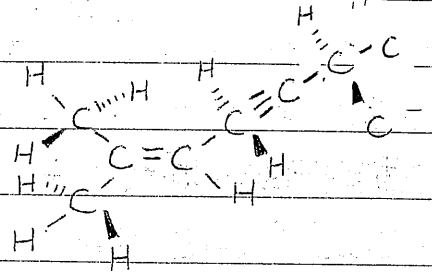
2. 炔烃的空间构型

[例] (CH₃)₂C=CHC≡CCH(CH₃)₂

(1) 一定在同一个平面的C原子数为7个

(2) 可能在同一平面内的C原子数为8个

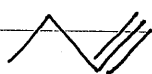
(3) 一定在同一条直线上的C原子数为4个



三. 炔烃命名法

规则同烯烃

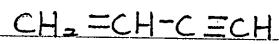
[例]



1-丁炔



4-甲基-2-戊炔

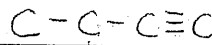
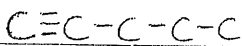


乙烯基乙炔

四. 炔烃的同分异构

炔烃的同分异构可由碳链的结构及官能团位置变化引起。炔烃不存在顺反异构体, 炔烃的异构体数因此较相同C原子数的烯烃的异构体数要少。

[例] C₅H₈ 炔烃的同分异构体 3种



五. 乙炔、炔烃的性质

1. 物理性质

① 纯净的乙炔为无色无味的气体(由电石生成的乙炔中因含有H₂S等杂质而有特殊的臭味) 标况下, 密度为1.16g/L, 比空气略轻, 微溶于水, 易溶于有机溶剂。

② 炔烃的物理性质随分子量的增加而有规律地变化。

低级炔烃常温下为气态(包含C₄), C₄以上炔烃为液态, 高级炔烃为固态

比重(相对密度)随分子量增加逐渐增大, 但仍小于1

③ 难溶于水, 易溶于CCl₄等有机溶剂。

2. 化学性质

(1) 加成反应

键型	C-C	C=C	C≡C
键长	1.54 × 10 ⁻¹⁰ m	1.33 × 10 ⁻¹⁰ m	1.2 × 10 ⁻¹⁰ m
键能	348 kJ/mol	615 kJ/mol	812 kJ/mol

① 与卤素单质加成

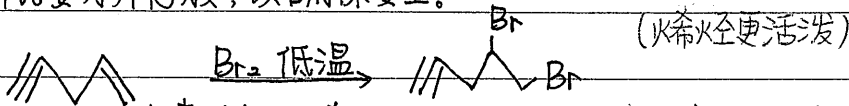
实验设计：将 C_2H_2 气体通入 Br_2 水中，观察现象。

实验现象： Br_2 的棕黄色逐渐褪去。

反应实质： $CH \equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2CHBr_2$ (1,1,2,2-四溴乙烷)

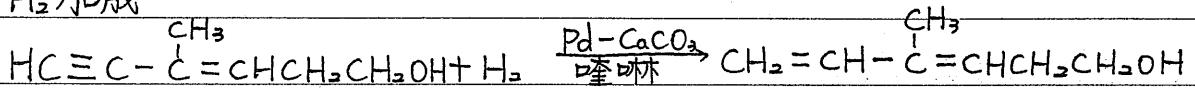
该性质的用途：鉴别乙炔 (对比实验)

乙炔与 Cl_2 反应如在光照条件下进行，反应剧烈并爆炸，所以盛乙炔(g)、 Cl_2 气的钢瓶要分开存放，以确保安全。

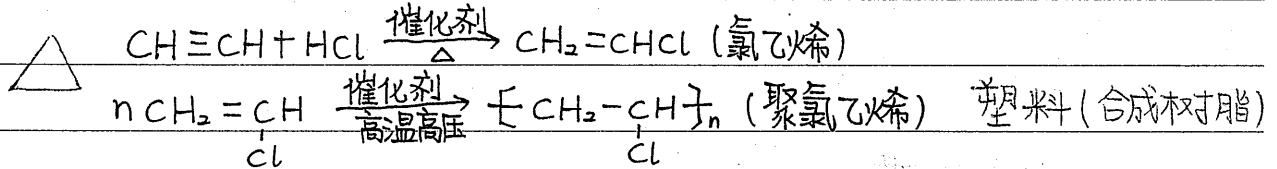


原因：炔烃加卤素反应比烯烃困难一些 (无催化剂时，三键键长较短，键能较大， π 键电子云成筒状分布，与双键相比不易极化；有催化剂存在时，三键易吸附在催化剂表面，则三键比双键更易反应)

② 与 H_2 加成



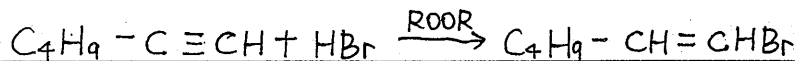
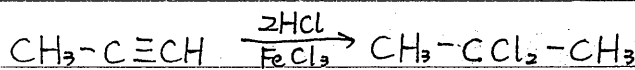
催化加氢是在催化剂表面进行的，炔中的三键更易吸附在催化剂表面，阻碍双键的吸附，所以炔比烯烃更易加氢。利用三键与双键的这一区别，选用适当的催化剂，控制反应条件，可使炔烃的加氢停留在烯烃。



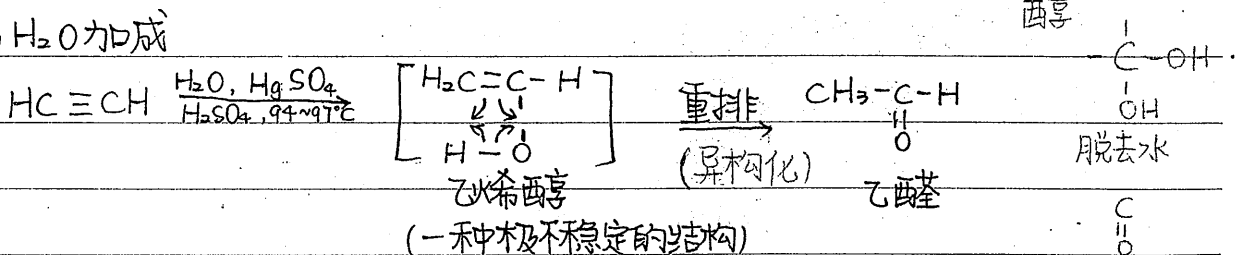
③ 与 HX 加成

炔烃加 HX 比烯烃困难，不对称炔和 HX 加成，一般符合马氏规则。

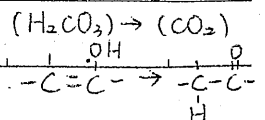
如在光照或过氧化物存在下则符合反马氏规则

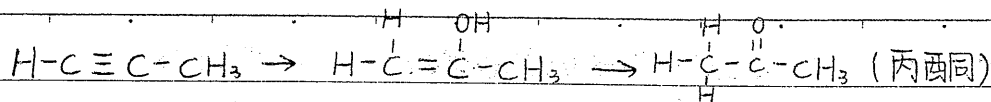


④ 与 H_2O 加成

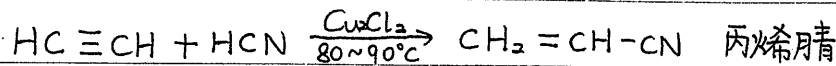


[例] 丙炔与水在催化剂下加成的产物。

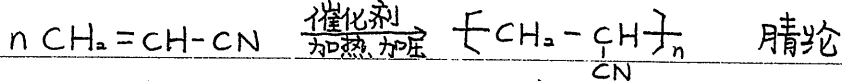




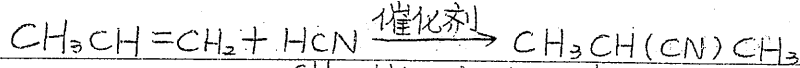
⑤ 与HCN加成



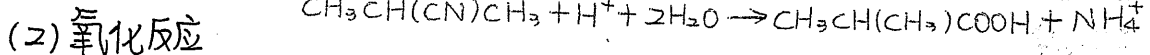
合成橡胶
合成纤维
合成橡胶



请写出丙烯与HCN和H₂O反应生成丙烯酸甲酯的化学方程式。



-C≡N 氰基
(含氰基: 腈)



(2) 氧化反应

① 燃烧

气焊: 乙炔与O₂ (不过量), 用于铝板气焊

乙炔燃烧现象: 火焰明亮并伴有浓烈黑烟。

气割: 乙炔与O₂ (过量), O₂ 氧化金属。

氧炔焰: 乙炔在O₂中燃烧产生的火焰叫氧炔焰。

[乙炔放热量高于乙炔-含H量高]

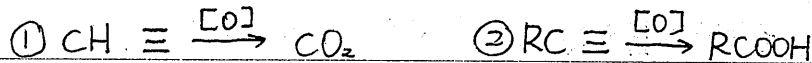
其温度高达3000°C以上, 可用于切割、气焊金属。

选用乙炔: ① 反应速率快 ② 生成水少
(生成水越多, 汽化消耗能量越多)

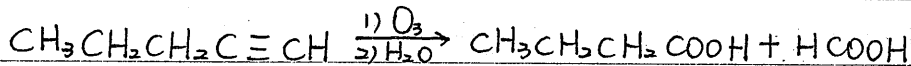
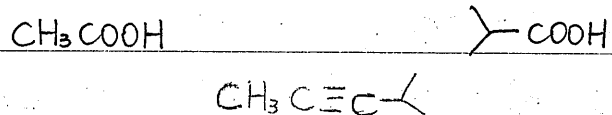
② 与KMnO₄反应及臭氧化反应

向将有乙炔的试管中滴入一滴管的酸性KMnO₄溶液, 立即塞紧塞子, 用力振荡。现象: 酸性KMnO₄溶液褪色。

反应机理: 断三键, 变羧基



[例] 某炔烃经KMnO₄氧化后得到以下两种有机物, 试推断其结构。

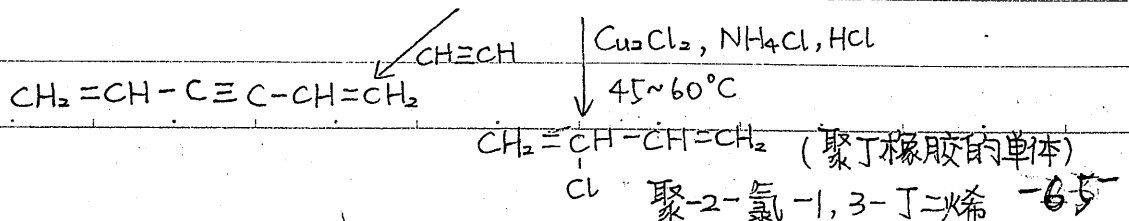
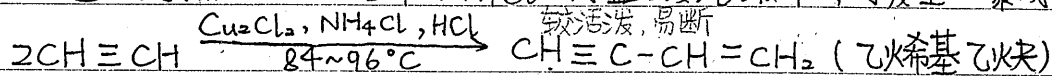


甲炔中含乙炔, 不能用酸性KMnO₄除杂, 有CO₂生成。

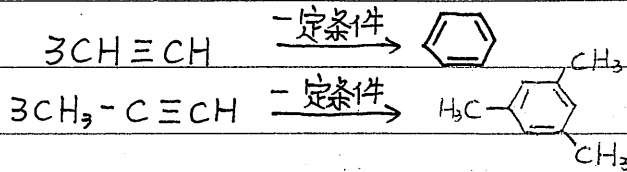
(3) 聚合反应

低级炔烃在不同条件下可以聚合成不同的聚合物。如乙炔可以发生二聚、三聚和四聚, 可聚合成链状化合物, 也可成环, 但不易聚合成高聚物。(炔烃一般只能低聚不能高聚)

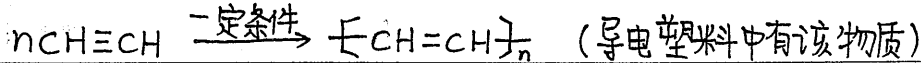
将乙炔通入到热的Cu₂Cl₂和NH₄Cl的盐酸溶液中, 可发生二聚或三聚。



低级炔烃在特殊条件下，可聚合成苯及苯的同系物。重整(重新整合)

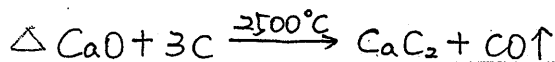


乙炔的加聚反应

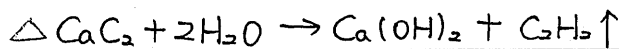


六、乙炔的制备

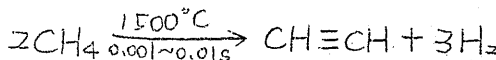
1. 电石(CaC_2)法: CaO 和焦炭在电弧炉中,加热到 2500°C 以上,反应生成 CaC_2 .



CaC_2 遇水则可放出乙炔气体(水异裂) $2\text{H}:\ddot{\text{O}}\text{H}$



2. 炔烃的裂解法: 将 CH_4 通过 1500°C 的高温管,加热 $0.001\sim 0.01\text{s}$,然后骤冷就得到乙炔。



3. 乙炔的实验室制法。

(1) 不能用启普发生器 ① 启普发生器不能加热,反应大量放热

② CaC_2 由固体块状变为粉末

③ 反应太过剧烈,很难控制

(2) 分液漏斗 (封住液面,防止气体从漏斗跑出,控制反应速率)

(3) 块状 CaC_2 和饱和食盐水: 控制反应速率

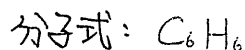
(4) 杂质: H_2S , PH_3 , AsH_3 除杂: 饱和 CuSO_4 溶液(最好装在洗气瓶)

(5) 不能用排空气法收集: 密度比空气略小

一、苯的组成及结构

苯的发现史: 使用煤气照明,煤气压缩在桶里贮运,桶里有油状液体。(法拉第)

苯含碳量为92.3%,苯分子的相对密度为乙炔分子相对密度的3倍



实验事实 I

酸性 KMnO_4 溶液加入苯

溴水加入苯

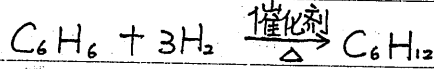
分层: 上层无色
下层紫红色 (MnO_4^- 为离子,不能被萃取)

萃取: 上层橙红色
下层无色

结论: 苯不能使溴水或酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色.

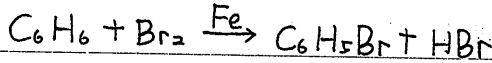
说明苯分子中不含典型的 $C=C$ 或 $C\equiv C$.

实验事实 II: 苯在催化剂镍及加热条件下可与 H_2 发生加成反应.



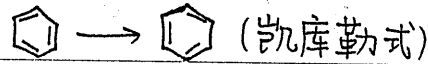
结论: 苯有三个可以加成的不饱和度.

实验事实 III: 苯在液溴和铁粉催化剂下发生取代反应



一溴代物 1 种, 二溴代物 3 种 \Rightarrow 苯可能为一种环状结构, 并且分子较为对称.

凯库勒 振荡学说



现代分子式

苯分子的结构特点 (苯分子中没有双键) 结论: 苯分子具有平面正六边形结构. 苯环上的碳碳键不是由碳碳单键和双键交替的, 而是 6 个碳原子之间的键完全相同, 是一种介于单键和双键之间的特殊的键.

(1) 6 个 C、6 个 H 均在同一平面

(2) 各个键角都是 120°

(3) 苯分子中碳碳键键长为 $140pm$ (单键 $154pm$, 双键 $133pm$)

特殊的单键和双键 (不能加成) 中轨道形成大 π 键 环面上下 π 电子云

[例 1] 苯环结构中, 不存在单双键交替结构, 以下证据能说明这一点的有 ①②④⑤:

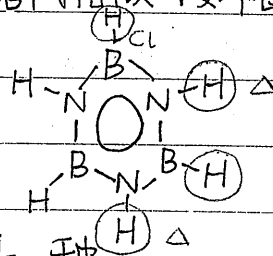
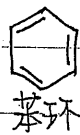
① 苯不能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色 (没有一般双键) ② 苯中碳碳键键长均相等 (单双键键长不等)

③ 苯能在一定条件下与 H_2 发生加成反应生成环己烷

④ 经实验测得邻二甲苯只有一种结构

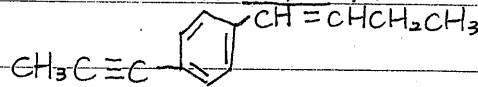
⑤ 苯在 $FeBr_3$ 存在下能与液溴发生取代反应, 但不能使液溴褪色 (没有一般双键)

[例 2] 硼氮苯 ($B_3N_3H_6$) 与苯环 (C_6H_6) 结构相似, 如下图



则硼氮苯的二氯代物的结构有 4 种.

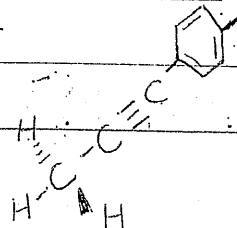
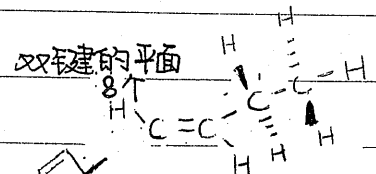
[例 3] 对于有机物



(1) 一定在同一平面内的碳原子数最多为 10 个 (苯环的平面)

(2) 可能同一平面内的碳原子数最多为 13 个

(3) 一定在同一直线上的原子数最多为 6 个

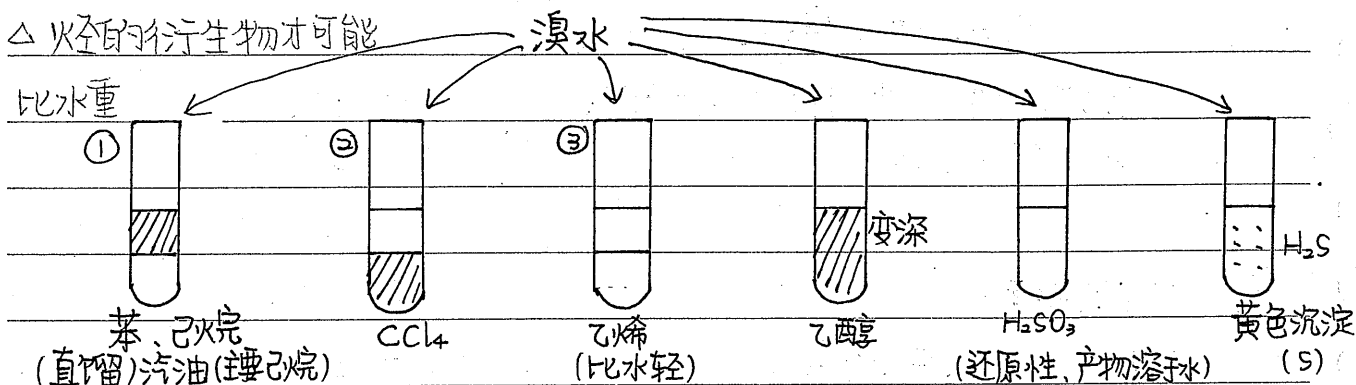


二、苯的性质

1. 物理性质

颜色: 无色 状态: 液态 气味: 特殊气味 (常温下也能挥发)
 熔点: 5.5°C 沸点: 80.1°C (用冷却, 苯凝成无色晶体)
 密度: 比水小 毒性: 有毒

溶解性: 不溶于水, 易溶于有机溶剂, 本身也能溶解其他一些物质



例下列各组有机物中, 只需加入溴水就能一一鉴别的是 A

- A. 己烯、苯、 CCl_4 B. 苯、己炔、己烯 ③
 C. 己烷、苯、环己烷 ① D. 甲苯、己烷、己烯

2. 化学性质 Δ 易取代, 难加成, 可然燃烧 ①

· 苯不能被酸性 KMnO_4 氧化, 一般情况下也不能与溴发生加成反应, 说明苯的化学性质比烯烃、炔烃稳定。只是在一定条件下, 苯才能发生某些化学反应。

(1) 可燃性: 苯在空气中燃烧时火焰明亮并伴有黑烟。

1. 等质量的 C_2H_2 和苯燃烧耗氧量相等 (含 C 量相等) 92.3% $12 \sim 10_2$ $4\text{H} \sim \text{O}_2$

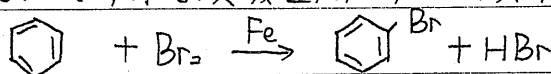
2. 等质量的 C_2H_2 和苯燃烧耗氧量: 乙烯含 C 量低, 含 H 高, 单位燃烧耗氧量较多

3. 等质量的 C_2H_2 和苯的混合物燃烧耗氧量: 均相同 (含 C 量相同) (若为混合物, 耗氧量介于纯净的乙烯与苯之间)

(2) 取代反应

① 卤代反应

在有催化剂存在时, 苯与溴发生反应, 生成溴苯, 溴苯是无色液体, 密度大于水。



现象: 在常温时很快可以看到在导管口附近出现白雾。反应完毕后向锥形瓶中的液体滴入 AgNO_3 溶液, 有浅黄色沉淀生成。把烧瓶里的液体倒入在装

有冷水的烧杯里，烧杯底部有褐色不溶于水的液体。

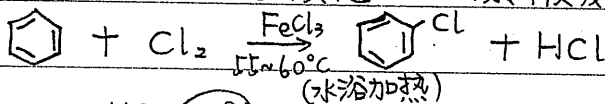
① 导管为何这么长？其末端为何不插入液面下？伸入烧瓶外的导管要有足够长度，其作用是^(苯、Br₂、溴苯)冷凝、回流、^(HBr)导气。右边导管不能插入水面下是因为HBr极易溶于水，防止倒吸。（反应放热，苯、液溴、溴苯挥发）

② 试剂的加入顺序及各试剂作用：为防止溴的挥发，先加入苯后加入溴，然后加入铁粉。溴应为纯溴，而不应为溴水。加入铁粉起催化作用，实际起催化作用的是FeBr₃。

③ 反应后圆底烧瓶中有什么物质？如何分离出溴苯？

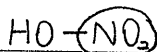
苯、液溴、溴苯、溴化氢、FeBr₃。烧瓶中液体倒入盛有水的烧杯中，烧杯底部是油状的褐色液体，这是因为溴苯溶有溴的缘故。除去溴苯中的溴可加入NaOH溶液，振荡，再用分液漏斗分离。^{(除去FeBr₃) (HBr、Br₂) (NaOH)}（依次用水、NaOH溶液、水洗涤）向分出的粗溴苯

在催化剂(Fe)的作用下，苯也能与其他一些卤素单质发生取代反应。^{中加入无水CaCl₂，目的：干燥，静置、过滤}

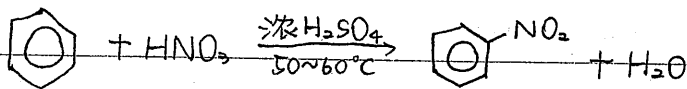


蒸馏（溴苯和苯沸点不同）

② 硝化反应



苯分子里的氢原子被“-NO₂（硝基）”取代的反应，叫做硝化反应。



硝基苯是一种带有苦杏仁味的，无色的油状液体，密度比水大。难溶于水，易溶于乙醇和乙醚。硝基苯有毒（硝基苯与皮肤接触或其蒸气被人体吸收，都能引起中毒），是制造染料的重要原料。

1) 混合H₂SO₄和HNO₃的混合液混合方式：混合酸时，一定要将浓硫酸沿器壁缓缓注入浓硝酸中，并不断振荡使之均匀。（散热、ρ大的加入ρ小的，有利于溶液混合均匀）

先加浓HNO₃，再加浓H₂SO₄，最后加入苯

（浓H₂SO₄放热会使苯蒸发，最后加苯可减少损耗）（浓HNO₃稀释浓H₂SO₄）

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.84 \text{ g/cm}^3 > \rho_{\text{HNO}_3} = 1.4 \text{ g/cm}^3$$

② 为何要水浴加热，并将温度控制在50~60℃？

水浴加热使试管均匀受热并便于控制温度。

水浴的温度一定要控制在60℃以下，温度过高，苯易挥发，且硝酸也会分解，同时苯和浓硫酸反应生成苯磺酸等副反应。

③浓硫酸作用？催化剂和脱水剂。

④温度计的位置？(3种) ①蒸馏烧瓶支管口 ②反应液中 ③水浴中

反应装置中的温度计，应插入水溶液面以下，以测量水浴温度。

⑤玻璃长导管的作用——冷凝回流，平衡试管内外气压(因硝基苯挥发)

△反应前后微黄原因：HNO₃分解，可能含NO₂。

当原料沸点较低，产物沸点较高时，需要一个冷凝回流装置。

当产物沸点较低时，原料沸点较高时，令产物挥发出来，以提高反应速率。

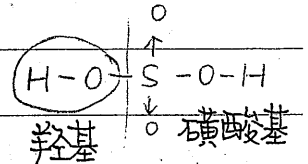
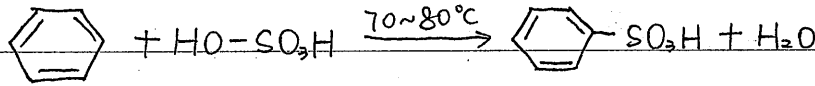
⑥得到纯净硝基苯的方法：把反应的混合物倒入一个盛水的烧杯里，烧杯底部聚集

淡黄色的油状液体，这是因为在硝基苯中溶有HNO₃分解产生的NO₂，除杂提纯硝基苯，可将粗产品依次用蒸馏水和NaOH洗涤，再用分液漏斗分液，最后再进行分馏。
(苯和硝基苯可以互溶，NaOH + NO₂ → NaNO₂, NaNO₃, H₂O, 除去大量NO₂，其留)

△一般不需要干燥，验证硝基苯存在——将产物倒入冷水中，稀释水的浓度，硝基苯沉在水底部。

③磺化反应

苯分子里的氢原子被硫酸分子里的磺酸基(-SO₃H)取代，该反应叫做磺化反应。



浓硫酸的作用：吸水剂和磺化剂

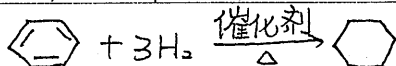
苯磺酸的性质：强酸

控制在70~80℃之间——苯易挥发，温度过高可能有副反应，过低则很难反应。

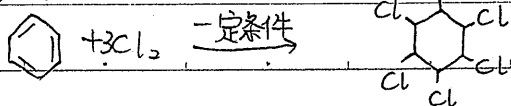
(3)加氢反应

虽然苯不具有典型的碳碳双键所具有的加成反应的性质，但在特定的条件下，苯仍然能发生加成反应。

例如：在有镍作催化剂及180~250℃的条件下，苯可以与H₂发生加成反应，生成环己烷(C₆H₁₂)，写出该反应的方程式。



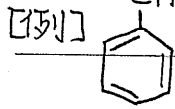
请你写出苯与Cl₂加成的方程式：



俗称六六六，一种有机氯杀虫剂，

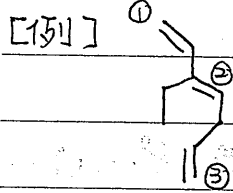
效力强而持久，属高残留农药品种，残留污染严重，现已限制或禁止使用。

CH₂=CH₂ (先加成)

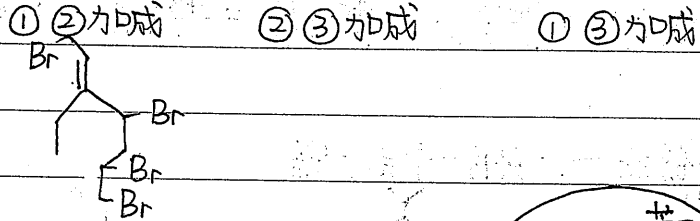


环己烷 (非平面分子结构)

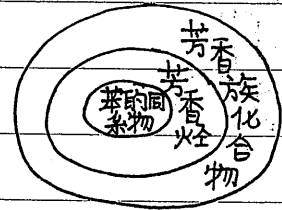
控制温度, 彻底加成需 4 个 H₂.



