

● 本书读者对象为

化学教师及对化学学习研究有兴趣的高中学生

高中化学教学

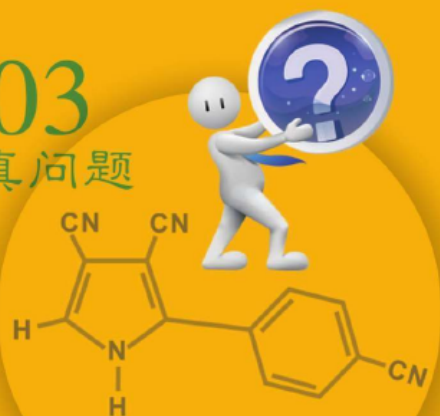
疑难问题研析

GAOZHONG HUAXUE JIAOXUE
YINAN WENTI YANXI

任雪明 吴文中 主编

高中化学教学的 **103**
个真问题

浙江网络教研群倾力打造



全国百佳图书出版单位
中国出版政府奖先进出版单位



浙江教育出版社

ZHEJIANG EDUCATION PUBLISHING HOUSE

图书在版编目(CIP)数据

高中化学教学疑难问题研析 / 任雪明, 吴文中主编.
— 杭州: 浙江教育出版社, 2015. 8
ISBN 978-7-5536-3477-7

I. ①高… II. ①任… ②吴… III. ①中学化学课—
高中—教学参考资料 IV. ①G634. 83

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第177638号

高中化学教学疑难问题研析

主 编 任雪明 吴文中

责任编辑 屠凌云 沈子清

责任校对 何 理

封面设计 韩 波

责任印务 陈 沁

-
- 出 版 浙江教育出版社
(杭州市天目山路40号 邮编310013)
- 图文制作 杭州兴邦电子印务有限公司
- 印 刷 富阳市育才印刷有限公司
- 开 本 787mm×1092mm 1/16
- 印 张 14.25
- 字 数 287 000
- 版 次 2015年8月第1版
- 印 次 2015年8月第1次印刷
- 标准书号 ISBN 978-7-5536-3477-7
- 定 价 32.00 元
-

联系电话: 0571-85170300-80928

e-mail: zjjy@zjcb.com

网 址: www.zjeph.com

序

三四年前,中国教育学会化学教学专业委员会活跃着一支新的化学教研团队,这就是由浙江省高中化学教研员、特级教师任雪明发起建立的浙江省高中化学教研QQ群。目前,这个QQ群已经成为浙江省广大化学教师,特别是青年化学教师交流、探讨和解决化学学科及其教学问题很好的平台。建群之初,他们只想请几位特级老师轮流值班,帮助老师们解答化学教学中的疑难问题。令人欣喜的是,化学老师们参与研究、讨论的热情很高,根本不需要有人值班。到目前为止,这个化学教研QQ群已有1000多位化学老师参与,全天24小时都有老师在线,如果哪位老师提出一个化学学科或教学中的问题,马上便会得到响应,并经常引起热烈的讨论,甚至激烈的争论。

浙江省高中化学教研QQ群以及他们的首个教研成果《高中化学教学疑难问题研析》具有以下特点:

一是提出了教学中的一些真问题。南宋哲学家陆九渊说过“为学患无疑,疑则有进”,大意是:治学最可担忧的是提不出疑问,有了疑问就有了进步的基础。这个教研QQ群体现了这两句话的理念,我们的化学老师在教学中提出了很多问题和疑惑,说明有了提高专业化水平的基础。这些问题不仅包括化学学科知识,如化学基本概念及原理、无机及有机化合物的性质和反应、物质结构及其性质、化学实验和化学知识在工业上的应用等,还经常有化学教育教学理论、化学学科课程开发和开设、化学课堂教学设计、化学试题研究等方面的热烈讨论。这些问题和疑惑,都是从教学实践中提出的、值得探讨和要解决的真问题。

二是关注化学实验及其创新。化学是一门以实验为基础的学科,但当前不少地区忽视化学实验的教学。浙江省高中化学教研QQ群里的老师,特别关注化学实验,提出了很多疑惑和问题。他们认识到,加强实验教学是提高化学教学质量的重要环节,实验不仅可以激发学生学习化学的兴趣,而且可以帮助学生形成化学概念、获得化学知识和实验技能,培养观察和实验能力,还有助于培养实事求是、严肃认