加成 2 mol Br₂ 有 4 种结构



三. 苯的同系物及芳香烃



1. 苯的同系物的通式与芳香烃

甲苯 C₇H₈、二甲苯 C₈H₁₀ 等化合物的分子里都含有一个苯环结构。

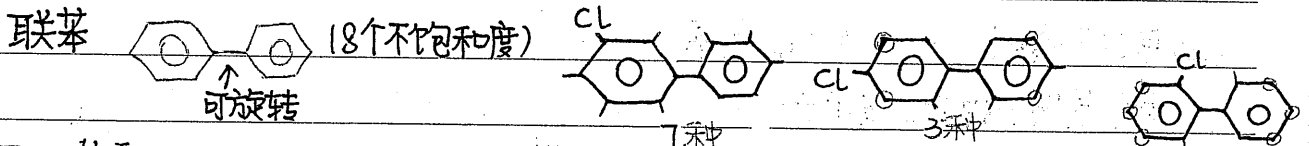
它们都是苯的同系物, 苯的同系物通式为 C_nH_{2n-6} (n ≥ 6)

在有机化合物中, 分子中含有一个或多个苯环的碳氢化合物, 属于芳香烃, 简称芳烃。

△ (1) 苯的同系物都是芳香烃, 但芳香烃不一定为苯的同系物。

分子有且只有一个苯环, 且苯环的侧链全为烷基的芳香烃才为苯的同系物。

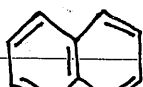
(2) 分子式符合 C_nH_{2n-6} 的烃并不全部指苯的同系物 (也可为二炔烃 / 四烯烃)



稠环芳香烃:

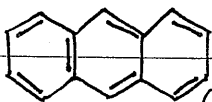
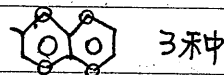
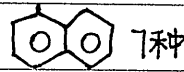
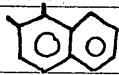
一氯化物: 3 种

二氯化物: 12 种

 (C₁₀H₈) 萘是无色片状晶体, 具有特殊的气味, 易升华, 曾经用来驱方虫、(卫生球的主要成分) 驱区虫, 但因它有一定的毒性, 现已禁止使用。萘是一种主要的化工原料。

一氯化物 2 种

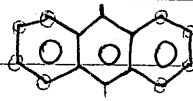
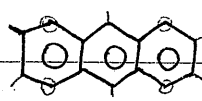
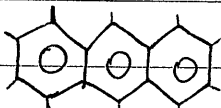
二氯化物 10 种



蒽也是一种无色的晶体, 易升华, 是生产染料的主要原料。

(C₁₄H₁₀) 一氯化物 3 种

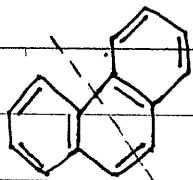
二氯化物 15 种



9 种

5 种

1 种



(C₁₄H₁₀)

菲

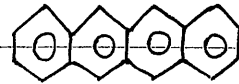
一氯代物 5种

(蒽与菲是同分异构体) (官能团相同)

C₁₀H₈

C₁₄H₁₀

C₁₈H₁₂

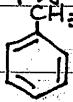


C_{4n+6} H_{2n+6}

$$\text{含碳量} = \frac{12(4n+6)}{12(4n+6)+2n+6} = \frac{48n+72}{50n+78} = \frac{48+\frac{72}{n}}{50+\frac{78}{n}} \quad n \rightarrow +\infty \quad \text{含碳量} \rightarrow \frac{48}{50} \times 100\% = 96\%$$

2. 命名

(1) 单环芳香烃 —— 只有一个取代基



甲苯

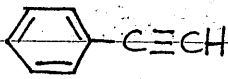


异丙苯

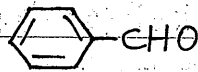


溴苯

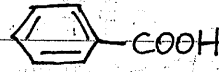
取代基较简单 —— 以苯环为母体



苯乙炔



苯甲醛



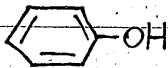
苯甲酸

取代基较

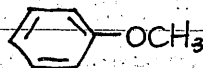
复杂 —— 以

苯环为取

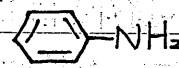
代基



苯酚



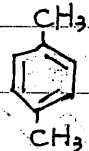
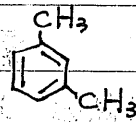
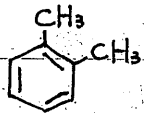
苯甲醚 (苯甲氧基)



苯胺

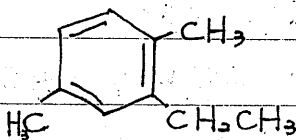
(2) 单环芳香烃 —— 多个取代基

两个基团相对位置表示法



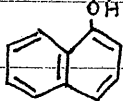
邻位二甲苯 (1,2-二甲苯) 间位二甲苯 (1,3-二甲苯) 对位二甲苯 (1,4-二甲苯)

苯环上连接多个烃基的，一般苯为母体，各烃基的顺序按次序规则。

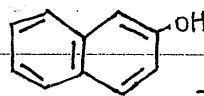


1,4-二甲基-2-乙基苯

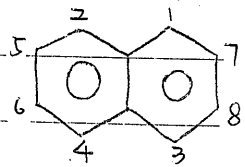
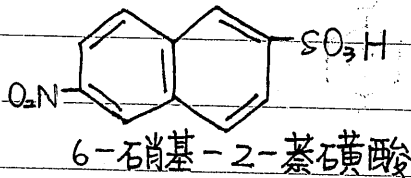
(3) 稠环芳香烃



1-萘酚 (α-萘酚)



2-萘酚 (β-萘酚)

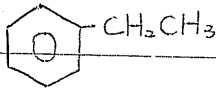


1~4位 = α 位
5~8位 = β 位

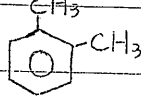
3. 同分异构体

[例1] 芳烃 C_8H_{10} 的同分异构体 (4种)

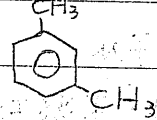
① 乙基苯



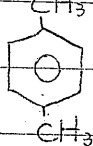
② 邻位二甲苯



③ 间位二甲苯

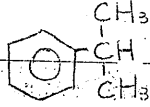


④ 对位二甲苯

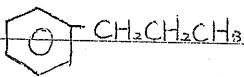
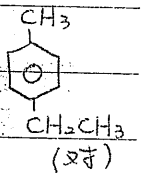
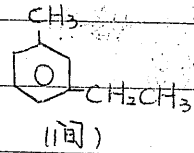
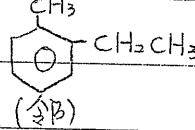


[例2] C_9H_{12} 的同分异构体 (8种)

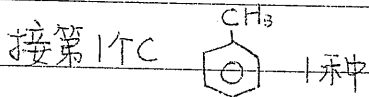
① 丙基苯 (正丙基, 异丙基): 2



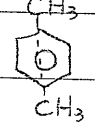
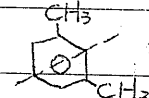
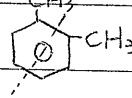
② 甲基 + 乙基: 3 (邻, 间, 对)



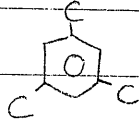
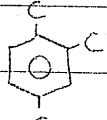
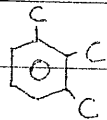
③ 接3个甲基: 3



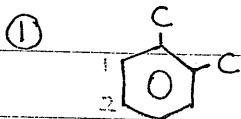
接第2个C 3种



接第3个C 3种

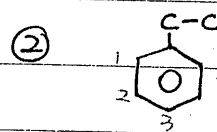


[例3] 同分异构体的种数: 在苯环上取代一个X 并在分子上取代一个X



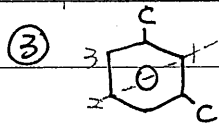
苯环上 2 (1, 2)

分子上 3



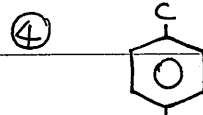
苯环上 3 (1, 2, 3)

分子上 5 (1, 2, 3, C上)



苯环上 3 (1, 2, 3)

分子上 4 (1, 2, 3, C)



苯环上 1

分子上 2

4. 物理性质

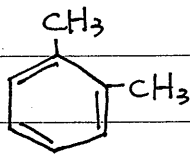
(1) 色态: 无色有特殊气味的液体.

(2) 密度: 小于水

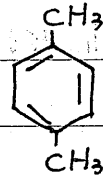
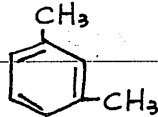
(3) 溶解性: 不溶于水, 易溶于有机溶剂. (分子间作用力)

(4) 递变规律: 随着C原子数的增加, 沸点逐渐升高, 密度逐渐增大, 但仍比水轻. 熔点除受分子间作用力影响, 晶格能也会影响.

相同C的同分异构体, 侧链连越短, 侧链连在苯环上越分散, 物质的熔沸点越低. (形成晶体间距离)



极性最大, 熔沸点最高



极性最小, 熔沸点最低.

[例] 某烃分子中8个C以内, 加成1个HBr, 得到1种产物. (左右结构对称)

该烃结构可能有12种.
$$\begin{matrix} R_1 & & R_2 \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R_2' & & R_1' \end{matrix}$$

R_1 H C C₂ C₃ (正丙基, 异丙基)

R_2 H H₂ H₂ H 顺反

1 C 1 C 2 4

5. 化学性质

(一) 氧化反应

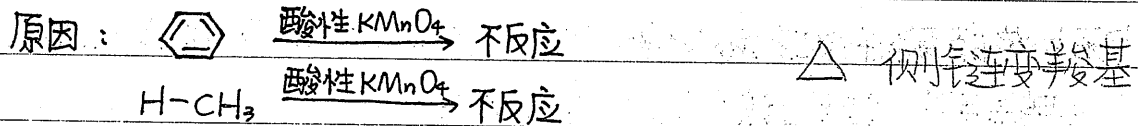
(1) 可燃性

(2) 可使酸性高锰酸钾溶液褪色

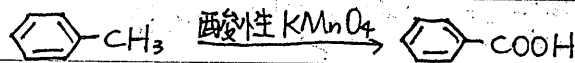
[实验] 取三支试管, 分别向其中加入 2mL 苯, 2mL 甲苯, 2mL 二甲苯, 再分别加入 3-5 滴酸性 $KMnO_4$ 溶液, 振荡试管, 观察现象。

物质	现象	结论
苯	酸性 $KMnO_4$ 溶液不褪色	苯不能被酸性 $KMnO_4$ 氧化
甲苯	酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色(较慢)	
二甲苯	酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色(较快)	

苯不能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色, 但是甲苯和二甲苯却可以使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色且二甲苯快。对比苯, 甲苯, 二甲苯的结论。

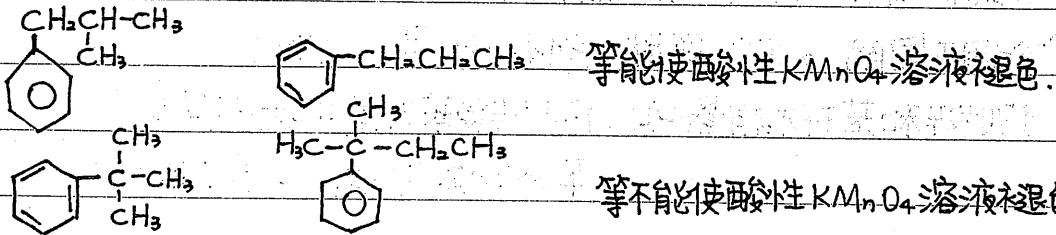


由于苯环的存在, 使甲基活泼被酸性 $KMnO_4$ 氧化。



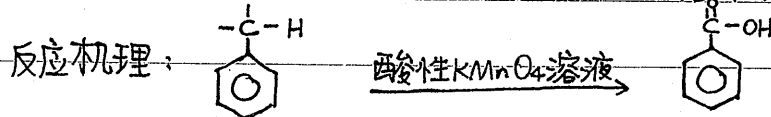
[结论] 苯环的存在对连在苯环上的烷基产生了影响, 使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色。

基本事实还有:



[结论] 烷基上与苯环相连的碳原子, 必须连有 H 原子才能被氧化。

与酸性 $KMnO_4$ 的反应 (使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色)



用途: 可鉴别苯和甲苯等苯的同系物。

[例 1] 如何鉴别苯、甲苯、己烯、 CCl_4 ? (酸性 $KMnO_4$ 和溴水)

先加酸性 $KMnO_4$ ①, 再加溴水 ②。①使酸性 $KMnO_4$ 褪色的为己烯和甲苯

上层紫红色，下层无色： CCl_4

上层无色，下层紫红色：苯

② 溴水褪色：己烯

溴水不褪色，上层橙红色，下层无色：甲苯

先加溴水

溴水褪色：己烯

溴水不褪色，上层橙红色，下层无色：甲苯和苯

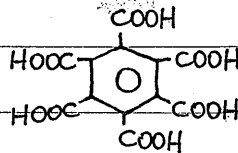
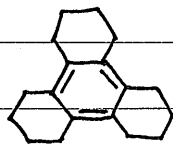
溴水不褪色，上层无色，下层橙红色： CCl_4

再加酸性 KMnO_4

紫红色褪去：甲苯

不褪色，上层无色，下层紫红色：苯

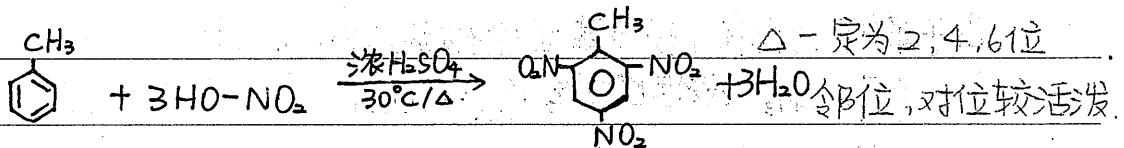
[例 2] 写出下列有机物使酸性 KMnO_4 溶液褪色后生成有机物的结构简式。



(二) 取代反应

(1) 甲苯的硝化反应

已知甲苯与浓硝酸在浓硫酸为催化剂并加热至 30°C 的条件下硝化生成 2,4,6-三硝基甲苯，请写出该反应的化学方程式：



2,4,6-三硝基甲苯是一种淡黄色的晶体，不溶于水。不稳定，易爆炸，裂性炸药，广泛用于国防，开矿，筑路，兴修水利等。(TNT)

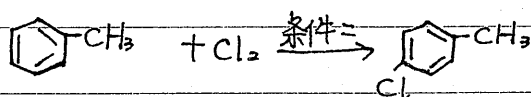
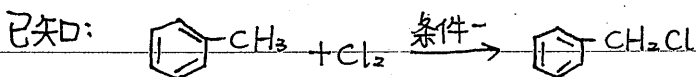
[结论] 侧链和苯环相互影响，侧链受苯环影响易被氧化

苯环受侧链影响易被取代

不同的基团对苯环影响不同

硝基使邻位变得相对活泼

(2) 甲苯的卤代反应



条件一：光照

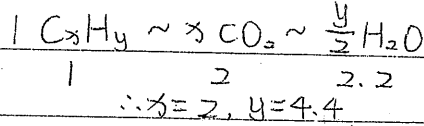
条件二： FeCl_3 (催化剂)

2. 氧化反应

(1) 燃烧

[例1] 使1.0体积的某气态烷烃和烯烃的混合物在足量空气中完全燃烧, 生成2.0体积的CO₂和2.2体积的水蒸气(均在120°C, 1.01 × 10⁵ Pa) 则 V_烷: V_烯 = ?

设平均分子式为 C_xH_y

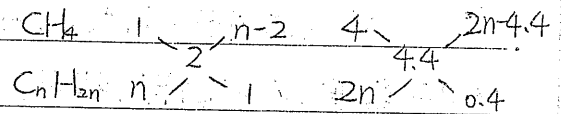
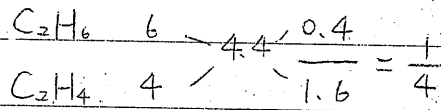


① 烷: C₂H₆

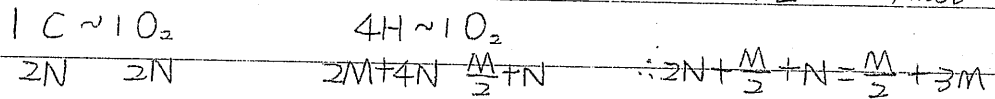
烯 C₂H₄

② CH₄

C_nH_{2n}

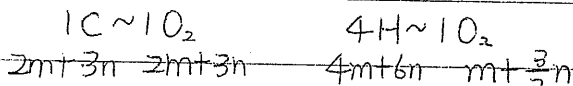


[例2] M mol H₂ 与 N mol C₂H₄ 反应生成 W mol C₂H₆, 若将反应后所得气体完全燃烧, 需多少 mol O₂? ($\frac{M}{2} + 3N$) mol



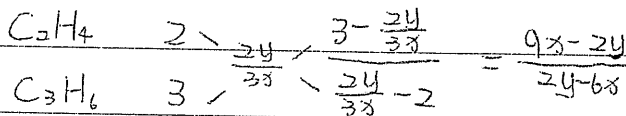
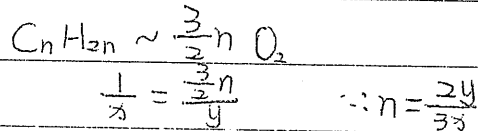
[例3] 相同条件下, x mol 乙烯, 丙烯混合气体与 y mol O₂ 混合, 恰好反应完全, 则乙烯与丙烯的体积之比为多少?

① m CH₄ n C₃H₆

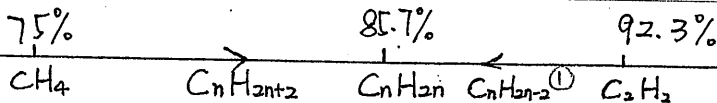


$$\begin{cases} m + n = x \\ 2m + 3n + m + \frac{3}{2}n = y \end{cases} \quad \therefore \frac{m}{n} = \frac{9x - 2y}{2y - 6x}$$

② 平均化学式

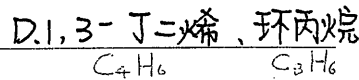
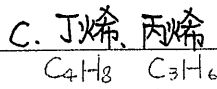
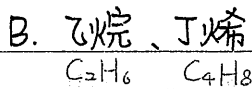
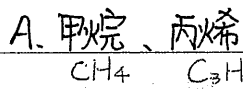


烷烃、烯烃、炔烃中 C 的质量分数



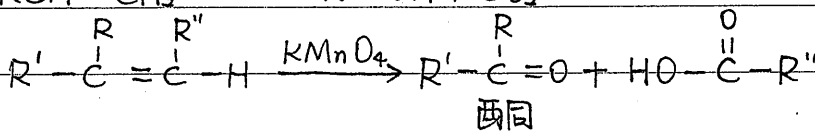
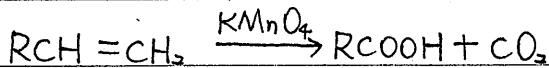
$$\text{① } C\% = \frac{12n}{14n-2} = \frac{6}{7-\frac{1}{n}} \quad n \uparrow \quad C\% \downarrow$$

[例] 以下两种物质等物质的量混合, C%比乙烯高的是 D



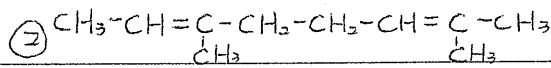
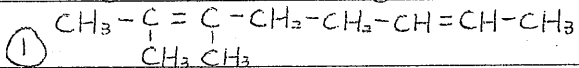
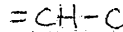
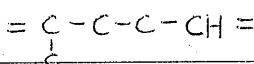
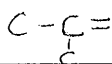
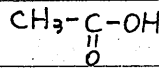
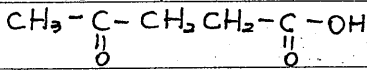
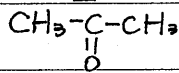
(2) 被强氧化剂氧化

a. 酸性高锰酸钾

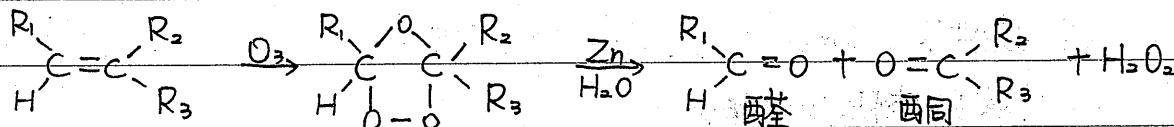


[例] 某化合物A分子式为C₁₀H₁₈, ^{2个不饱和度}催化加氢得B, B的分子式为C₁₀H₂₂, ^{2个不饱和度为2个双键连}化合物

A和过量KMnO₄作用得到下列三个化合物, 写出A可能的结构简式.



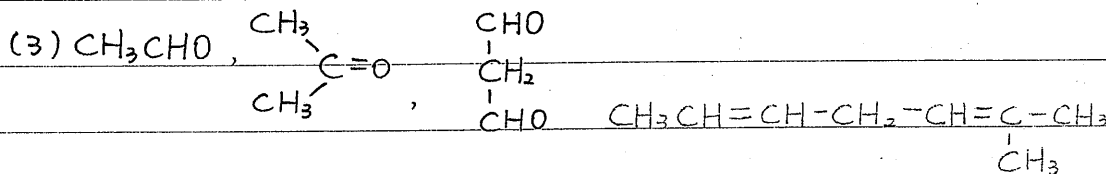
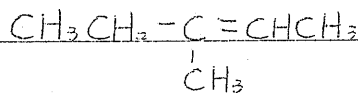
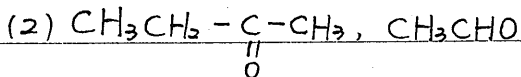
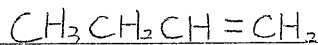
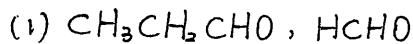
b. 臭氧化反应



断双键, 接双氧

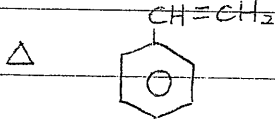
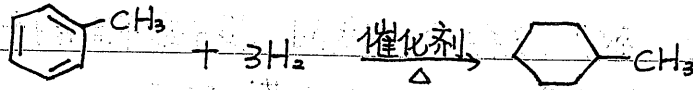
用于推导结构

[例] 试给出经臭氧化, 锌粉水解后生成下列产物的烯烃的结构:



(三) 苯的同系物加成反应

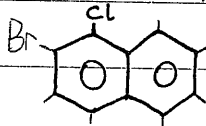
请写出甲苯与 H_2 发生加成反应的化学方程式。



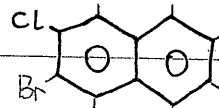
与 Br_2 加成, 只能与 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 加成, 需 1 mol Br_2 } 用镍作催
与 H_2 加成, 最多可加成 4 mol H_2 } 化剂, 加热

下列分子分别取代 1 个 Cl, 1 个 Br, 有 14 种结构

先取代 Cl



7种



7种

(不考虑对称性)

第七节 石油和煤

一、石油

(一) 什么是石油

形成: 古代动植物遗体经过非常复杂的变化而成。

形状: 黑或深棕色黏稠状液体, 特殊气味, 比水轻, 不溶于水。

组成 (三种视角):

1. 元素角度 主要为 C、H (约共占 97%~98%), 同时含有少量 S、O、N 等。

2. 物质类别角度 主要是由各种烷烃、环烷烃、芳香烃组成的混合物。

3. 物质状态角度 大部分是液态烃, 同时液态烃溶有气态烃和固态烃。

(二) 石油的分馏 Δ 不能使溴水、酸性 KMnO_4 溶液褪色 \therefore 不含烯烃、炔烃。

利用石油各成分沸点不同, 通过加热、冷凝, 把石油分离为不同沸点范围的蒸馏产物 (馏分)

(1) 仪器: 酒精灯、铁架台、铁圈、石棉网、铁夹、牛角管、锥形瓶、蒸馏烧瓶、温度计、冷凝管。

(2) 温度计的水银球应略低于蒸馏烧瓶支管口。原因: 测量正在通过支管口的物质的沸点。

(3) 加入碎瓷片目的: 防止暴沸。

(4) 冷凝水流向：下进上出 (原因：让水充满整个冷凝管) Δ 气体：从上往下流

(5) 得到的汽油、煤油为混合物。

Δ 温度逐一上升，根据 C 数 \uparrow ，沸点 \uparrow 可得到 C 原子数不同的产物。

2. 工业中的石油的分馏 (物理变化) 分馏塔中进行

(1) 常压分馏

石油气 C_4 以下 (丙烷、丁烷)
汽油 $C_5 \sim C_{11}$ (写方程式 己烷 / 辛烷)
煤油 $C_{11} \sim C_{16}$
柴油 $C_{15} \sim C_{18}$

重油为什么在常压下不能再分解? (C_{18} 以上) 继续分离需 $700^\circ C$ 以上, 会炭化结焦

(2) 减压分馏 (沸点降低)

石油 $\xrightarrow[\text{分馏塔}]{\text{常压 加热炉}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{石油气 } C_4 \\ \text{汽油 } C_5 \sim C_{11} \text{ (直馏汽油)} \\ \text{煤油 } C_{11} \sim C_{16} \\ \text{柴油 } C_{15} \sim 18 \\ \text{重油 } C_{20} \text{ 以上} \end{array} \right.$

$\xrightarrow[\text{分馏塔}]{\text{减压 加热炉}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{重柴油、润滑油} \\ \text{石蜡、燃料油} \\ \text{渣油 (制沥青)} \end{array} \right.$

石油分馏不足：石油分馏获得的轻质油产量低 (25%)

(三) 裂化与裂解 (化学变化)

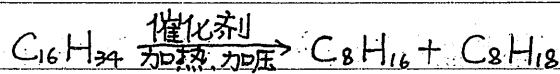
1. 裂化

目的：提高轻质油特别是汽油的产量和质量。

定义：在一定的条件下，将相对分子质量大、沸点较高的烃断裂为相对分子质量较小、沸点较低的烃的过程。

种类：热裂化

催化裂化



$\left\{ \begin{array}{l} C_n H_{2n+2} \\ C_m H_{2m} \\ C_{m+n} H_{2(m+n)+2} \end{array} \right.$ 裂化一定含有烯烃，一分子烷烃裂化得到一分子烯烃和一分子烷烃。
裂化得到的汽油叫裂化汽油

[例1] 分别向 $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ 溶液中加入直馏汽油和裂化汽油有何现象?

直馏汽油: 溶液分层, 上层无色, 下层紫红色

裂化汽油: $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ 溶液褪色, 溶液分层, 上下层均无色.

△[例2] C_8H_{18} 经多步裂化, 最后完全转化为 C_4H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_4 五种气体的混合物。该混合物平均相对分子质量可能是 BC

A. 28 B. 30 C. 38 D. 40

$1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow 3 \text{ mol}$

$1 \text{ C}_8\text{H}_{18} \rightarrow 1 \text{ C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$ 最多4mol 但不应为4mol (若为4mol无 C_4H_8)

$1 \text{ C}_8\text{H}_{18} \rightarrow 1 \text{ C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_4$ $\therefore 3 \leq n < 4$
 $\frac{114}{3} = 38$

$\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$ $\frac{114}{4} = 28.5$
 $28.5 < \bar{M} \leq 38$

2. 裂解 (深度裂化)

目的: 提供有机化工原料。(送入石油化工厂作原料)

定义: 高温时, 以石油馏分馏产品作原料, 使长链烃断裂为各种中短链气态烃和少量液态烃。(主要是重油)

石油裂解气的成分: 三烯二炔等 (乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、丙炔)

裂化: 得到大量的液态烃, 少量气态烃。

化工厂: 原料为三烯二炔, 产物为聚乙烯、聚丙烯、合成纤维、合成橡胶等有机材料, 不同于冶炼厂。

二. 煤

1. 什么是煤

煤是由有机物和无机物所组成的复杂混合物, 煤除了主要含碳元素外, 还含有少量 H、N、S、O 等元素。△煤中不含焦炭

分类: 无烟煤、烟煤、褐煤和泥煤。

2. 煤的干馏 (化学变化)

把煤隔绝空气加强热使之分解的过程, 也叫煤的焦化。

煤的干馏属于化学变化。

煤的干馏产物: 焦炭、煤焦油、粗氨水、焦炉气 (H_2 、 CH_4 、CO) 主要

(主要)
炼钢材料

焦炉煤气: H_2 、 CH_4 、CO、 C_nH_n (C_2H_4)
和饱和烃

煤焦油再经分馏后可得

170°C 以下是苯、甲苯、二甲苯及其它苯的同系物。

170°C ~ 230°C 是酚和萘，剩下的为沥青。

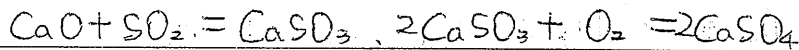
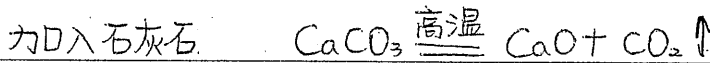
3. 煤的液化与气化 (化学变化) (可做合成材料, 可得燃料)

煤的气化是把煤中有机物转化为可燃性气体的过程。

煤的液化是把煤转化成液体燃料的过程。

煤的液化与气化目的: 提高燃烧效率, 减少污染。

[问题] 大量直接燃烧煤, 会造成 SO₂ 等污染, 如何脱硫?



CaSO₄ 的结晶水化合物: 石膏。

石油的炼制方法	分馏		裂化		石油的裂解
	常压	减压	热裂化	催化裂化	
原理	用蒸发冷凝的方法把石油分成不同沸点范围的蒸馏产物		在加热或催化剂存在的条件下把相对分子质量大, 沸点高的烃断裂成相对分子质量小, 沸点低的烃		在高温下, 把石油产品中具有长链分子的烃断裂成为各种短链的气/液态烃
主要原料	原油	重油	重油		含直链烷烃的石油分馏产品 (含石油气)
主要产品	溶剂油、汽油、煤油、柴油、重油	润滑油、凡士林、石蜡、沥青、石油焦	抗震性好的汽油和甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯等		乙烯、丙烯、丁二烯

烃的衍生物

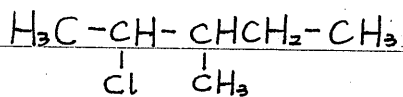
一. 卤代烃

(一) 定义: 烃分子中的一个或几个氢原子被卤原子取代生成的化合物.

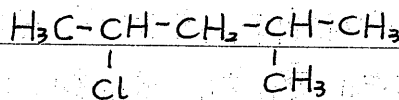
(二) 卤代烃的分类

1. 按分子中卤原子的个数分: 一卤代烃或多卤代烃.
2. 按所含卤原子的种类分: 氟代烃, 氯代烃, 溴代烃, 碘代烃.
3. 按烃基种类分: 饱和卤代烃和不饱和卤代烃.
4. 按是否含基环分: 脂肪卤代烃和芳香卤代烃

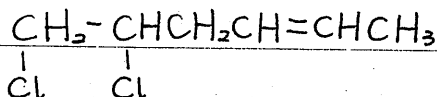
(三) 卤代烃的命名



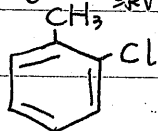
3-甲基-2-氯戊烷



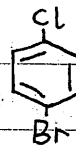
2-甲基-4-氯戊烷



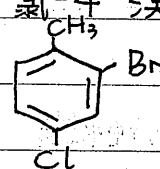
5,6-二氯-2-己烯



2-氯甲苯

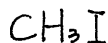


1-氯-4-溴苯

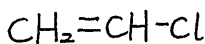


4-氯-2-溴甲苯

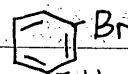
常见的一些习惯命名:



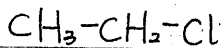
碘代甲烷



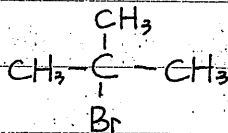
氯乙烯



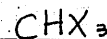
溴苯



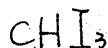
氯乙烷



溴代叔丁烷



卤仿



碘仿



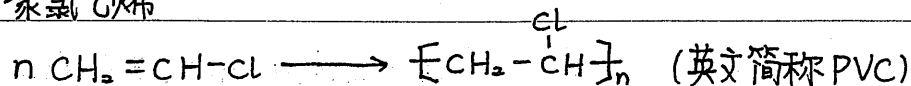
氯仿



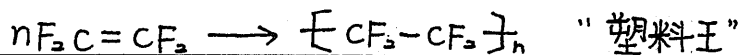
氟利昂

(四) 常见的卤代烃

1. 氯乙烯及聚氯乙烯



2. 四氟乙烯及聚四氟乙烯

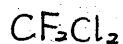


3. 氟利昂 (Freon)

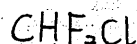
氟利昂是几种氟氯代甲烷和氟氯代乙烷的总称。



氟利昂-11



氟利昂-12

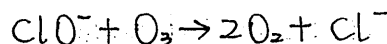
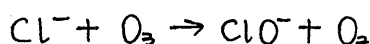
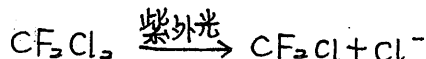


氟利昂-22

性质: 无色无味气体, 性质稳定, 无毒, 易挥发, 易液化, 不燃烧

用途: 制冷剂、雾化剂、发泡剂、溶剂、灭火剂。

危害: 臭氧层消耗



要使 O_3 发生消耗, 此物质需具备两个特征: 含Cl、Br或另一种相似的原子参与 O_3 变氧的化学反应; 在低层大气中, 必须十分稳定(也就是具有足够长的大气寿命)

(五) 卤代烃的物理性质

例按照F、Cl、Br、I的顺序, 一卤甲烷的沸点逐渐增加。(相对密度 \uparrow)

1. 熔沸点

(1) 比同碳原子数的烃高(分子量 \uparrow)

(2) 卤素相同时, 其沸点随烃基的增大而增高, 并随着卤原子个数增多而增高(总分子量 \uparrow), 且随着卤原子原子量的增大而增大。(总分子量 \uparrow)

(3) 溴甲烷、氟乙烷常温下为气体, 其余多为液体。

运动场上的“化学大夫”——氟乙烷

沸点低(12.3°C), 喷于皮肤时能造成局部低温(约 20°C)引起骤冷而失去痛觉, 广泛应用于小手术局部麻醉。

2. 密度: 一氟代烃和一氯代烃的密度一般比水小, 溴代烃、碘代烃及多卤代烃密度比水大, 且有一定的递变性。

一溴甲烷、一溴乙烷、一溴丙烷、一溴丁烷随C原子数增加,相对密度逐渐减小。
(Br的比例减小, Br相对密度大, 烃基相对密度小)

3. 溶解性: 绝大多数卤代烃不溶于水或在水中溶解度很小。

但能溶于很多有机溶剂, 有些可以直接作为溶剂使用。

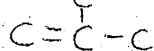
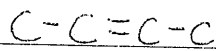
烃本身属疏水、憎水基团, 羧基为亲水基团 (乙醇与水互溶)。

二. 溴乙烷

(一) 结构

分子式	结构式	结构简式	电子式
C_2H_5Br	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-Br \\ & \\ H & H \end{array}$	CH_3CH_2Br 或 C_2H_5Br	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H:\ddot{C} & -\ddot{C}:Br \\ & \\ H & H \end{array}$

[例1] 写出分子式为 C_4H_8 且核磁共振氢谱中有 2 个峰且面积比为 1:3 的结构简式。



(二) 物理性质

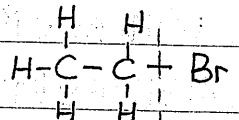
纯净的溴乙烷是无色液体, 有刺激性气味, 沸点 $38.4^\circ C$, 密度比水大, 难溶于水, 可溶于多种有机溶剂, 有毒。

与乙烷比如何? 无色气体, 沸点 $-88.6^\circ C$, 不溶于水。

(三) 化学性质

[思考] 分析溴乙烷分子中化学键的极性及其官能团 (-Br) 对乙基的影响, 推断可能的断键情况。通过分析溴乙烷结构, 推测可能发生哪类类型的化学反应?

结构分析:

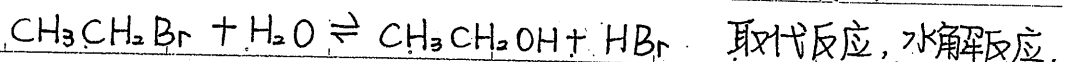
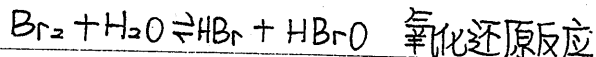
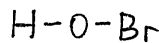
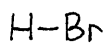


C-Br 键为极性键, 由于溴原子吸引电子能力强, C-Br 键易断裂;

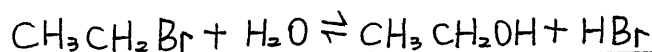
由于官能团 (-Br) 的作用, 乙基可能被活化。

[思考]

1. 向溴乙烷中加入用硝酸酸化的 $AgNO_3$ 溶液, 有无黄色沉淀 ($AgBr$) 析出? 没有, 难断键
2. Br 单质能与水缓慢反应, 溴乙烷能与水反应

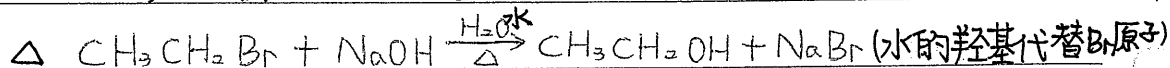
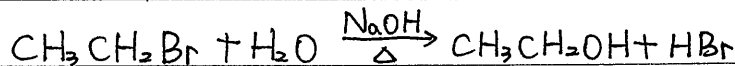


1. 水解反应 (取代反应)



[思考] 溴乙烷的水解反应是可逆反应, 而且反应速率很慢, 请讨论谈采用什么反应条件提高其反应速率和转化率?

加热: 越热越水解, 提高反应速率 $\text{HBr} + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$



[思考] 如何设计实验进行该水解反应?

水浴加热, 有回流装置 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 沸点低, 先蒸发出来, 转化率低)

[问题] 如何判断 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 已发生水解?

用眼睛观察, 有机层逐渐减少 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 不溶于水, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 与水互溶)

如何判断 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 是否完全水解? $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 浓度高时, 少量 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 可与水互溶。
取部分反应液用水稀释, 不分层。

还可借助什么方式确定所得产物的分子式?

方法一、核磁共振氢谱。(是一种光谱) 等价H原子。

方法二、红外光谱: 鉴定有机物的成分。

紫外光 (化学效应强)

红外光 (热效应强)

实验二: 卤代烃中卤原子的检验。

[讨论] 为了检验某氯代烃中的氯元素, 有如下操作, 其中合理的是 D

A. 取氯代烃少许, 加 AgNO_3 溶液, 看是否有白色沉淀 X Ag^+ 不是原子。

B. 取氯代烃少许与 NaOH 溶液共热后再加 AgNO_3 溶液, 看是否有白色沉淀 X

若 NaOH 过量 $\rightarrow \text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ 覆盖 AgCl 白色沉淀

C. 取氯代烃少许与 NaOH 溶液共热后再加盐酸酸化, 然后加 AgNO_3 溶液, 看是否有白色沉淀 HCl 引入 Cl^-

D. 取氯代烃少许与 NaOH 溶液共热后再加 HNO_3 酸化, 然后加 AgNO_3 溶液, 看是否有白色沉淀

[小结] 如何检验卤代烃中的卤原子?

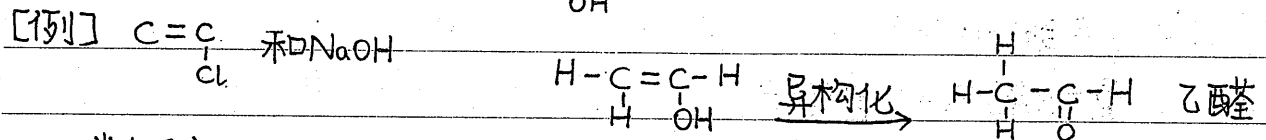
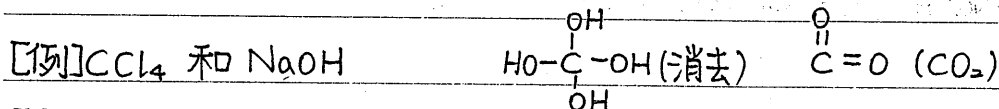
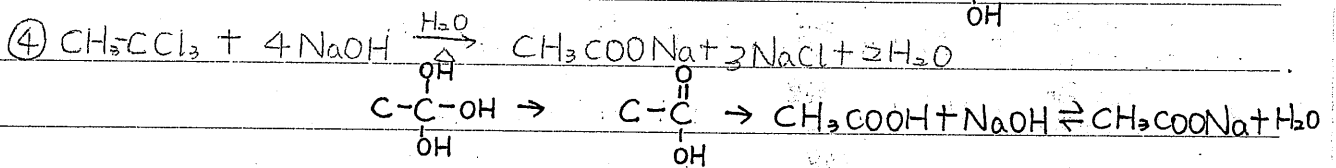
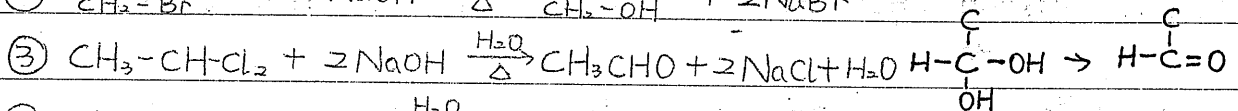
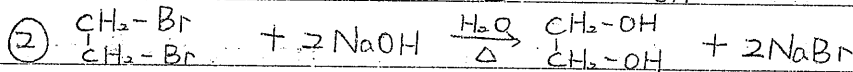
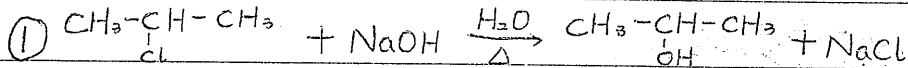
先在卤代烃中加入 NaOH 溶液, 充分振荡并加热, 然后加入适量稀硝酸中和

至中性或微酸性，最后加入 $AgNO_3$ 溶液，从产生的沉淀颜色判断为哪种卤代烃。
 HNO_3 过量有强氧化性

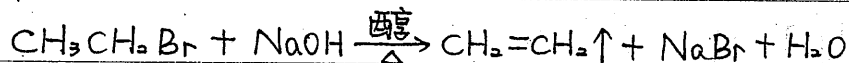
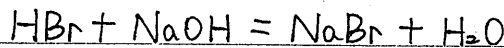
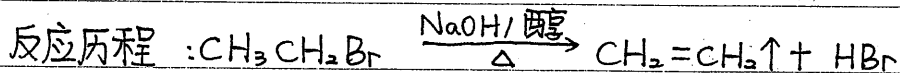
控制至中性或微酸性检验：用玻璃棒蘸取少量溶液点在 pH 试纸上。

写出下列物质在 NaOH 溶液中加热条件下发生反应的方程式。

- ① $CH_3CHClCH_3$ ② CH_2BrCH_2Br ③ CH_3CHCl_2 ④ CH_3CCl_3



2. 消去反应.



(无醇变有醇，有醇就消去)

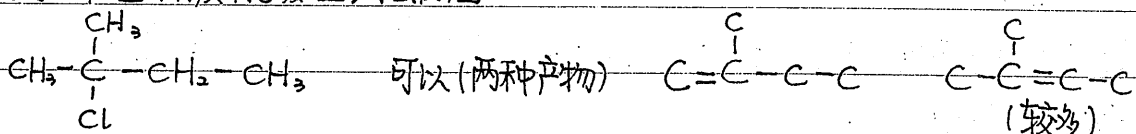
实验设计：乙醇可被 $KMnO_4 (H^+)$ 氧化使 $KMnO_4 (H^+)$ 褪色，不能使溴水褪色。

检验：先通入水中再通入 $KMnO_4 (H^+)$ 溶液 (乙醇可溶于水)

或直接通入溴水。

水浴加热：使受热均匀，便于控制温度。

下列哪些物质能发生消去反应：



CH_3Cl 不能

CH_2Br_2 不能

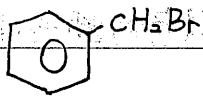
$CH_3CHBrCH_3$ 可以 (一种)

$CH_2=CHBr$ 可以 (变成乙炔)

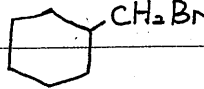
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 可以 (一种)

$CHCl_2-CHBr_2$ 可以

无醇变有醇，有醇就消去



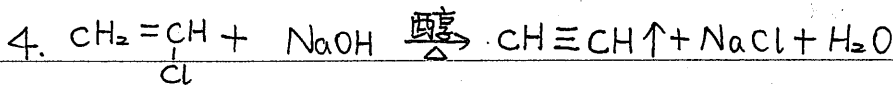
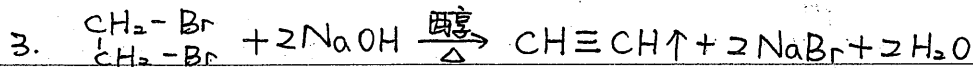
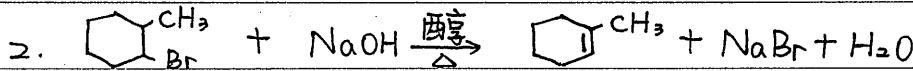
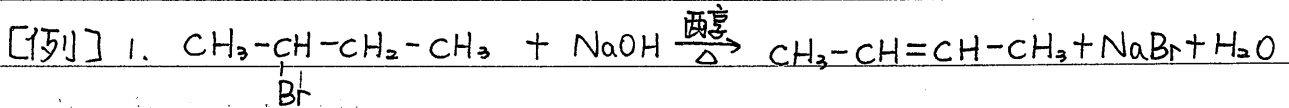
不能



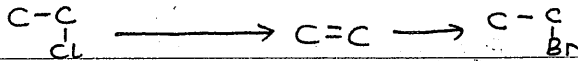
可以

卤代烃中卤原子检验应采取什么反应？水解反应。（有些卤代烃不能发生消去反应）

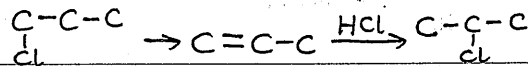
消去与取代反应的竞争性：两者都是在碱性条件下进行的，所以这两个反应常常同时发生，并相互竞争，两种反应产物的比例受卤代烃结构、试剂、溶剂、温度等多种因素影响。



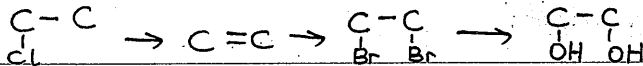
(1) 由氯乙烷合成溴乙烷



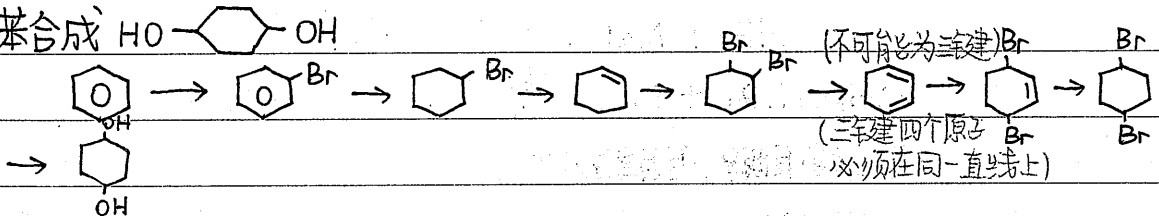
(2) 由1-氯丙烷合成2-氯丙烷



(3) 由氯乙烷合成乙醇



(4) 由苯合成



第二节 醇

一、乙醇

(一) 物理性质

乙醇是一种无色透明、有特殊香味的液体，易挥发，密度比水小，20℃时的密度是0.7893g/cm³（NH₃水、乙醇浓度越高，密度越小）

跟水以任意比互溶，能够溶解多种无机物和有机物。

[问题]

1. 下列各种含乙醇的物质中乙醇的含量大概是多少?

工业酒精: 约含乙醇96%以上(质量分数) (人为添加甲醇)

医用酒精: 75% (体积分数) 用于消毒

低于75%无法使细胞膜破裂, 高于75%使细胞膜凝固, 不破裂

饮用酒: 视度数而定体积分数。

啤酒含酒精3%~5%

葡萄酒含酒精6%~20%

黄酒含酒精8%~15%

白酒含酒精40%~70%

2. 什么是无水乙醇? 如何可用工业酒精得到无水乙醇?

乙醇含量在99.5%以上的

检验无水乙醇中的水: 加 CuSO_4 粉末

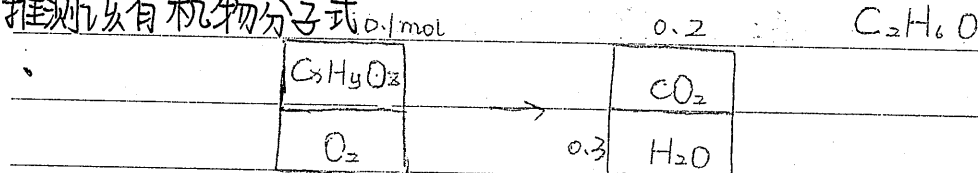
将工业酒精与新制生石灰 (CaO) 混合, 再加热蒸馏 (变成 Ca(OH)_2 离子化合物)

要点: 把水由分子变成离子, 提高其沸点。

(二) 结构

[讨论] 某有机物 4.6g, 完全燃烧后生成 0.2mol CO_2 和 5.4g 水, 且此有机物的蒸气与 H_2 的相对密度为 23。

(1) 推测该有机物分子式



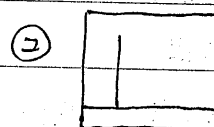
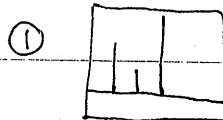
$$x=2, y=6$$

$$12x+6+16z=46 \quad \therefore z=1$$

(2) 该有机物的可能结构 ① $\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ ② $\text{C}-\text{O}-\text{C}$

(3) 如何鉴定?

法一: 核磁共振氢谱



法二: 化学法

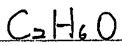
0.1 mol 该有机物与足量 Na 反应生成 1.12 L H_2 (标况)

该有机物中有一个特殊 H

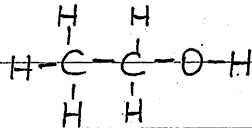
$$0.05 \text{ mol } \text{H}_2 \sim 0.1 \text{ mol } \text{H}$$

\therefore 为 $\text{C}-\text{C}-\text{OH}$

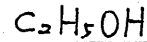
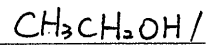
分子式



结构式

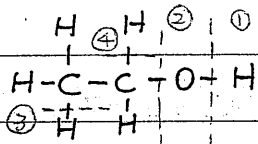


结构简式



(三) 化学性质

结构分析:

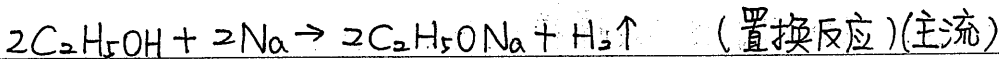


C-C 键 燃烧 烧断键

烷烃基会影响羟基性质, 羟基会影响烷烃基

1.1 与金属 Na 反应

(乙基使 -OH 更佳断键)

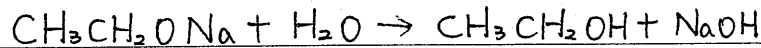


现象: 缓慢产生气泡, 金属 Na 沉于底部或上下浮动。

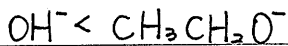
(Na 密度比乙醇大, 比水小) (反应后期 H₂ 含量 ↑, 托着 Na 上升)

[问题] 钠保存在煤油里, 原因: ① 不反应 ② Na 密度比煤油大

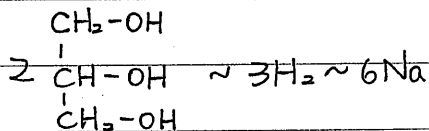
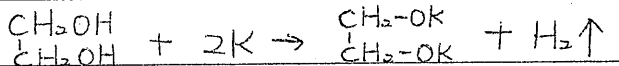
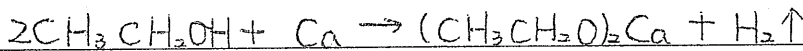
产物乙醇钠在水中强烈水解, 请写出水解方程式。



H₂O > CH₃CH₂OH (电离程度比水小, 归为非电解质)



[练习] 写出乙醇与 Ca、乙二醇与 K 分别反应的化学方程式。



1.2 与 HX 取代

溴乙烷的制备实验:

原料: 乙醇 (95%) 8 mL

水 8 mL

浓硫酸 (ρ=1.84) 15 mL

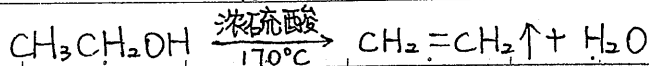
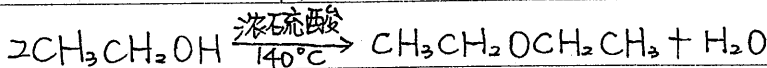
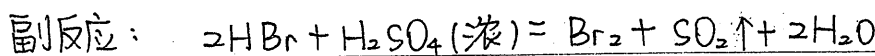
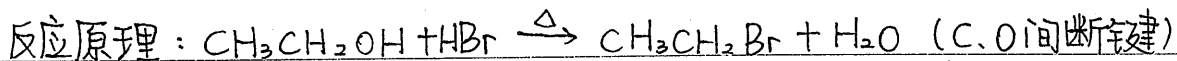
1:1 混合

氯化钠 (无水) 10g

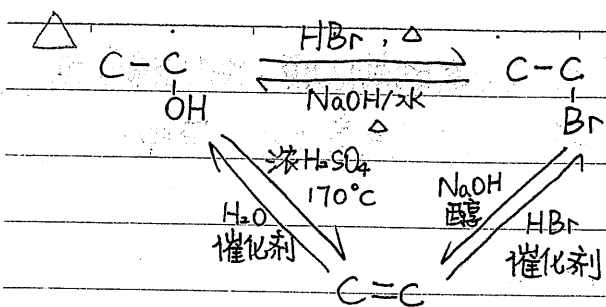
制取 HBr

(强氧化性)

会把 HBr → Br₂

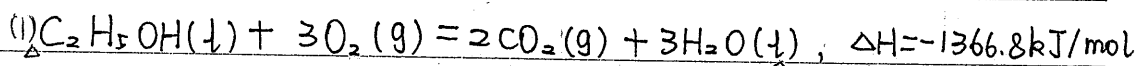


(不能被浓硫酸氧化成乙醛)



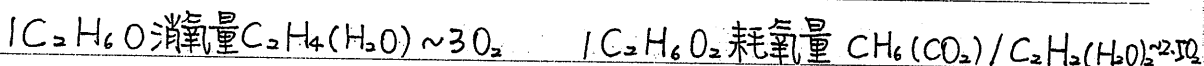
2.1 彻底氧化 (燃烧)

已知常温常压下每 23g 乙醇完全燃烧放出 683.4kJ 热量, 写出^{燃烧热}热化学方程式



现象: 淡蓝色的火焰, 同时放出大量热。

乙醇汽油由 90% 的普通汽油与 10% 的燃料乙醇调和而成。使用乙醇汽油, 节约石油资源, 减少汽车尾气。



工业酒精含甲醇 (CH₃OH), 不能被饮用, 饮用 10mL 甲醇会导致昏迷、双目失明甚至死亡。

2.2 催化氧化

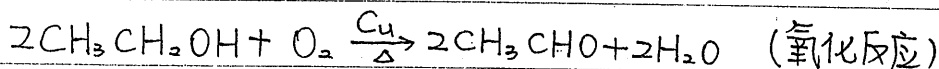
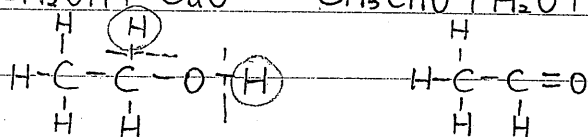
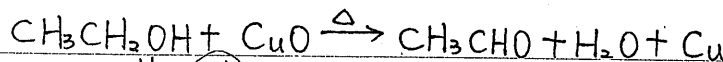
[实验] 向试管中加入 3~4mL 无水乙醇, 将铜丝^(趁热)烧热, 迅速插入无水乙醇中, 反复多次, 观察并思考: (1) 铜丝灼烧后颜色有何变化?

灼烧时亮红色, 离开火焰表面变黑

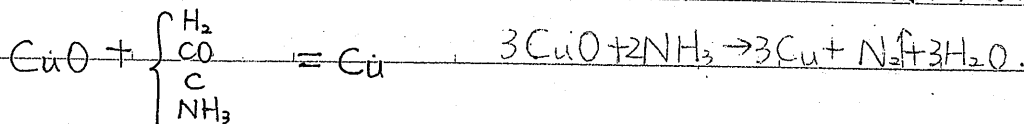
(2) 铜丝趁热插入乙醇中的现象? (3) 乙醇气味的变化?

现象: 亮红色的铜受热后在空气中变黑, 趁热将其伸入乙醇中又变成亮红色, 闻到有刺激性气味。

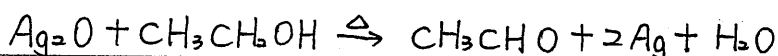
反应机理: $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuO}$



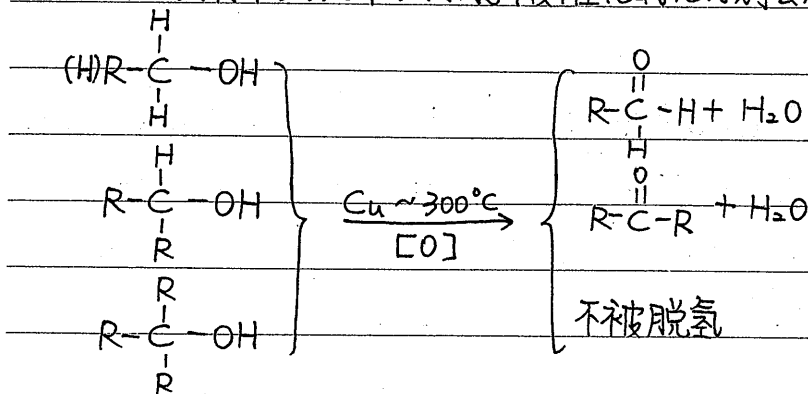
△ 在有机反应中: 去氢等于加氧叫氧化反应; 加氢等于去氧叫还原反应。(乙醇^{加成反应}加 H₂)



[问题] 银匠在火焊接银器、铜器时，表面会生成发黑的氧化膜，他们通常把银、铜在火上烧热，马上蘸一下酒精，铜银会光亮如初！原理：



[讨论] 具有下列结构的醇被催化氧化分别会怎样？

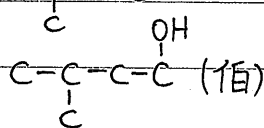
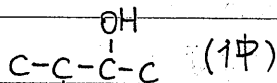
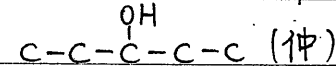
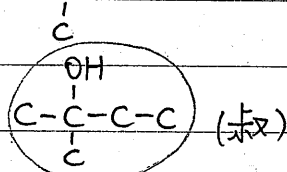
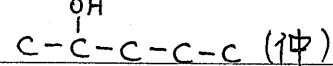
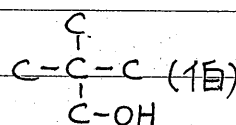
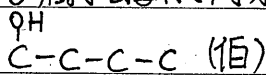
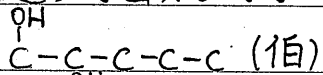


1. α -C 原子上有 2 个 H 原子的醇 (伯醇) 被催化氧化成醛。

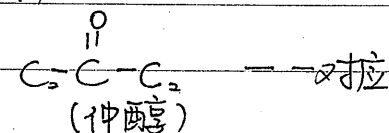
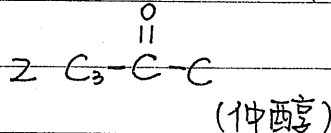
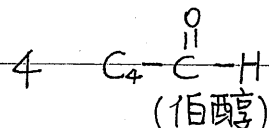
2. α -C 原子上有 1 个 H 原子的醇 (仲醇) 被催化氧化成酮 (羰基)。

3. α -C 原子上没有 H 原子的醇 (叔醇) 不能被催化氧化。

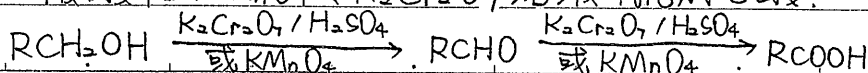
[问题] 写出分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 属于醇的同分异构体

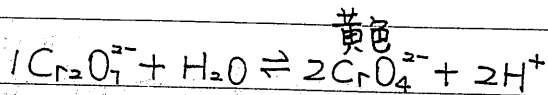


分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 属于醛或酮的同分异构体 (7种)

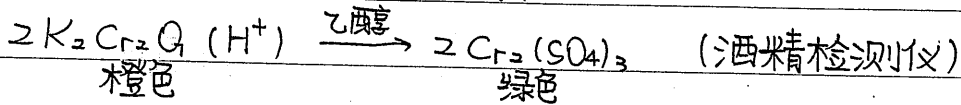


2. 3 被酸性 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液氧化成乙酸。





下列反应可以用来检测司机是否酒后驾车:



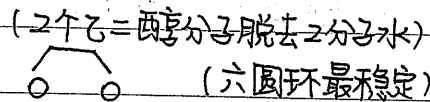
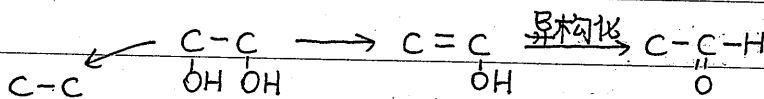
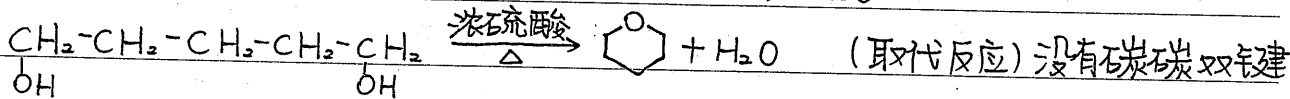
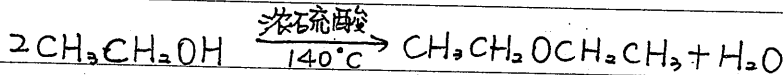
[练习1] 将等质量铜片在酒精灯上加热后插入下列溶液中, 放置片刻, 铜片质量增加的是 (与原来相比)

- A. 硝酸 B. 无水乙醇 C. 澄清石灰水 (冷却) D. 盐酸

3.1 消去反应 (分子内脱水)



3.2 取代反应 (分子间脱水)



环=醚

副反应: 乙醇炭化生成C单质 $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

比较乙醇与卤代烃消去反应的异同点:

相同点: 1. 均是α-C原子上的官能团和β-C原子上的氢原子断裂, 均符合查依采夫规则。

2. 均生成了不饱和的碳碳双键

不同点: 1. 条件不同 (卤代烃: NaOH的醇溶液, 加热)

2. 产物不同

[问题] CH_3OH

不能消去

能催化氧化 → 甲醛

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

能消去

能催化氧化 → 丙醛

$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

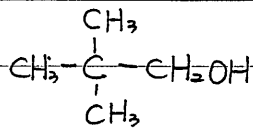
能消去

能催化氧化 → 丙酮

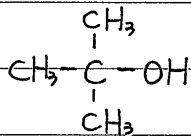
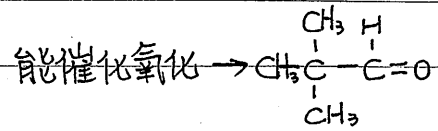
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

能消去

能催化氧化 → 丁酮



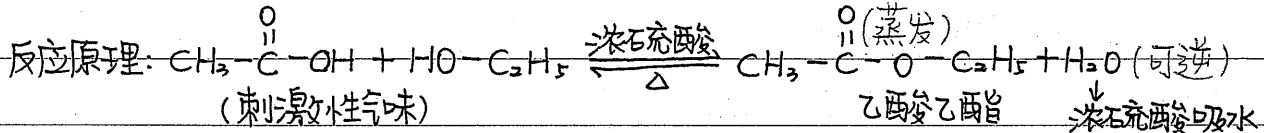
不能消去



能消去

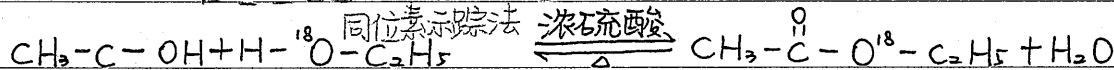
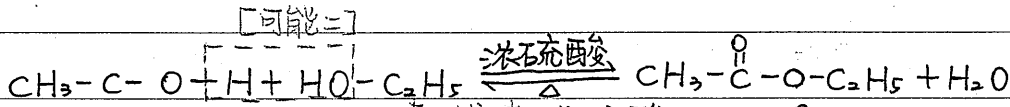
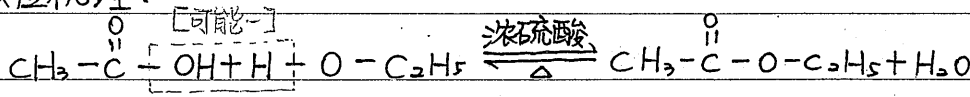
不能催化氧化

4.0 酯化反应 (取代反应)



醇与含氧酸起作用, 生成酯和水的反应叫做酯化反应。

反应机理:



实质: 酸供羟基 醇供氢

$$K = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

此时水为产物, 量少, 不是溶剂。

[实验现象] 在饱和 Na_2CO_3 液面上有无色透明的油状液体生成; 可闻到香味。(果香)

1. 装药品顺序:

先加碎瓷片, 再加乙醇, 再加浓硫酸, 最后加乙酸。(防止乙醇大量挥发)

2. 浓硫酸作用: 催化剂, 脱水剂, 吸水剂。

碎瓷片: 防止液体暴沸。

3. 蒸出的乙酸乙酯杂质: 乙酸、乙醇。

4. 饱和 Na_2CO_3 溶液作用: ① 反应乙酸 ② 溶解乙醇

③ 降低乙酸乙酯溶解度, 以便其分层析出。

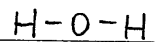
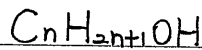
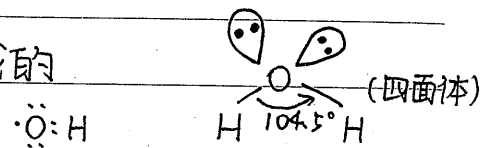
不能用 NaOH 溶液: 乙酸乙酯会水解 (热的 Na_2CO_3 溶液中也会水解)

5. 导管不插入液面下: 防止倒吸

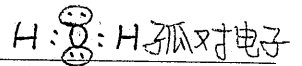
二. 醇

(一) 定义

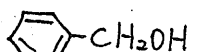
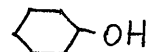
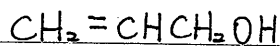
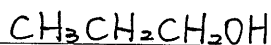
醇是烃分子中的一个或多个氢原子被羟基取代生成的化合物, 用 $R-OH$ 表示, $-OH$ 是醇的官能团.



(二) 醇的分类 (烯醇与脎二醇均不稳定)



1. 根据醇羟基所连烃基的类型分类



饱和醇

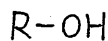
不饱和醇

脂环醇

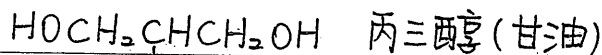
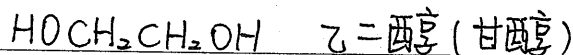
芳香醇

2. 根据分子中醇羟基的数目分类

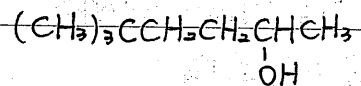
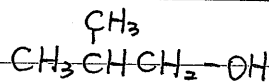
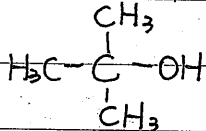
一元醇



多元醇 (二元及二元以上的醇)



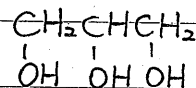
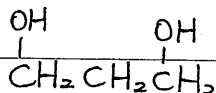
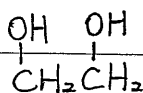
(三) 醇的命名



2-甲基-2-丙醇

2-甲基-1-丙醇

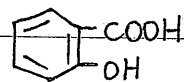
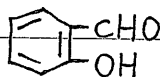
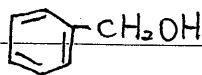
5,5-二甲基-2-己醇



1,2-乙二醇

1,3-丙二醇

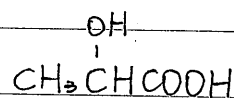
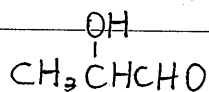
1,2,3-丙三醇



苯甲醇

邻羟基苯甲醛

邻羟基苯甲酸



α -羟基丙醛

α -羟基丙酸 (乳酸)

(与 $-C-H$ 直接相连的 C 为 $\alpha-C$)

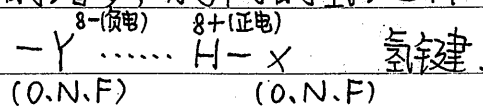
(四) 醇的物理性质

1. 熔沸点

化合物	乙醇	乙烷	丙烷	氯乙烷
沸点	78.5	-98	-42	12

沸点: 醇 > 分子量相近的卤代烃 > 烷烃, 多元醇 > 一元醇。

原因: 羟基是极性很强的基团, 在液态下和水一样, 醇分子之间可通过氢键缔合在一起。多元醇由于羟基数目的增多, 分子间的氢键作用更强, 其沸点更高。



2. 溶解度

甲、乙、丙醇等低级醇与水以任意比例混溶 (与水形成氢键的原因);

丁醇以上的直链醇则随着碳链的增长溶解度减小, 癸醇以上的高级醇基本不溶于水; 随着分子量的增加, 即碳链的增长, 烷基的疏水作用增强。芳醇由于芳环的存在, 溶解度都很小。分子中羟基越多, 在水中的溶解度越大, 如乙二醇、丙三醇可与水混溶。

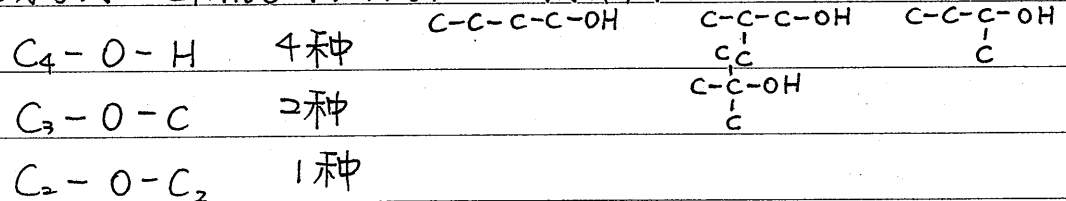
(五) 醇的同分异构体

1. 官能团异构

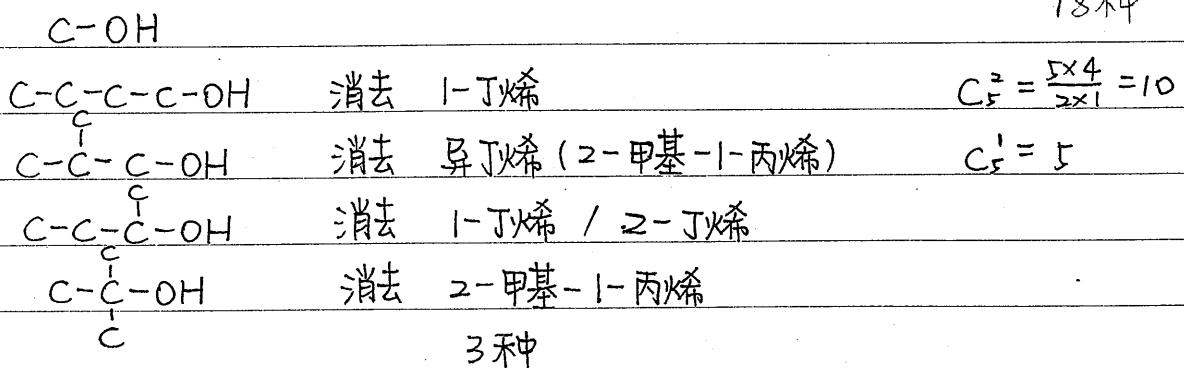
2. 碳链异构

3. 位置异构

[例1] 讨论分子式为 $C_4H_{10}O$ 的有机物的同分异构体。



[例2] 在浓 H_2SO_4 加热下, $C_4H_{10}O$ 发生脱水反应可得几种有机产物? 18种



(六) 常见的醇

1. 甲醇

甲醇又称“木醇”或“木精”，是结构最简单的饱和一元醇，沸点 64.7°C ，是无色有酒精气味易挥发的液体，有毒，误饮 $5\sim 10$ 毫升能双目失明，大量饮用会导致死亡。用于制造甲醛和农药等。通常由 CO 与 H_2 反应制得。

2. 乙二醇

乙二醇又名“甘醇”，是最简单的二元醇。乙二醇是无色无臭，有甜味液体，对动物有毒性，人类致死剂量约为 $1.6\text{g}/\text{kg}$ 。乙二醇能与水、丙酮互溶。用作溶剂、防冻剂以及合成涤纶的原料。

与水混合可降低水的熔点；防止温度过低汽车水箱中水结冰。

3. 丙三醇

丙三醇是无色味甜澄明粘稠液体，无臭，有暖甜味，俗称甘油。能与水、乙醇任意混溶，不溶于苯、 CCl_4 、油类。低浓度丙三醇溶液可做润滑油对皮肤进行滋润，用作甜味剂、制造硝化甘油、防冻剂。

第三节 酚

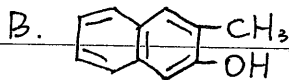
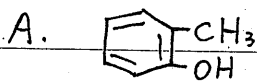
一、酚类

(一) 定义

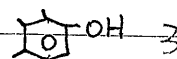
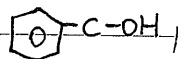
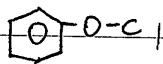
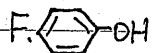
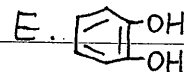
羟基直接连在芳环上的化合物称为酚，通式为 $\text{Ar}-\text{OH}$ 。

按芳环的不同，可分为苯酚、萘酚、蒽酚、菲酚等。

[例] 下列物质属于酚的是：ABEF



A同分异构体：5种



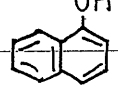
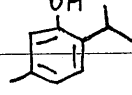
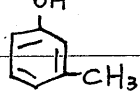
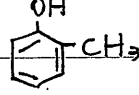
(二) 酚的分类与命名

1. 分类 按苯环上所连接的羟基数目，可分为一元酚、二元酚和多元酚。

按苯环的不同，可分为苯酚、萘酚、蒽酚、菲酚等。

2. 命名

酚的衍生物的命名一般是以酚作为母体，芳环上连接的其他基团作为取代基。但当取代基的官能团序列优先于酚羟基时，则按取代基官能团排列顺序的先后来选择母体。羟基直接连在其他芳环上的化合物，其命名与苯酚相似。



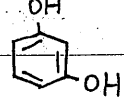
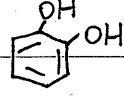
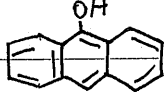
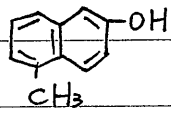
苯酚

2-甲基苯酚

3-甲基苯酚

5-甲基-2-异丙基苯酚

α -萘酚

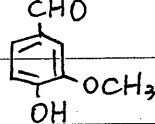
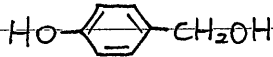


5-甲基-2-萘酚

5-萘酚

邻苯二酚

间苯二酚



对羟基苯甲醇

4-羟基-3-甲氧基苯甲醛

(三) 酚的物理性质

在室温下大多数酚为固体，少数烷基酚为高沸点液体。纯净酚为无色，但酚羟基容易被空气中的氧缓慢氧化成醌类物质而具有粉红色。 Δ

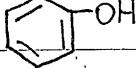
由于酚分子间、酚与水分子间可以氢键缔合，因此酚的沸点和熔点都比分子量相近的烃要高；酚微溶于水或不溶于水，而易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。随着羟基数目增多，多元酚在水中的溶解度增大。对称的多元酚因分子极性较小，其水溶性小于一元酚。

大多数酚具有难闻的气味，但有些具有香味，酚类化合物均具有杀菌作用，苯酚(石炭酸)可用作外用消毒剂和防腐剂，3%~5%苯酚水溶液可用来作外科手术器械消毒液，2%的煤酚肥皂水溶液(俗称“来苏儿”)常用作医院环境消毒液。

二. 苯酚

(一) 结构

分子式 C_6H_6O

结构简式  或 C_6H_5OH

(二) 物理性质

纯净苯酚为无色或白色晶体(常见的苯酚呈粉红色,是被空气氧化所致),有特殊气味,有毒,熔点 43°C ,常温下微溶于水, 65°C 以上时,能与水以任意比互溶,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。(有时会说 70°C 以上)

[例]苯酚有毒,它的浓溶液对皮肤有强腐蚀性,如果沾到皮肤上应如何处理?
应立即用酒精洗涤。

[实验] 苯酚的溶解性

[问题] 冷却后呈浑浊状态,是悬浊液还是乳浊液?为什么?

乳浊液 (液液不互溶)

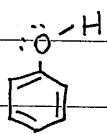
因为苯酚熔点低,经测定在常温下熔点是 43°C ,如果苯酚中含水分,熔点还会降低,比如含10%以上水的苯酚在常温下呈液态,所以常温下的苯酚溶液实际上是液态苯酚和水的混合物,由于温度低于 65°C ,液态苯酚与水不能完全互溶,故呈浑浊状。

分散系: 苯酚的水溶液

分散剂: 水的苯酚溶液

(三) 化学性质

结构分析

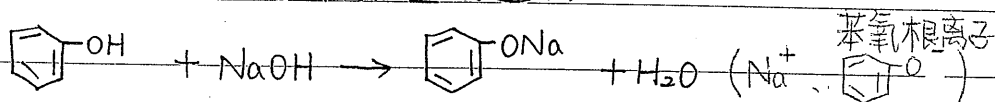


[问题] 氧原子采取怎样的杂化方式?

1. 苯酚的弱酸性

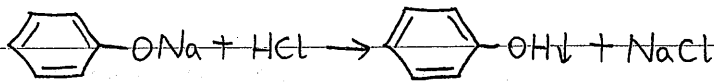
(1) 苯酚与NaOH溶液反应

现象: 浑浊的苯酚水溶液变得清透明。



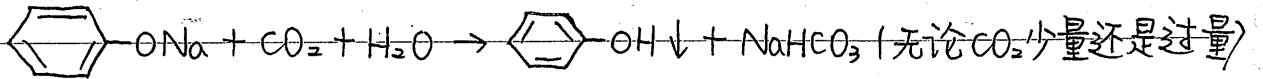
(2) 苯酚钠与HCl溶液反应

现象: 澄清透明的苯酚钠溶液变浑浊



(3) 苯酚钠与 CO_2 反应

现象：澄清透明的苯酚钠溶液又变浑浊。

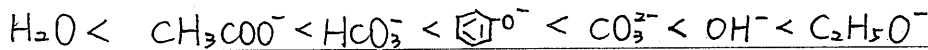
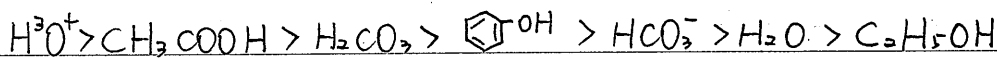


[问题] 该反应说明了什么？

酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{HCO}_3^-$

[理论依据]

	CH_3COOH	H_2CO_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	HCO_3^-	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
pKa 值	4.8	6.4	9.9	10.3	15.7	18



[问题] 苯酚与 Na_2CO_3 溶液能反应吗？能

实验设计：向浑浊的苯酚水溶液中滴入 Na_2CO_3 溶液

预期现象：浑浊的苯酚水溶液变澄清透明，无气泡产生。

[问题] 饱和苯酚溶液（约 0.01 mol/L ）能否使石蕊试液变红？（常温）

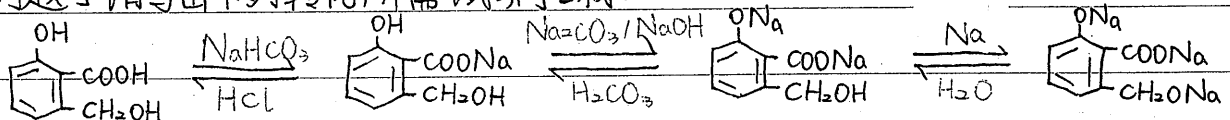
结论：苯酚呈弱酸性，不能使指示剂显色，俗称石炭酸。不能

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{10^{-10} \cdot 0.01} = 10^{-6}$$

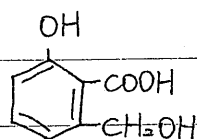
[问题] 苯酚溶液能否与金属钠反应？若能，反应速率比乙醇、水相比会怎样？

苯酚肯定会与 Na 反应生成 H_2 ，且比乙醇、水与 Na 反应速率快。

[例题] 请写出下列转化所需试剂名称



[例] 1 mol 下面的物质分别与 Na 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 反应各消耗多少 mol 的这些试剂。



Na : 3 mol 生成 $\frac{3}{2} \text{ mol H}_2$

NaOH : 2 mol

Na_2CO_3 : 最多: 2 mol

最少: 1.5 mol (CO_3^{2-} 先与 $-\text{COOH}$ 反应 $1:2$)

NaHCO_3 : 1 mol 再与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 反应 $1:1$)

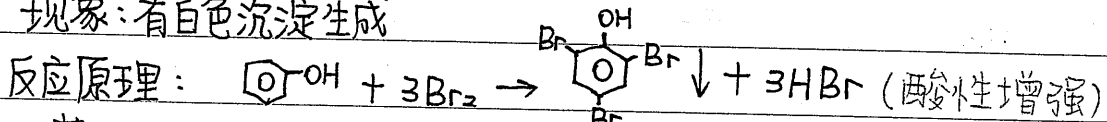
苯酚羟基氧上的孤对电子与苯环之间的相互作用,使得羟基上的电子云向苯环转移,使苯酚羟基易离解出 H^+ ,增强酸性。

另一方面,也增强了苯环的活性,尤其是苯酚羟基的邻、对位电子云密度增加较间位多,邻、对位的活性较大。

2. 苯酚的取代反应

[实验] 在盛有少量苯酚溶液的试管中,滴入过量的浓溴水,振荡。

现象: 有白色沉淀生成



苯酚和浓溴水反应生成了2,4,6-三溴苯酚,三溴苯酚是难溶于水但易溶于有机溶剂的白色固体。

苯酚与溴的取代反应很灵敏,常用于苯酚的定性检验和定量测定。

[问题] 该反应中溴水要足量而且浓度大,为什么?

如果苯酚过量,生成的2,4,6-三溴苯酚会溶于苯酚溶液而看不到白色沉淀。

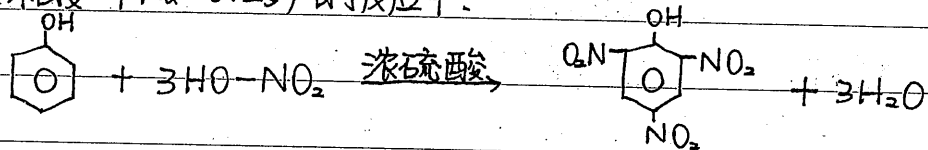
[思考] 苯酚与苯都能和溴反应,两者有何不同?

不同点: 反应物、反应条件、取代苯环上的氢原子数、反应速率。

结论: 苯酚与溴取代反应比苯容易。

原因: 酚羟基对苯环影响,使苯环上氢原子变得活泼。

[延伸] -OH使苯环的活性增强了还体现在苯酚与浓硝酸反应生成2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸 $pK_a=0.25$)的反应中:



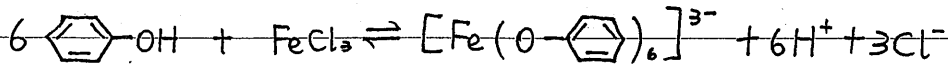
苯	苯酚
反应物 液溴	浓溴水
反应条件 $Fe(FeBr_3)$	/
取代H数 1	3
反应速率 慢	快

3. 苯酚的显色反应(特征反应)

[实验] 苯酚遇 $FeCl_3$ 溶液 (黄)

△ 苯酚鉴别常用试剂 $\left\{ \begin{array}{l} FeCl_3 \\ 浓溴水 \end{array} \right.$

现象: 显紫色 (此反应可用于检验苯酚或 Fe^{3+})



[练习] 用哪种试剂, 可以把苯酚、乙醇、 $NaOH$ 、 $KSCN$ 四种溶液鉴别开来? 现象分别如何? $FeCl_3$ 溶液

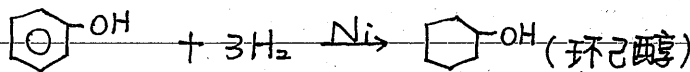
物质	苯酚	乙醇	$NaOH$	$KSCN$
现象	紫色溶液	无明显现象	红褐色沉淀	血红色溶液

[练习] 用哪种试剂可区分苯、己炔、苯酚? 溴水

物质	苯	己炔	苯酚
现象	混合液分层	分层且褪色	白色沉淀

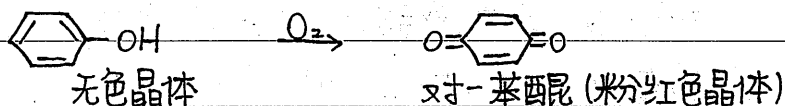
[思考] 根据苯酚的结构和在空气中变色的性质, 你认为苯酚还可能发生哪些反应?

4. 加成反应 — 与 H_2 加成



5. 氧化反应

① 常温下在空气中氧化为粉红色



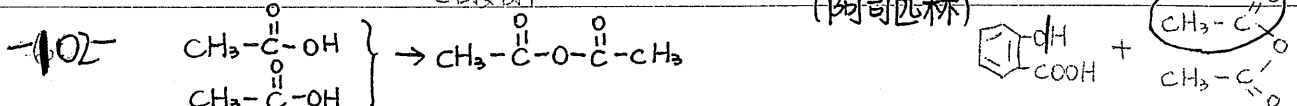
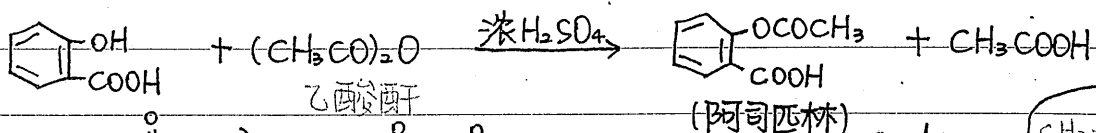
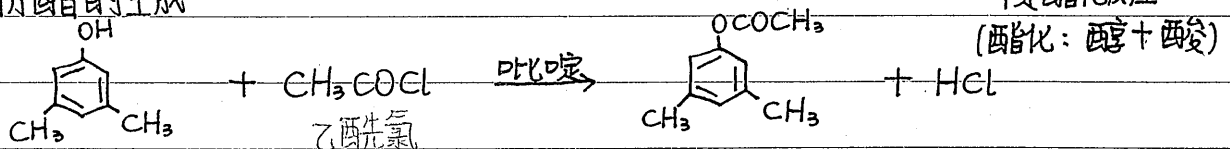
② 可被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化, 使其褪色。

可使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色: 烯、炔、醇、甲苯、酚

③ 可燃性

$(-C(=O)-R)$ 酰基比羧基更强

6. 酚酯的生成



(四) 苯酚的用途

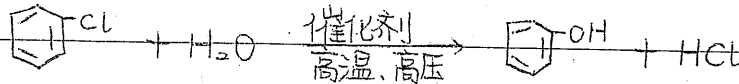
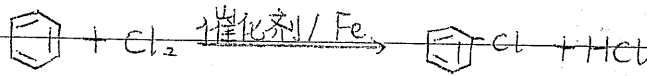
制酚醛树脂(电木)、合成纤维(锦纶)、医药、染料、农药

苯酚可凝固蛋白质,有杀菌效力。苯酚稀溶液是医药上最早使用的喷洒消毒剂,商品“来苏儿”,消毒药水就是苯酚和甲苯酚的肥皂液,可用于环境消毒;药皂中也掺入少量的苯酚,有杀菌、止痛作用。

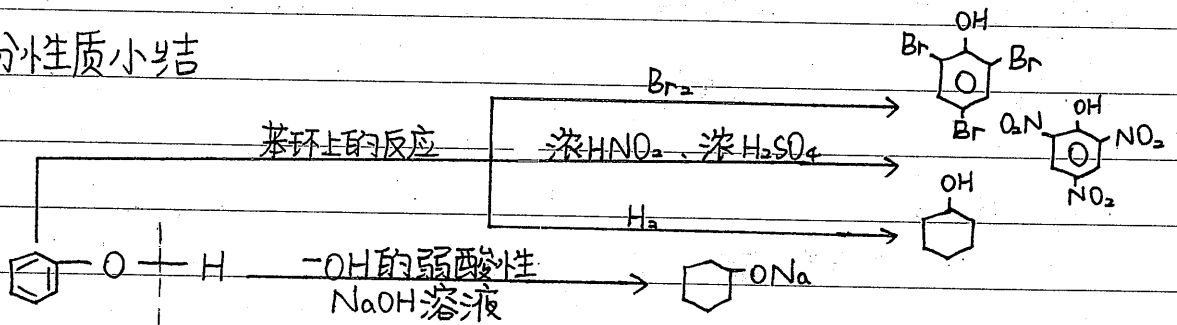
合成阿司匹林的原料(Aspirin 成分为乙酰水杨酸)。

(五) 苯酚的工业制法

通常通过苯氯代后水解制备,请写出这两步的化学方程式:



苯酚性质小结



酚的特征反应 $\xrightarrow{\text{FeCl}_3 \text{ 溶液}}$ 紫色

[练习] 下列物质久置于空气中,颜色发生改变的是(B)

- A. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ (白) B. 苯酚 \rightarrow 醌 (白) (粉红) C. $\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ (淡黄) D. $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (白)

[练习] 丁香油酚是一种有特殊香味的液体,它的结构简式是:

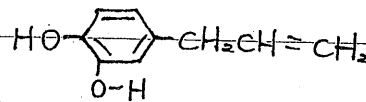
丁香油酚不具有的性质是(C)

A. 与金属Na反应

B. 与NaOH溶液反应

C. 与 Na_2CO_3 反应放出 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$

D. 能发生加聚反应

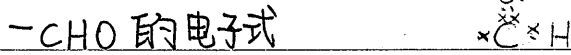


第四节 醛

一. 醛

(一) 醛的定义

从结构上看, 由烃基 (或氢原子) 跟醛基相连而成的化合物叫醛。



(二) 醛的分类

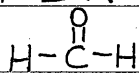
1. 脂肪醛、芳香醛

2. 饱和醛、不饱和醛

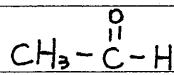
3. 一元醛、二元醛、多元醛

[例] 请写出饱和一元醛的通式 (1个O, 一个不饱和度) $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

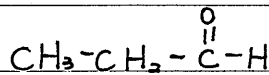
(三) 醛的命名



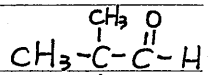
甲醛



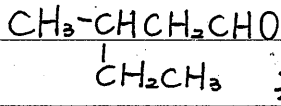
乙醛



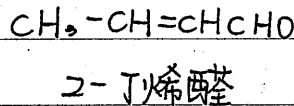
丙醛



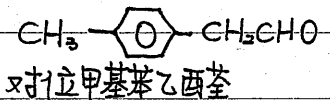
2,2-二甲基丙醛



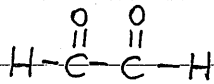
3-甲基戊醛



2-丁烯醛



对位甲基苯乙醛

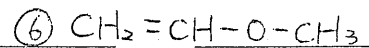
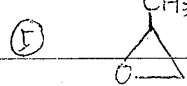
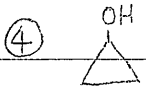
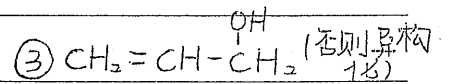
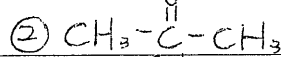
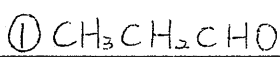


乙二醛

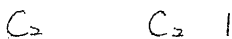
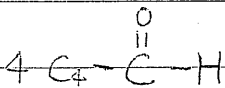
(四) 醛的同分异构

除本身的碳链骨架外, 醛与酮、烯醇、环醇、烯醚、环醚互为同分异构体。

[例1] 写出分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 可能的结构简式。



[例2] 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 属于醛的同分异构体 4 种, 酮 3 种

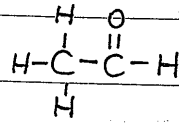


二. 乙醛

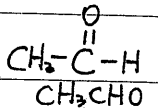
(一) 结构

化学式: C_2H_4O

结构式



结构简式



(与环氧乙烷互为同分异构体)

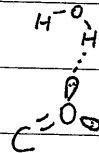
一定共平面的原子最多4个, 可能共平面最多5个。

(二) 物理性质

无色、有刺激性气味的液体, 沸点 20.8°C , 易挥发, 比水轻, 能与水、乙醇等有机溶液互溶。

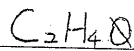
水溶性与H键建有关而已。

[问] 为什么乙醛能与水互溶?

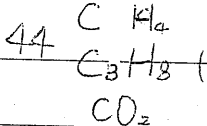


乙醛分子能跟水分子形成氢键 (醛基为亲水基团)

[问] 乙醛与哪种烃分子量相同, 沸点与之比较如何? 为什么?



取向力大 (极性)

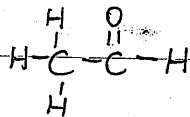


[问] 乙醛与乙醇的分子量相比如何? 沸点相比? 为什么?

乙醛分子量小于乙醇, 乙醛沸点低于乙醇, 乙醇分子间能形成氢键

(三) 化学性质

结构分析:



1. 碳^氧双键加成

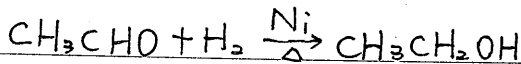
2. 不被氧化, 醛基变羧基

3. 使 α -C变活泼能发生断键

1. 加成反应

(1) 与氢气 H_2 加成 (不与 Br_2 加成)

反应条件: Ni 作催化剂加热



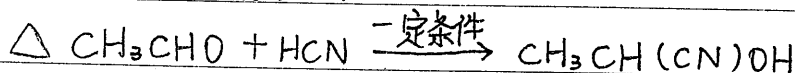
不能 H_2 / 其他单质加成:
羧基、酯基、 $-C \equiv N$

醛与 H_2 加成生成伯醇, 酮与 H_2 加成生成仲醇。

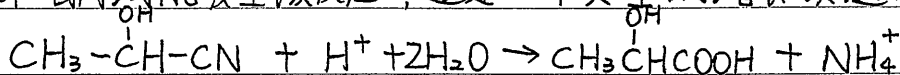
[问] 与 H_2 加成: 碳碳双键、碳碳三键、苯环、醛、酮

[问] 该反应是氧化反应还是还原反应? 还原反应

(2) 与 HCN 加成



醛和酮均能发生该反应，这是一个典型的增长碳链的反应。



2. 氧化反应

首先，乙醛可燃燃烧（1 mol 乙醛与 1 mol 乙炔燃烧耗氧量相同）

其次，乙醛具有还原性

(1) 与酸性 KMnO_4 溶液反应

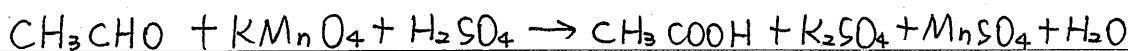
(2) 与溴水反应

(3) 与 O_2 的催化氧化

(4) 与银氨溶液

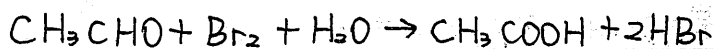
(5) 与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液

(1) 与酸性 KMnO_4 溶液的反应



能被酸性重铬酸钾氧化，酮类不能被 $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ 氧化。

(2) 与溴水反应（苯、甲苯均不能使溴水褪色）



[问] 判断下列哪些能使溴水或酸性 KMnO_4 溶液褪色？

甲烷、乙炔、乙烷、裂化汽油、苯、聚异戊二烯、甲苯、乙醇、苯酚、乙醛、 SO_2 、 H_2S

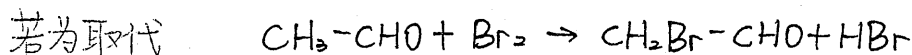
使溴水褪色	加成：乙炔、乙烷、裂化汽油、聚异戊二烯
	取代：甲苯、苯酚
	氧化还原(无机)： SO_2 、 H_2S
	氧化(有机)：乙醛

甲烷、苯：溴单质。

使酸性 KMnO_4 溶液褪色：除甲烷和苯外，其他均可以。

($=\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、醇、酚、醛、苯的同系物)

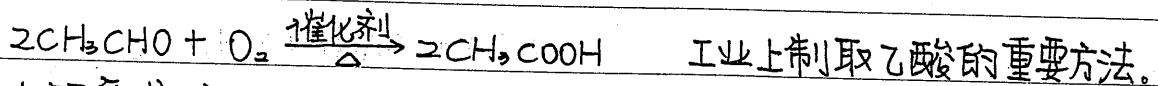
[问] 设计实验证明乙醛与溴水发生的是氧化反应而不是加成反应或取代反应。



pH 计测量 / 定量分析

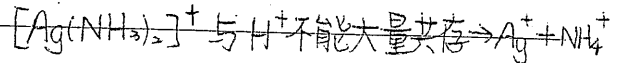
(3) 与 O_2 的反应

在催化剂作用下，被空气中的 O_2 氧化为乙酸。

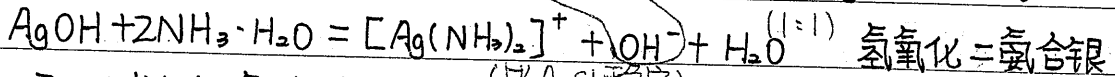
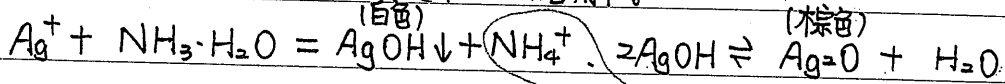


(4) 与银氨溶液的反应

[实验1] 银氨溶液的配制 Δ (呈碱性)

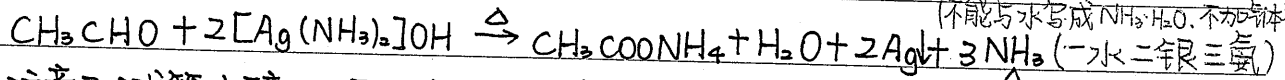


取一洁净试管, 加入 2mL 2% 的 AgNO_3 溶液, 再逐滴滴入 2% 的稀氨水, 边滴边振荡, 至生成的沉淀恰好溶解。
(理论上只需 2mol $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量)



[实验2] 乙醛与银氨溶液的反应 (比 AgCl 稳定)

在配好的上述银氨溶液中滴入三滴乙醛溶液, 然后把试管放在热水浴中静置。



[注意] 试管内壁, 必须洁净 (使 Ag 单质均匀分布); 试剂加入的先后顺序; 银氨溶液随配随用, 不可久置, 否则会产生易爆炸的物质; AgCl 也能溶于氨水中; 乙醛用量不可太多, 必须水浴; 加热时不可摇动试管; 实验后, 银镜用 HNO_3 浸泡, 再用水洗。
(反应太快形成小颗粒, 无法附着)
(最好稀硝酸: 产生有毒气体少, 消耗 HNO_3 少)

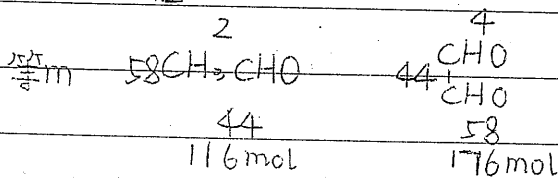
银镜反应的实际应用:

(1) 检验醛基的存在

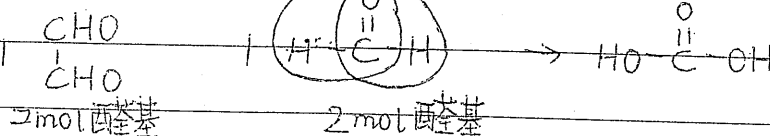
[问] 含有醛基的物质一定属于醛类吗? 不一定, 如羧基: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$

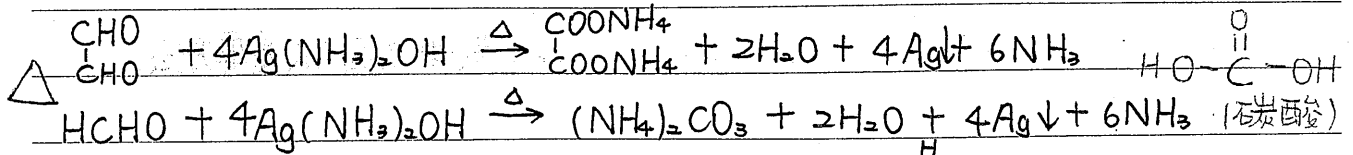
(2) 测定醛基的数目 1个醛基 ~ 2个 Ag

[问] 等 m 乙醛与乙二醛分别与足量银氨溶液发生银镜反应, 谁生成的 Ag 单质多? 乙二醛



等 n 的乙二醛与甲醛分别与足量银氨溶液发生银镜反应, 谁生成的 Ag 单质多? 一样多



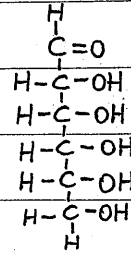


(3) 工业上用来制瓶胆和镜子

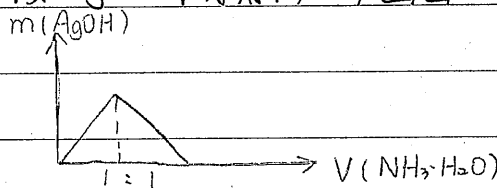
工业上用葡萄糖来给玻璃上镀上银。

(一般含有 H_2SO_4)

加石蕊使其呈碱性



[问] 配制银氨溶液时, 以加入的氨水体积为横坐标, 生成的沉淀质量为纵坐标 (假设 AgOH 不分解), 画出曲线图。

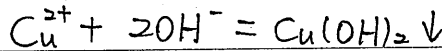


(5) 与新制氢氧化铜悬浊液的反应。

[实验1] 氢氧化铜悬浊液的配制 (斐林试剂)

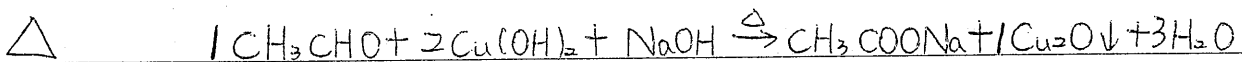
在试管中加入 10% (质量分数) 的 NaOH 溶液 2 mL, 滴入 2% (质量分数)

CuSO_4 溶液 4~8 滴, 振荡。 (远远过量)



[实验2] 乙醛与新制氢氧化铜悬浊液的反应

在上述蓝色浊液中加入 0.5 mL 乙醛溶液, 加热至沸腾。



[注意] 关注试剂加入的先后顺序, 碱必须过量; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 必须新制; 加热后最终生成砖红色沉淀; 每摩尔醛基需 2 mol 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 生成 1 mol Cu_2O 沉淀。医学上检验病人是否患糖尿病。

[问] 如何证明丙烯醛中含有 $\text{C}=\text{C}$?

先加银氨溶液 / 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液氧化醛基, 再加溴水看是否褪色。

[问] 如何证明丙烯醛中含有醛基? 醛基被溴水才能氧化

先加液溴 / 溴的 CCl_4 溶液反应双键

[问] 用一种试剂鉴别乙醇、乙醛、乙酸、甲酸四种无色液体。斐林试剂

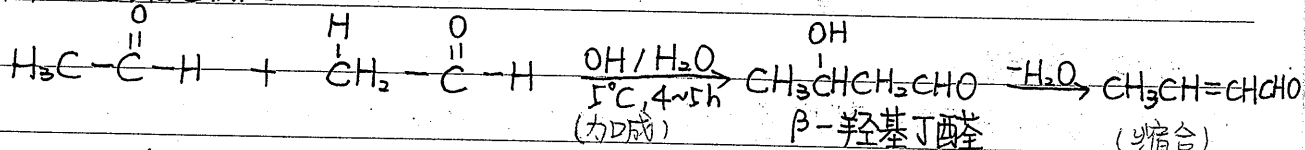
将斐林试剂加入四种液体

澄清 $\left\{ \begin{array}{l} \text{乙酸} \\ \text{甲酸} \end{array} \right.$ 继续加斐林试剂至悬浊, 加热
 — 砖红色沉淀

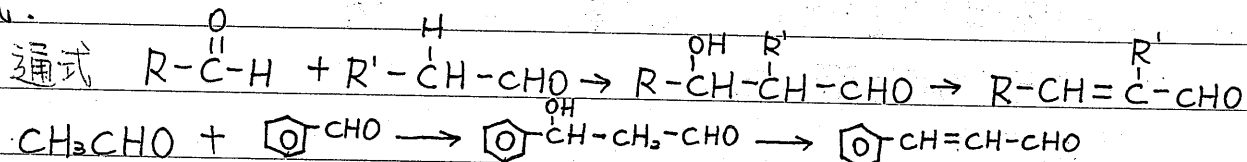
悬浊 $\left\{ \begin{array}{l} \text{乙醇} \\ \text{乙醛} \end{array} \right.$ $\xrightarrow{\text{加热}}$
 — 砖红色沉淀

3. α -H 断键的反应

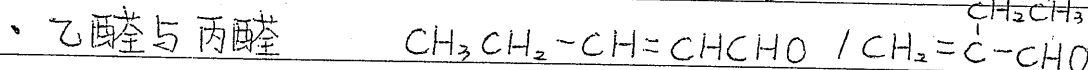
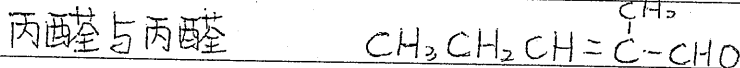
(1) 羟醛缩合反应



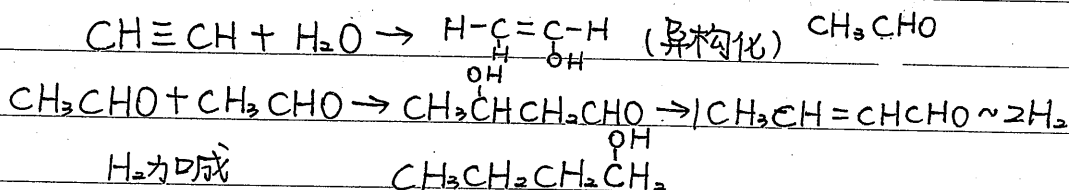
[问] 甲醛与苯甲醛混合液发生羟醛缩合反应, 请写出其有机产物的结构简式.



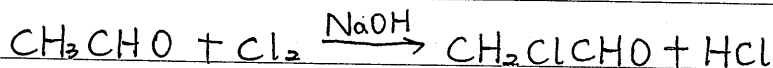
[问] 乙醛与丙醛混合液发生羟醛缩合反应, 写出有机产物的结构简式 4 种



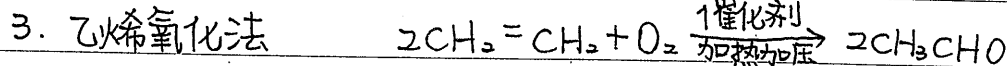
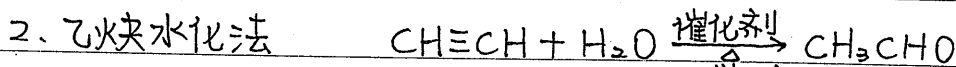
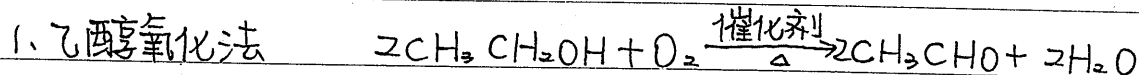
[问] 用乙炔和必要的无机试剂合成 1-丁醇. (延长 C 链)



(2) 卤代反应



(四) 乙醛的工业制法



三、特殊的醛 —— 甲醛

(1) 分子式: CH_2O 结构式: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 结构简式: HCHO

分子量 30 (CO)

甲醛分子是平面构型的分子, 所有原子在同一平面上。

(2) 物理性质

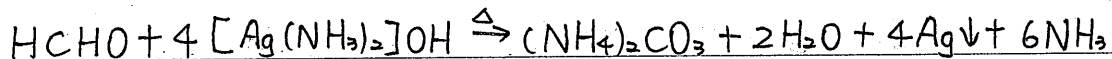
无色、有强烈刺激性气味气体 (唯一的常温下的含氧衍生物), 易溶于水。福尔马林 —— 质量分数 35% ~ 40% 的甲醛水溶液 (混合物), 具有防腐和杀菌能力。

[问] 为延长保质期, 某些商人给冰鲜鱼浸甲醛保鲜, 请评价。

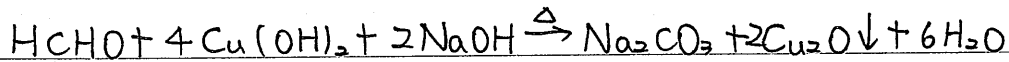
甲醛有毒, 如果用它来浸泡水产, 可以固定海鲜、河鲜形态, 保持鱼类色泽, 水发鱿鱼大多含甲醛, 食用过量会休克或致癌。

(3) 化学性质 (与其他醛类相似)

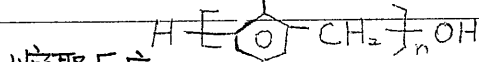
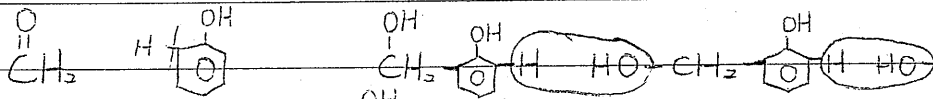
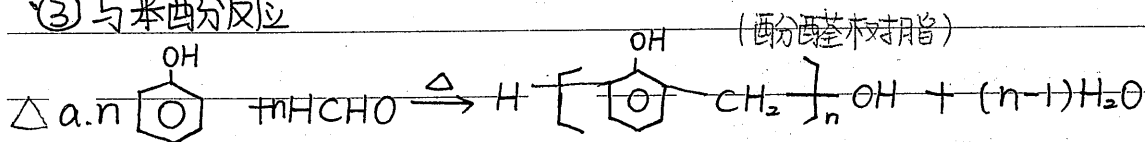
① 与银氨溶液



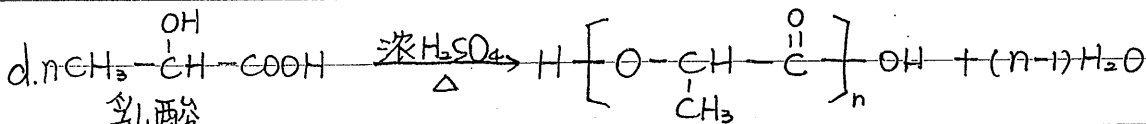
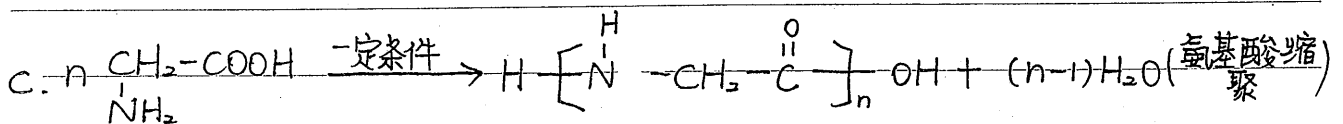
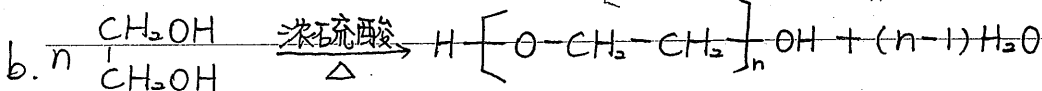
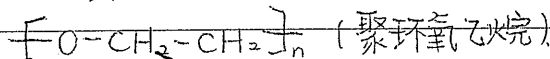
② 与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液



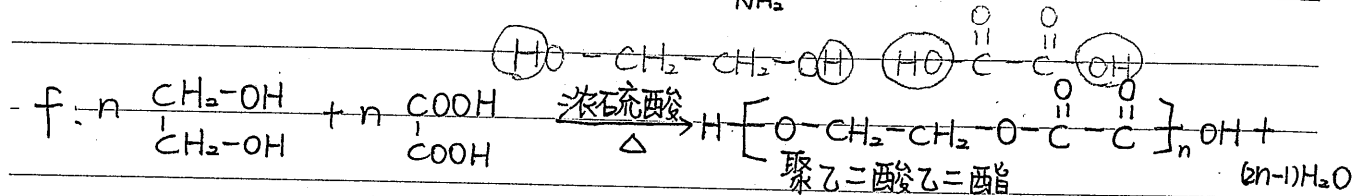
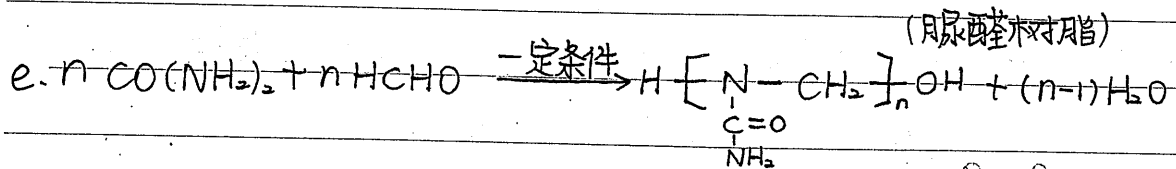
③ 与苯酚反应



缩聚反应

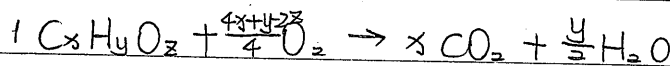
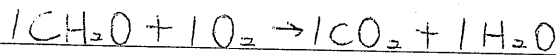


(酯化) 酸供羟基 醇供氢



[例1] 在120°C条件下, 甲醛在空气中完全燃烧, 恢复至120°C, 总体积有无变化?

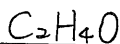
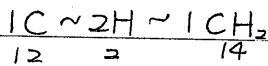
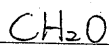
无



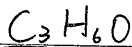
$$1+x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2} = x+\frac{y}{2} \quad 4=y+2z$$

烃的衍生物中, 全为气体燃烧前后气体总体积不变, 只有甲醛。

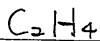
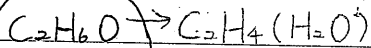
[例2] 甲醛、乙醛、丙醛组成的混合物中, H的质量分数为9%, 则O的质量分数为37%。



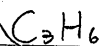
$$\frac{2}{0.09} = \frac{14}{x} \quad \therefore x = 0.63$$



$$\therefore \text{O}\% = 37\%$$



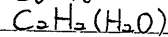
$$\text{H} = a\% \quad \text{则 O}\% =$$



$$\text{设 O}\% = x \quad (\text{H}_2\text{O})\% = \frac{9}{8}x$$

$$\frac{6}{7} \left(1 - \frac{9}{8}x\right) + x + a\% = 1$$

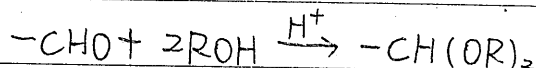
[例3] 由乙炔、苯、乙醛组成的混合物中, C% = 72%, 则O% = 12.8%。



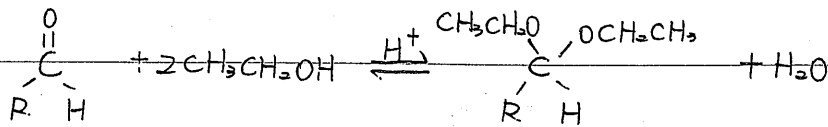
有机基团的保护 (防官能团受氧化或还原的影响):

1. 醛基的保护:

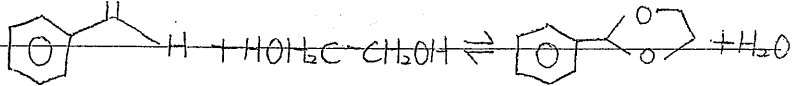
醛基在进行氧化反应或遇碱时, 往往要进行保护, 对醛基的保护一般采用缩醛反应。



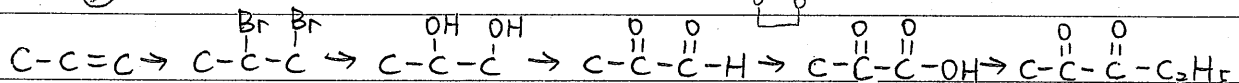
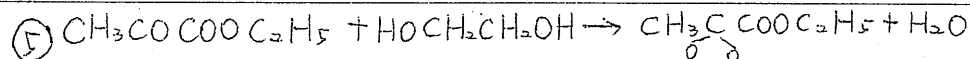
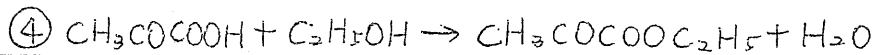
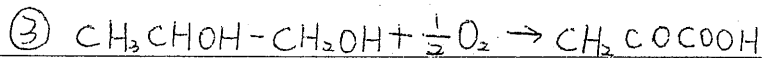
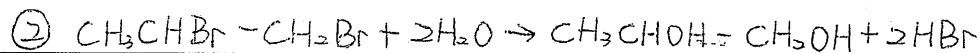
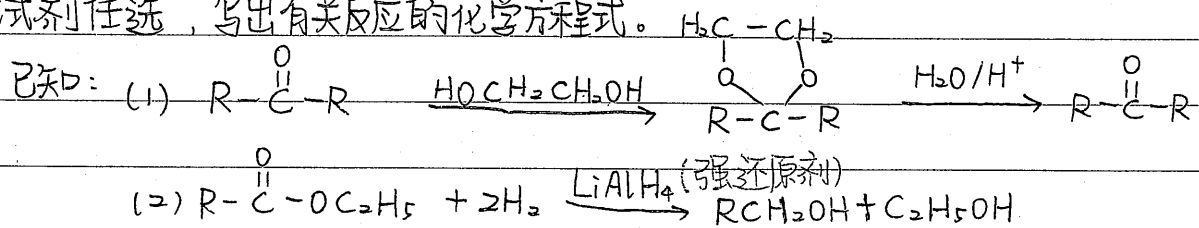
[例1] 在药物、香料合成中常利用醛和醇反应生成缩醛来保护醛基，此反应在酸催化下进行。例如：加成 + 脱水 + 取代。



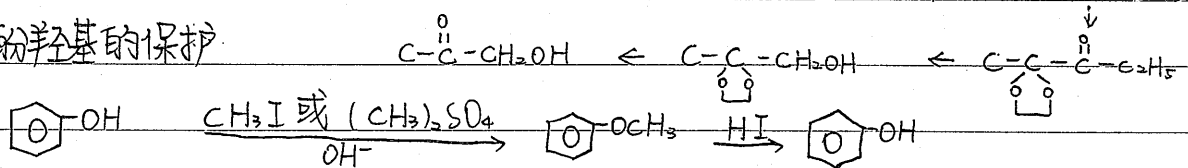
已知具有五元环和六元环结构的缩醛比较稳定。写出用乙二醛($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)保护苯甲醛中醛基的反应方程式。



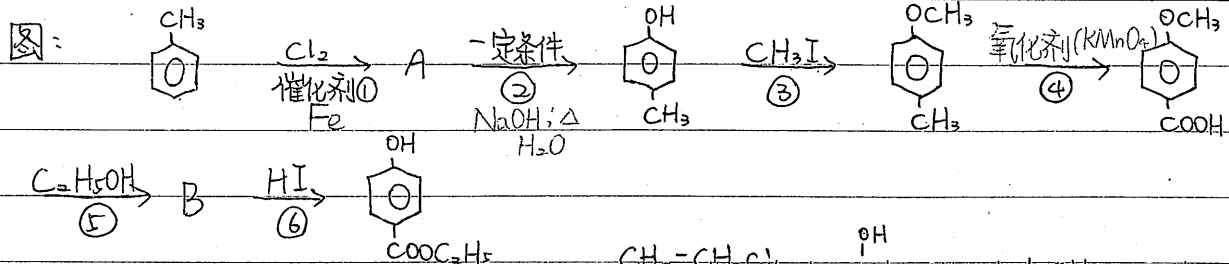
[例2] 试以丙烯及其他必要的有机试剂为原料来合成 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ ，无机试剂任选，写出有关反应的化学方程式。



2. 酚羟基的保护

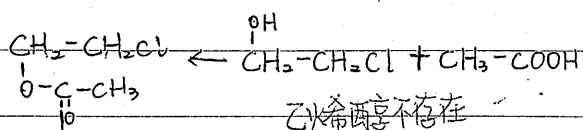
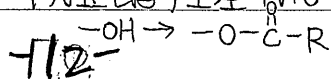


[例] 工业上用甲苯生产对羟基苯甲酸乙酯 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，其生产过程如下

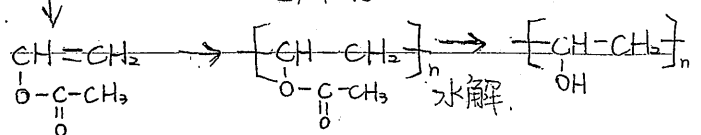


3. 醇羟基的保护

防止醇羟基氧化可用酯化反应



乙烯醇不存在



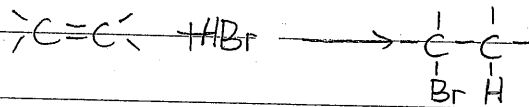
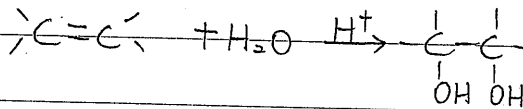
弱氧化剂
醛基还原性比羟基强 (与溴水反应)

4. 羧基的保护

羧基在高温或遇碱性试剂时,有时也需要保护,对羧基的保护最常用的
是酯化反应。
$$-\text{COOH} + \text{R-OH} \xrightarrow{\text{H}^+} -\text{COOR}$$

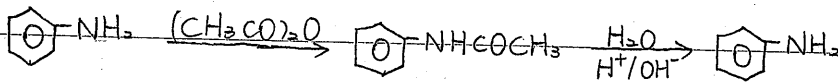
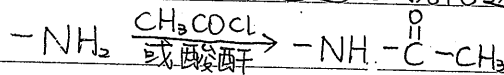
5. 不饱和碳碳键的保护

碳碳重键易被氧化,对它们的保护主要加成使之达到饱和。



6. 氨基的保护

氨基是个很活泼的基团,在进行氧化、烷基化、磺化、硝化、卤化等反应时
往往要对氨基进行保护。通常通过乙酰化进行保护。



氨基既去氢又加氧变成硝基

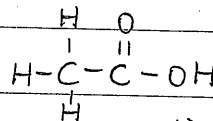
第五节 羧酸

一. 乙酸

(一) 乙酸的分子结构

化学式: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

结构式



结构简式: CH_3COOH 或 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

官能团: $-\text{COOH}$ (羧基)

分子量 60 (与 CO_3^{2-} 、丙二醇相等)

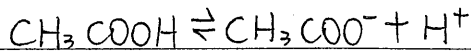
甲酸分子量与乙醇相等

(二) 乙酸的物理性质

乙酸又叫醋酸,易结成冰一样的晶体(冰醋酸由此得名),熔点 16.6°C 、
沸点 117.9°C (比乙醇高) (分子量较大)。常温下为无色有强烈刺激性气味的液
体,与水、酒精以任意比互溶。

(三) 乙酸的化学性质

1. 弱酸性 (断 O-H 键)



理论依据

	CH_3COOH	H_2CO_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	HCO_3^-	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
pKa值	4.8	6.4	9.9	10.3	15.7	18

[实验设计]

药品: 镁粉、NaOH溶液、 Na_2CO_3 粉末、 Na_2SO_3 粉末、乙酸溶液、酚酞、石蕊。
(无明显现象)

方案一: 乙酸 + 镁粉

生成 H_2

方案二: 乙酸 + Na_2CO_3 粉末

生成 CO_2

方案三: 乙酸 + 石蕊 (乙酸浓度不能太低)

溶液变红

方案四: 乙酸 + NaOH溶液

放出大量热

[问] 酸的通性表现在哪些方面? ①指示剂 ②金属 ③碱性氧化物 ④碱 ⑤盐

① 乙酸溶液 2mL 加紫色石蕊试剂 2~3 滴 (乙酸浓度不能太低) 溶液变红

② 乙酸溶液 2mL 加 Zn 粒 1~2 粒 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Zn} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} + \text{H}_2 \uparrow$

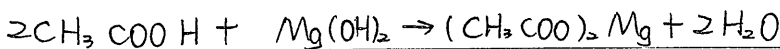
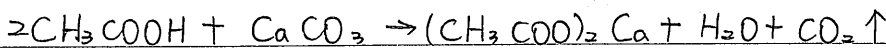
③ 少量 CuO 粉与 2~3 mL 乙酸溶液共热 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CuO} \xrightarrow{\Delta} (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

④ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液中加入乙酸 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$

· 生成 1 mol 水 ΔH 比中和热 ΔH 大 (电离吸热, 放出热量少)

⑤ Na_2CO_3 溶液中加入乙酸 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

[问] 如何除水垢? 水垢主要成分: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3

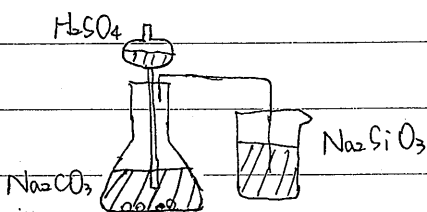


[验证酸性强弱] $\text{HAc} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

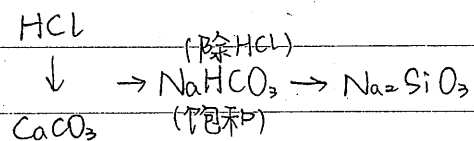
醋酸加入 Na_2CO_3 , 生成的气体通入苯酚钠内 (澄清变浑浊)

[验证 S, C, Si 的非金属强弱]

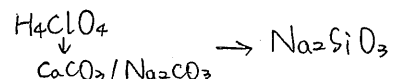
[$\text{HCl} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SiO}_3$]



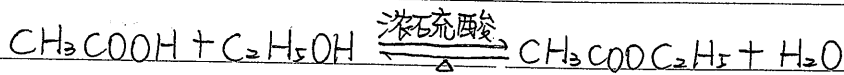
114 - 不能用 CaCO_3 生成 CaSO_4 (阻止反应)



[Cl, C, Si 非金属强弱]



2. 酯化反应 (断 C-O 键)



物质	沸点 (°C)	密度 (g/mL)	水溶性
乙酸	117.8		易溶
乙醇			易溶
乙酸乙酯			微溶

酯化反应注意问题:

① 浓硫酸的作用: 催化剂和吸水剂。该反应是可逆反应, 加浓硫酸可促进反应向生成乙酸乙酯的方向进行。(稀硫酸可作催化剂, 不吸水)

② 盛反应液的试管要斜向上倾斜 45°, 这样液体受热面积大。

③ Na_2CO_3 作用: 冷凝酯蒸气, 减少酯在水中溶解度, 利于分层, 中和乙酸, 溶解乙醇。不能用 NaHCO_3 : 溶解度小, 不利于中和乙酸。

Δ 不能用 NaOH 代替 Na_2CO_3 , 冷 NaOH 或热 Na_2CO_3 会使乙酸乙酯水解。

④ 小火微沸: 有利于产物生成及蒸发

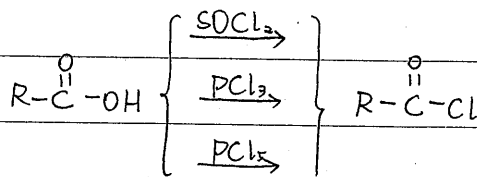
(温度太高乙醇、乙酸会蒸发, 产量低)

⑤ 碎瓷片: 防暴沸 试管口不伸入饱和 Na_2CO_3 溶液: 防倒吸

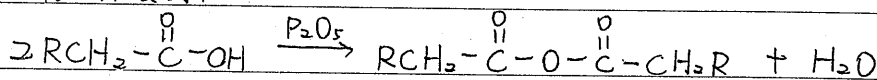
反应后振荡, 乙酸与 Na_2CO_3 反应, 酯层暂时褪色, 乙酸、乙醇进入水层, 此时分层, 上层为较纯净的乙酸乙酯 (可通过测定乙酸乙酯^{体积}算产率)

3. 其他的羧基上羟基的取代:

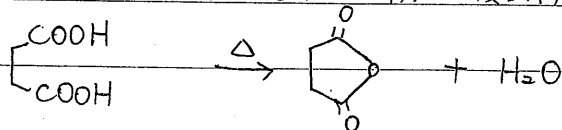
(1) 形成酰卤



(2) 形成酸酐

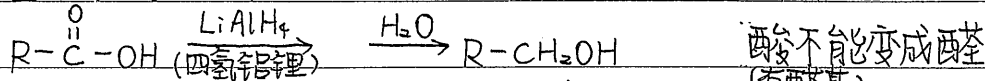


[例] 丁二酸在加热条件下能脱水形成酸酐, 写出化学方程式。



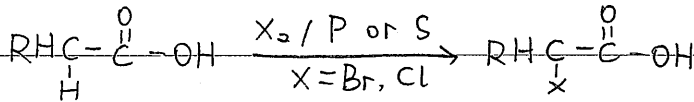
4. 还原反应

(用Ni作催化剂)
 Δ 羧基不能与 H_2 反应, 必须用更强的还原剂来还原羧基

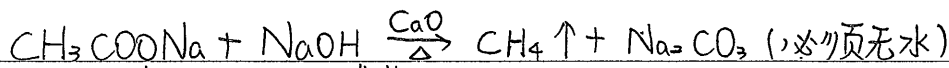


乙酸不能被 $KMnO_4(H^+)$ 氧化, 草酸, 甲酸可以。

5. 羧酸 α -H 的反应



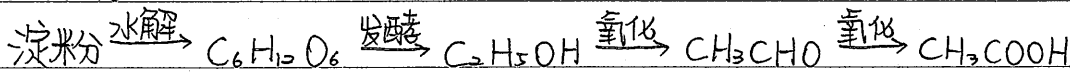
6. 脱羧反应



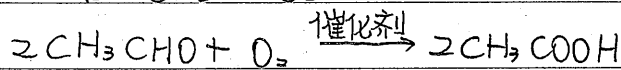
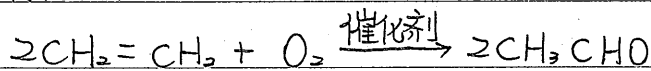
甲苯 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 苯甲酸 $\xrightarrow{\text{脱羧}}$ 苯

(四) 乙酸的工业制法

① 发酵法:



② 氧化法



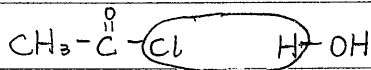
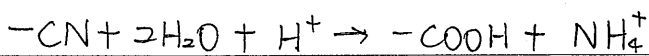
[问题] 炔烃 (断三键接羧基)

苯的同系物 (侧链连羧基) 醇氧化成酸

③ 水解法

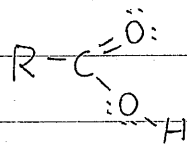
[问题] 哪些物质水解能得到羧基?

酯、三卤代烃、腈、酰卤、酸酐



二. 羧酸

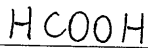
(一) 定义: 羧酸是羧基和烃基直接相连的脂肪酸和芳香酸。



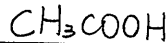
(二) 分类

1. 根据羧基相连的烃基类型分为: 脂脂肪酸, 芳香酸
2. 一元酸, 二元酸, 多元酸 羧基数目
3. 低级酸, 高级酸 (10个C以上) 根据烃基所含C多少
4. 一元饱和羧基 $C_nH_{2n+1}COOH$ 或 $C_nH_{2n}O_2$

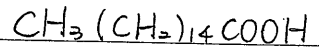
命名



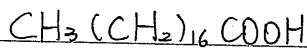
甲酸 (蚁酸)



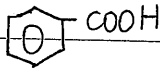
乙酸 (醋酸)



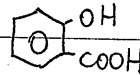
十六碳酸 (软脂酸)



十八碳酸 (硬脂酸)

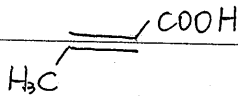


[防腐、消毒]
矿泉水、饮料中

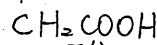
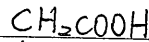


苯甲酸 (安息香酸)

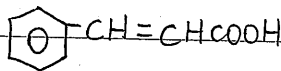
邻羟基苯甲酸 (水杨酸)



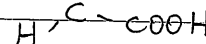
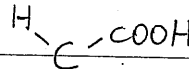
反-2-丁烯酸 (巴豆酸)



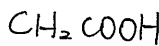
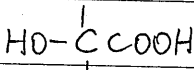
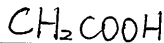
丁二酸
(琥珀酸)



3-苯丙烯酸 (肉桂酸)



顺丁烯二酸 (马来酸)

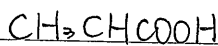


2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸

(柠檬酸)

丙二酸

(胡萝卜酸)



α -羟基丙酸 (乳酸)



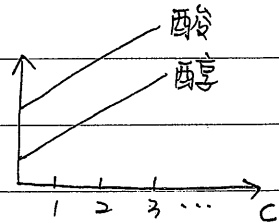
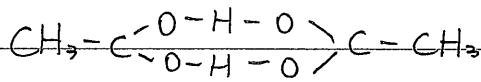
乙二酸 (草酸)

(四) 羧酸的物理性质

1. 状态和气体

低级羧酸是具有臭味的液体，高级羧酸是无臭液体。

2. 羧酸沸点高于质量相近的醇 —— 双分子缔合 形成氢键



3. 溶解性

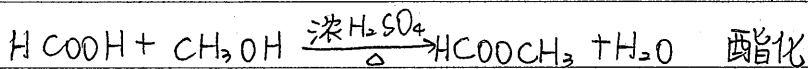
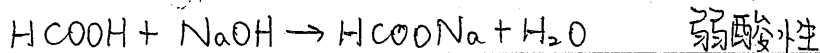
含羧基的酸可能溶于水 —— 与水分子H键结合

如甲酸与水

特征酸

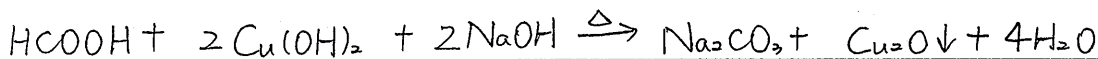
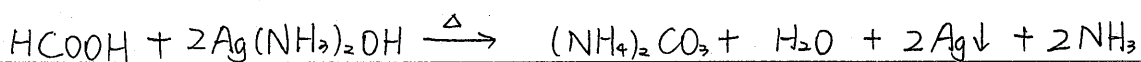
1. 甲酸 (既有醛基又有羧基)

(1) 有-COOH的性质

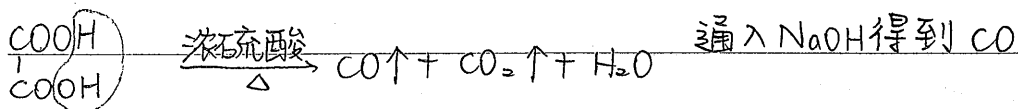
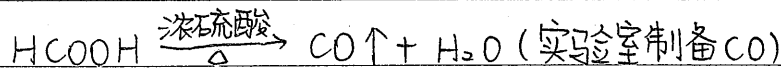


酸性: 甲酸 > 苯甲酸 > 乙酸 > 丙酸 > 丁酸 > 碳酸

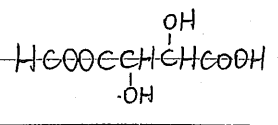
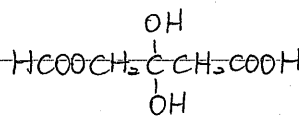
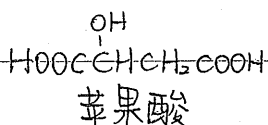
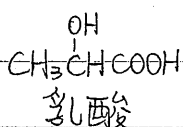
(2) 有-CHO的性质



(3) 甲酸在浓硫酸的催化作用下加热分解。



2. 多元酸: 既有羟基又有羧基

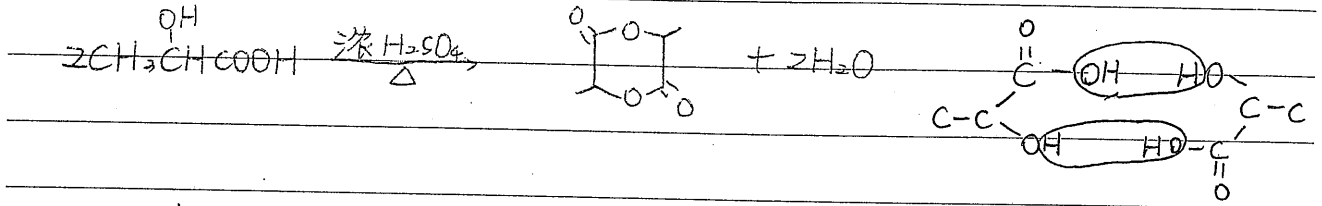


(1) 分子间酯化成环

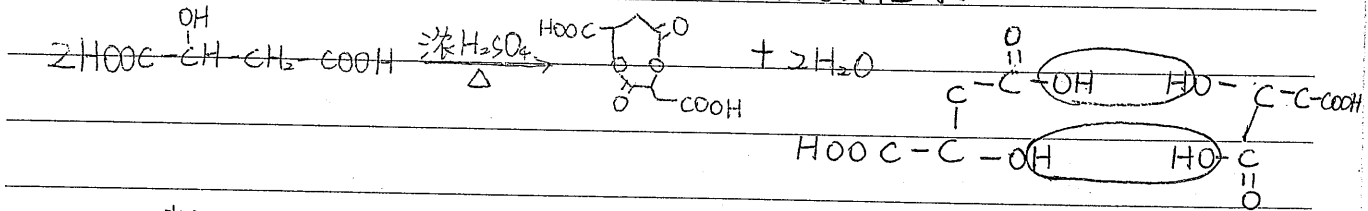
(2) 分子内酯化成环

(3) 酯化缩聚

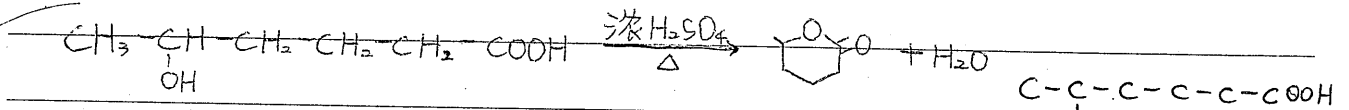
[例1] 请写出两分子乳酸酯化成环的化学方程式



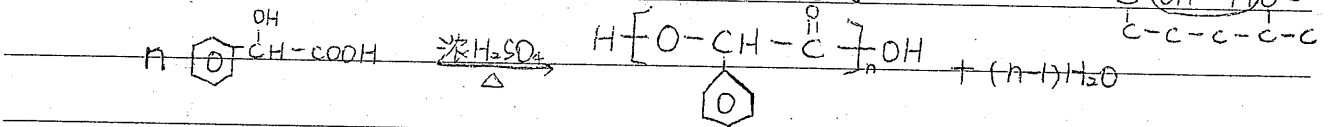
[例2] 请写出两分子苹果酸酯化成六元环的化学方程式



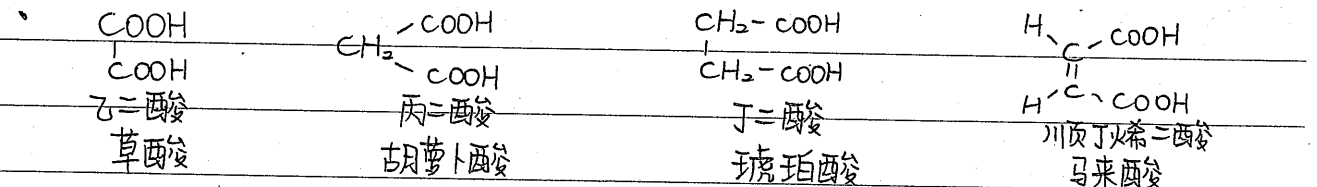
[例3] 请写出 5-羟基己酸酯化分子内成环成内酯的化学方程式



[例4] 请写出 2-羟基苯乙酸缩聚反应的化学方程式



3. 二酸: 含有两个羧基

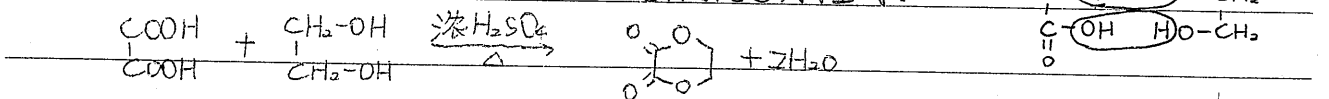


(1) 与二元醇分子间酯化成环

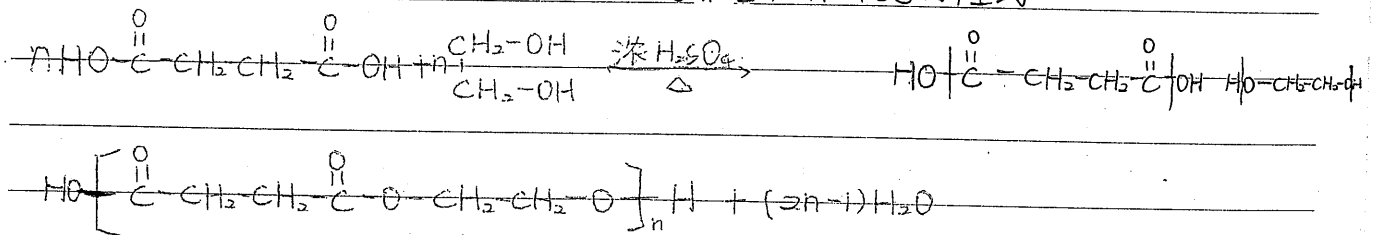
(2) 与二元醇酯化缩聚

(3) 脱水开环成酸酐

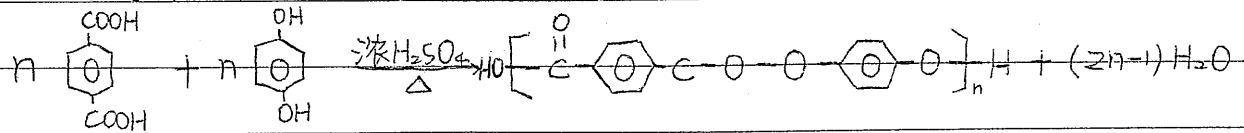
[例1] 写出草酸与乙二醇形成环状酯的化学方程式



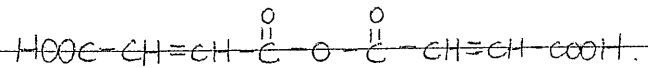
[例2] 写出琥珀酸与乙二醇形成高分子聚合物的化学方程式



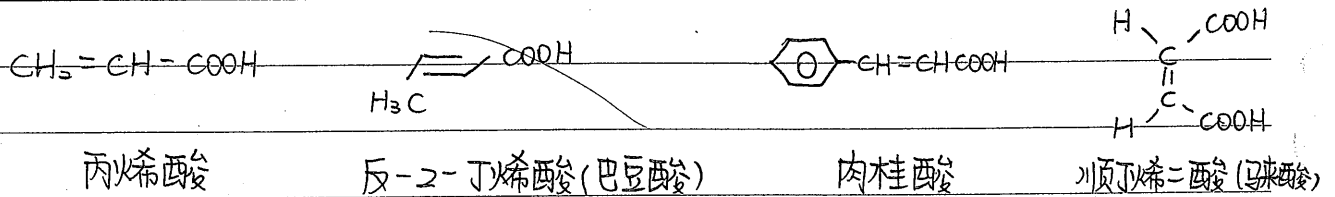
[例3] 写出对苯二甲酸与对苯二甲醇形成高分子聚合物的化学方程式。



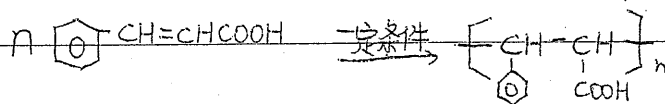
[例4] 写出马来酸酐的结构简式。



4. 烯酸：既有碳碳双键又有羧基



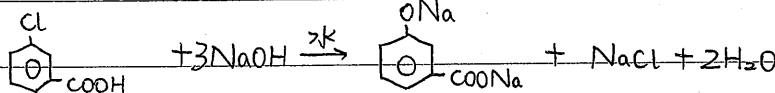
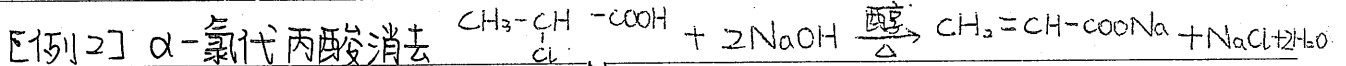
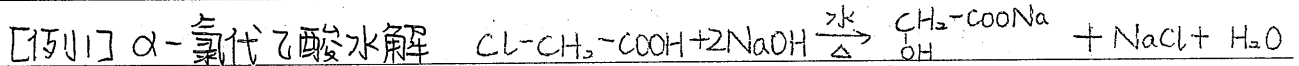
[例1] 写出肉桂酸加聚反应的方程式。



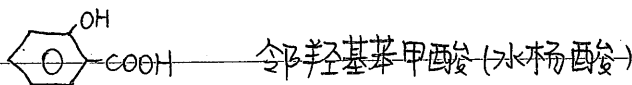
5. 卤代酸：既有卤原子，又有羧基。



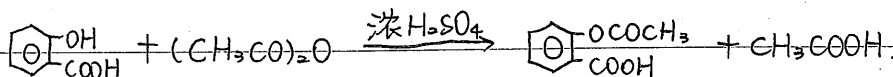
处于 α 位的卤素能使羧酸酸性增强，且卤原子数目越多酸性越强。



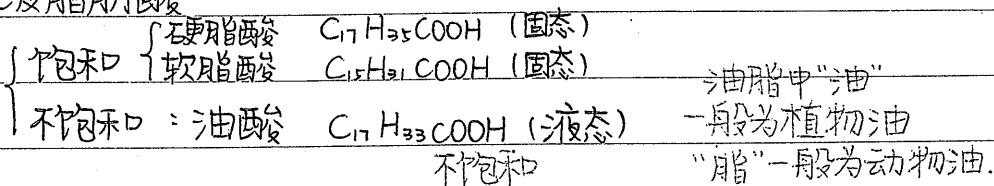
6. 酚酸：既含有酚羟基，又含有羧基。



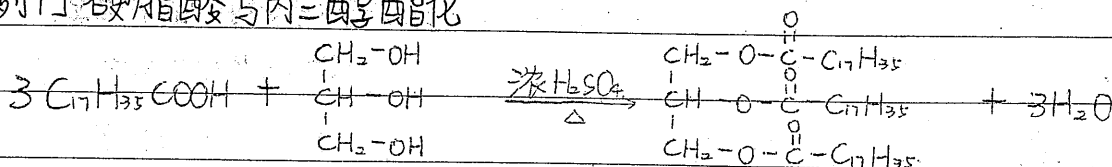
[例] 水杨酸制取乙酰水杨酸(阿司匹林)



7. 高级脂肪酸



[例1] 硬脂酸与丙三醇酯化



第六节 酯

一. 乙酸乙酯

(一) 乙酸乙酯的分子结构

化学式: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

结构简式: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ (更好)

官能团: 酯基

核磁共振氢谱: 3个峰, 面积之比 2:3:3

(二) 物理性质

有果香味的无色澄清液体, 熔点 -83.6°C , 沸点 77.1°C , 密度比水小, 微溶于水, 易溶于醇、酮、醚等有机溶剂。

酯类物理性质: 低级酯: 芳香气味液体, 存在于各种水果与花草中。

Q: 为什么白酒越放越醇香: 醇 \rightarrow 酸 酸 + 醇 \rightarrow 酯

Q: 烧鱼时加酒和加醋去腥: ① 与有恶臭的有机分子结合, 挥发

② 酸 + 醇 \rightarrow 酯, 有果香

(三) 乙酸乙酯的化学性质

1. 可燃性, 但不能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, 不能使溴水褪色。

2. 水解反应 (热 Na_2CO_3)
用 LiAlH_4 作催化剂与 H_2 加成成为两分子醇。

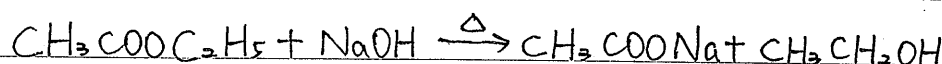
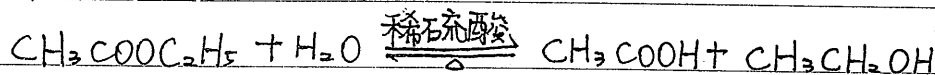
[实验] 对比实验

① 6滴乙酸乙酯 + 5.5 mL 蒸馏水

② 6滴乙酸乙酯 + 5 mL 蒸馏水 + 0.5 mL 稀硫酸

③ 6滴乙酸乙酯 + 5 mL 蒸馏水 + 0.5 mL NaOH 溶液

振荡均匀后, 将三支试管同时放入 70°C 的水浴加热, 几分钟后, 逐一取出试管并闻其气味。



[总结] (1) 水解产物: 酸性: 羧酸和醇; 碱性: 羧酸盐和醇.

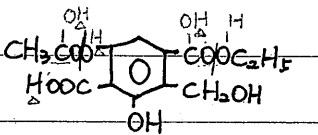
(2) 水解程度: 碱性条件下彻底水解, 不可逆; 酸性条件下反应可逆.

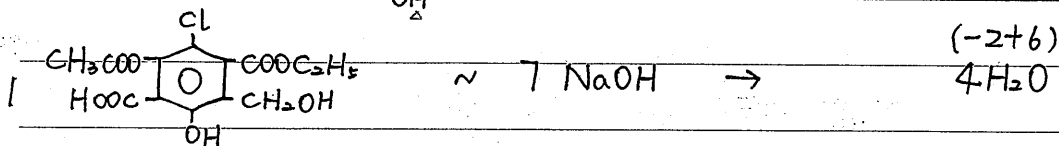
(3) 水解速率: 碱性 > 酸性, 中性条件下几乎不水解 (无催化剂)

温度升高, 水解速率增大.

乙醇 + 乙酸 \rightarrow 乙酸乙酯, 使平衡正向移动:

加浓 H_2SO_4 作吸水剂; 不断蒸出乙酸乙酯; 加过量乙醇 (增大乙酸转化率)

[问] 1 mol  先加沸石 \rightarrow 乙醇 \rightarrow 浓 $H_2SO_4 \rightarrow$ 乙酸. 最多消耗 5 mol NaOH

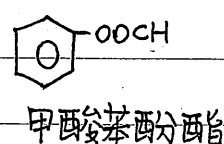
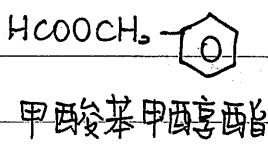
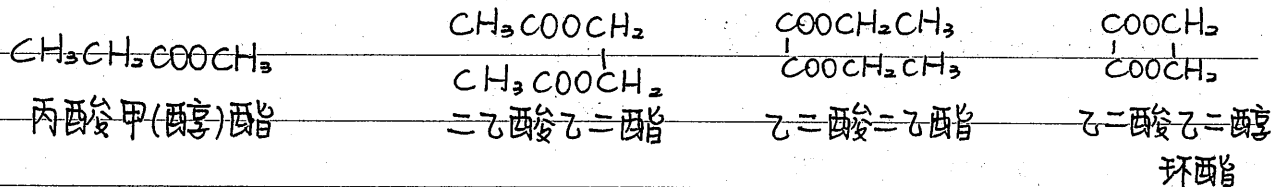


Q: 石蕊试剂加入含 $CH_3COOC_2H_5$ 和饱和 Na_2CO_3 中, 不振荡, 石蕊试剂将存在于
二、酯 乙酸乙酯与 Na_2CO_3 之间 三层: 红、紫、蓝

(一) 定义: 酸和醇发生反应生成的一类有机化合物. (基团 + 酸酐/酰卤)

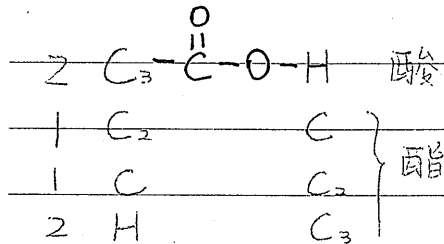
官能团 $-COO-$ 酯的通式: $RCOOR'$

(二) 命名



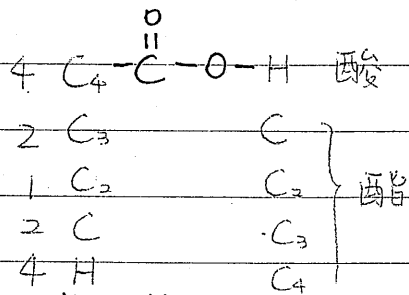
(三) 同分异构体

Q: $C_4H_8O_2$ 属于酸或酯



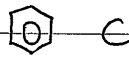
共 6 种

Q: $C_5H_{10}O_2$ 属于酸或酯

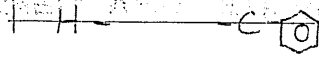
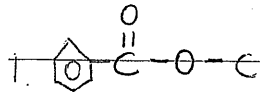


共 13 种

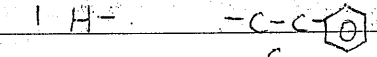
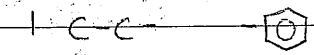
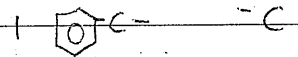
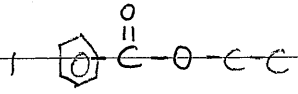
$C_8H_8O_2$ 属于芳香酯



$C_9H_{10}O_2$ 的苯环上只有一个取代基的酯类



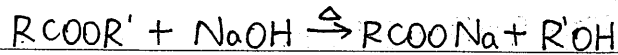
共6种



共6种

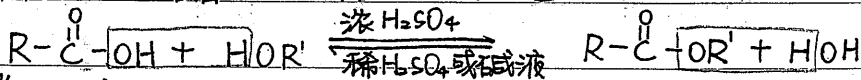
(五) 化学性质

1. 酯类在碱性条件下水解生成羧酸盐



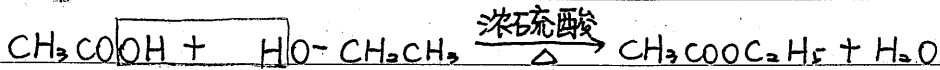
若 R' 为 C_6H_5 ，则 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 还会和 NaOH 反应生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$

2. 酯化反应和酯的水解反应互为可逆反应



(六) 常见生成酯的途径及常见酯

1. 链状小分子酯



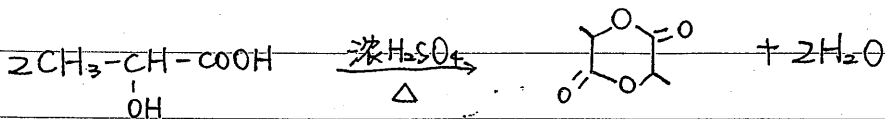
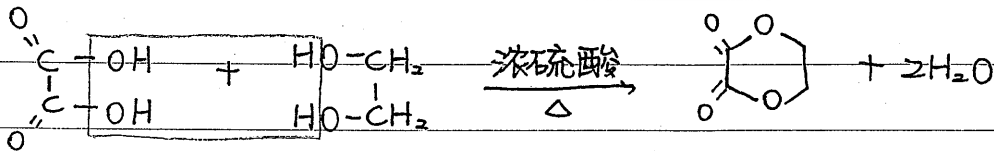
2. 甲酸酯

含有醛基，表现还原性，能和银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液反应。

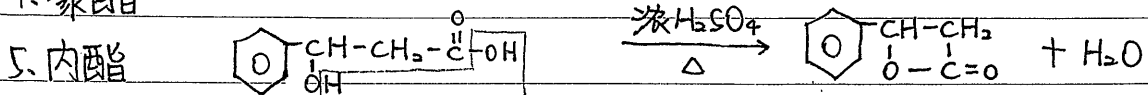
Q: 甲酸甲酯和谁的最简式相同? 甲醛、乙酸、葡萄糖、乳糖 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)

Q: 甲酸甲酯与谁的分子量相同? 乙酸、丙酮

3. 环酯

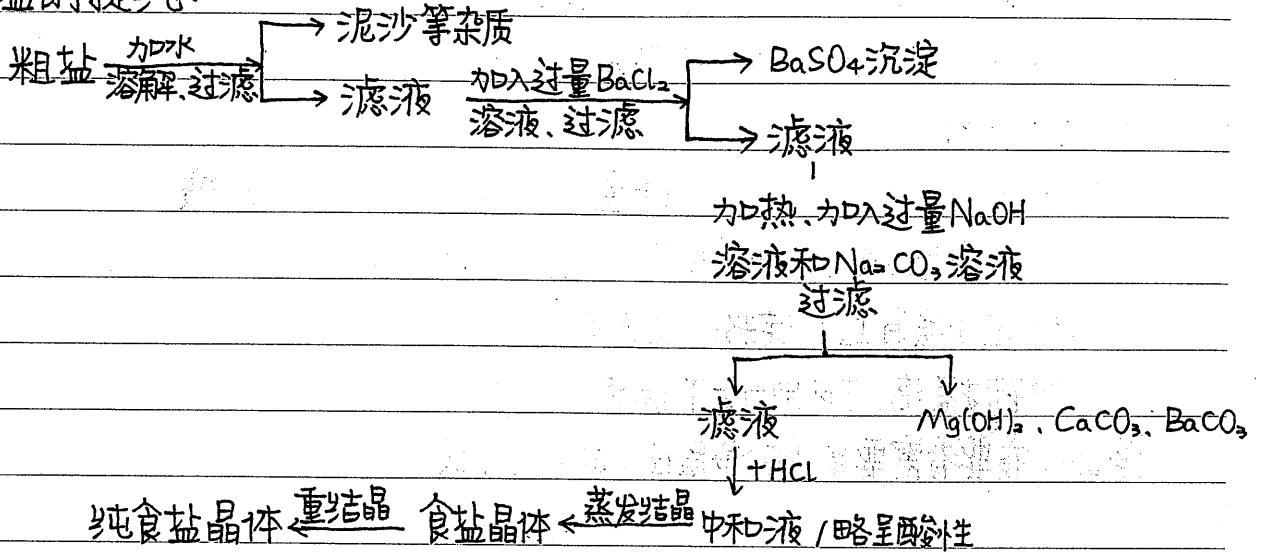


4. 聚酯



5. 内酯

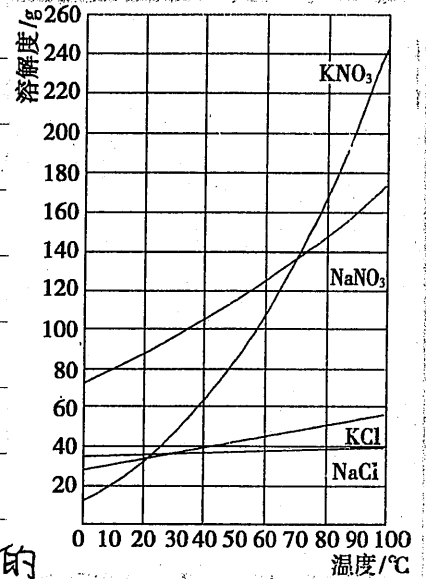
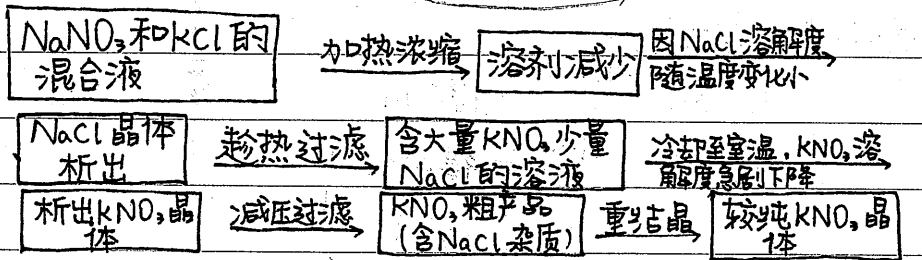
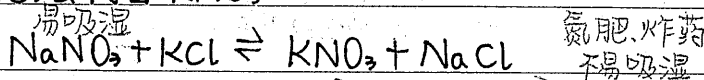
粗盐的提纯:



用重结晶的方法提纯下列物质

- (1) KNO_3 ($NaCl$) ① 加热溶解 (用水少) ② 蒸发浓缩 ③ 冷却结晶 ④ 过滤洗涤干燥
帮助 HNO_3 溶解 有少量晶膜出现时 最好用酒精
- (2) $NaCl$ (KNO_3) ① 溶解 ② 蒸发结晶 ③ 趁热过滤 ④ 洗涤干燥
有大量晶体析出时停 干燥

转化法制备 KNO_3



溶解 → 蒸发结晶 → 趁热过滤 → 冷却结晶 → 过滤洗涤干燥

趁热过滤后再加一点水, 加热至沸, 再冷却结晶, 目的

是稀释浓度, 防止降温过程中 HNO_3 析出, 提高产品纯度.

提高浸出率 (固液反应): 温度, 浓度, 固体表面积, 延长反应时间, 搅拌.

3. 萃取

(1) 概念: 利用混合物中的一种溶质在互不相溶的两种溶剂中的溶解度不同, 用一种溶剂把溶质从它与另一种溶剂组成的溶液中提取出来的方法.

(2) 萃取剂的条件: ① 与原溶剂互不相溶 ② 被萃取的物质在萃取剂中的溶

角程度要大得多 ② 与被萃取的物质不反应

(3) 类型: 液-液萃取; 固-液萃取

(4) 仪器和操作过程

振荡

静置

分液

CCl_4 萃取碘水, 上层淡黄色, 下层紫红色.

检验上层有 I_2 : 淀粉, 呈蓝色.

旋转振荡, 不可用力上下振荡.

停止分液要看需要的纯净层在上面还是下面.

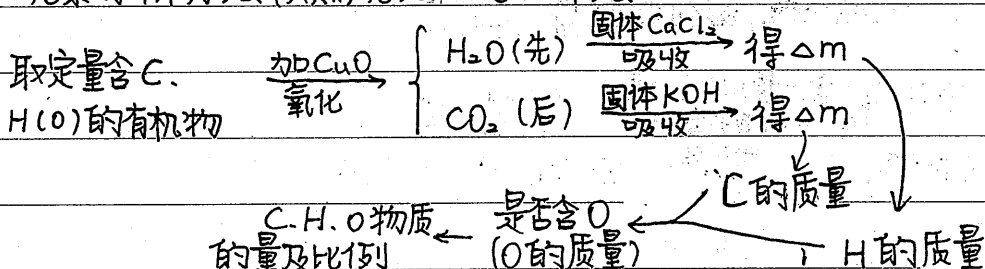
4. 色谱法

色谱法利用不同物质在不同相态的选择性分配, 以流动相对固定相中的混合物进行洗脱, 混合物中不同的物质会以不同的速度沿固定相移动, 最终达到分离的效果. 常用吸附剂: $CaCO_3$, 硅胶, Al_2O_3 , 活性炭.....

例: 用粉笔分离色素.....

二. 元素定量分析确定实验式

元素分析方法(燃烧法): 李比希法



[例1] 取维生素 C 0.352g, 通过 CuO , H_2O 0.144g, CO_2 0.528g

(1) $C\% = \frac{0.012}{0.352} \times 100\% = 3.41\%$ $H\% = \frac{0.016}{0.352} \times 100\% = 4.55\%$ (是否有 O 有)

(3) 实验式 $C_3H_4O_3$

(4) 相对分子质量 176, 分子式 $C_6H_8O_6$

0.352	CHO	0.144g H_2O	0.008
	CuO	0.528g CO_2	0.012

三. 测定相对分子质量确定分子式

1. 密度法 (绝对密度, 相对密度) → 标况下不是气态的物质

2. 质谱法

原理: 用高能电子流轰击样品分子, 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, 它们在磁场的作下到达检测器的时间将因质量的不同而先后有别, 其结果记录为质谱图。最大的碎片荷质比为分子量 M 。

[例2] 吗啡分子含 C 71.58%、H 6.67%、N 4.91%、其余为 O。其分子量不超过 300。 CHNPOSEClBr I

(1) 吗啡分子量 285 (2) 吗啡分子式: $C_{17}H_{19}NO_3$

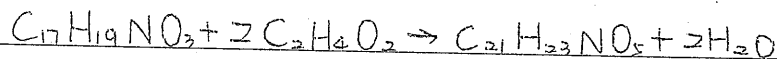
已知海洛因是吗啡的(乙酰酯) + 84

(1) 海洛因分子量 369 (2) 分子式: $C_{21}H_{23}NO_5$

$$C_xH_yN_mO_z \quad \frac{14m}{M} = 4.91\%$$

$$285 = M = \frac{14m}{4.91\%} < 300 \quad \therefore M = 1$$

$$x = \frac{285 \times 71.58\%}{12} = 17 \quad y = \frac{285 \times 6.67\%}{1} = 19 \quad z = \frac{285 - 17 \times 12 - 19 - 14}{16} = 3$$



四. 确定结构式的方法

1. 通过化学实验确定官能团。
2. 通过红外光谱 IR 确定组成的化学键或官能团。
3. 通过核磁共振氢谱 NMR 有几种不同的氢原子及它们的数量。

四. 溶解平衡的应用

(1) 沉淀的生成

比较沉淀的溶解度、溶度积 (K_{sp})、摩尔质量 (天平称量的误差)

(2) 分步沉淀

例: 已知 AgCl 的 $K_{sp} = 1.80 \times 10^{-10}$, Ag_2CrO_4 的 $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-12}$.

在 0.1 mol/L KCl 和 0.1 mol/L K_2CrO_4 混合溶液中, 逐滴加入 AgNO_3 溶液, 问 AgCl 和 Ag_2CrO_4 两种电解质, 哪个最先产生沉淀? 能否分步沉淀?

AgCl 最先产生沉淀

$$S(\text{AgCl}) = \frac{M}{10} \sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})} < S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{M}{10} \sqrt[3]{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}}$$

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10} \quad \text{加 } \text{AgNO}_3 \text{ 固体}$$

$$1.8 \times 10^{-5} \cdot 10^{-5}$$

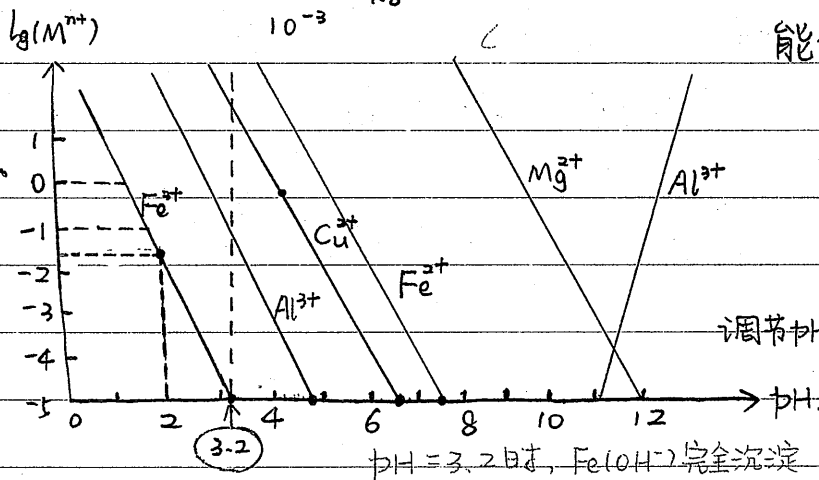
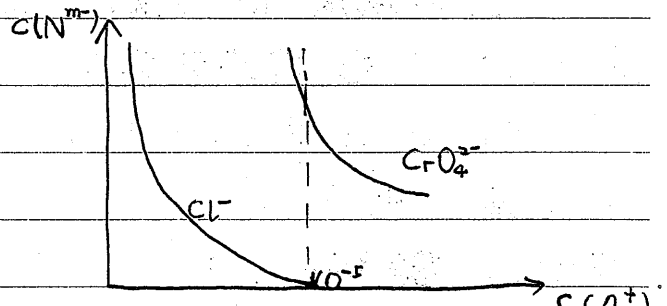
$$c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$x^2 \cdot 0.1 = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$x = \sqrt{1.9 \times 10^{-6}}$$

$$1.8^2 \times 10^{-10} \cdot a < 1.9 \times 10^{-12}$$

$$a < \frac{1}{1.8} \times 10^{-2}$$



能否分步沉淀与 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 有关

CuSO_4 (Fe^{2+} , Fe^{3+})

除杂 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}
(H_2O_2 不引入杂质)

调节 pH: 加入 CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CO_2 , CuCO_3 .
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中其中一种与 H^+ 反应使 pH 升高

$$c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 4.0 \times 10^{-38}$$

$$\lg c(\text{Fe}^{3+}) + 3 \lg c(\text{OH}^-) = \lg(4.0 \times 10^{-38})$$

$$y = -3\text{pH} + 4.2 + 0.6 - 38$$

$$y = -3x + 4.6$$

$$3 \lg c(\text{OH}^-)$$

$$= -3\text{pOH}$$

$$= -3(14 - \text{pH})$$

$$= 3\text{pH} - 42$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 2.2 \times 10^{-20}$$

$$y = -2x + 28 - 20 + 0.3$$

$$= -2x + 8.3$$

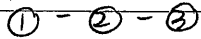
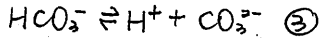
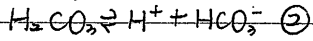
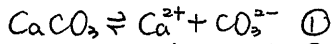
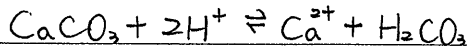
若 $c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$

当 pH 为 3.2 ~ 4.15 时可分步沉淀
可除去 Fe^{3+}

2. 沉淀的溶解与转化

(1) 转化为弱电解质

① CaCO_3 能否溶于盐酸溶液.

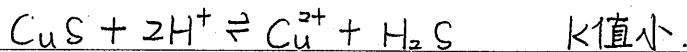


$$K = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{2.8 \times 10^{-9}}{4.40 \times 10^{-7} \times 4.70 \times 10^{-11}} > 10^5 \quad \text{可行彻底进行}$$

CaCO_3 可以和醋酸反应 (生成 $\text{CO}_2 \uparrow$)

CaC_2O_4 和醋酸不反应 (K 值小, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 不生成气体)

② CuS 沉淀不溶于稀硫酸溶液.



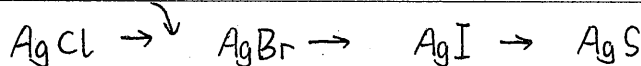
(2) 发生氧化还原反应.

例: CuS 溶解在 HNO_3 中

(3) 转化为络离子 络合物本质上为弱电解质.

例: AgCl 溶解于氨水中 沉淀转化为更弱的电解质

• $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: 银氨络离子

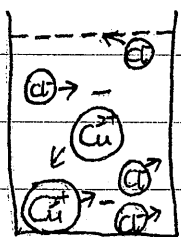


(4) 沉淀转化溶解法.

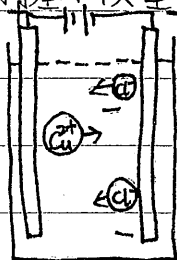
第四章 电化学基础

一、电解池

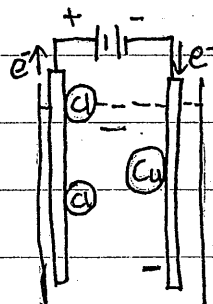
1. 电解 CuCl_2 溶液的基本模型



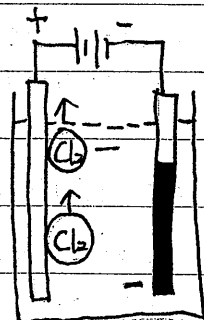
Cu^{2+} , Cl^- 无规则运动



Cu^{2+} , Cl^- 定向运动



Cu^{2+} , Cl^- 发生电子得失



阴阳两电极上生成 Cu , Cl_2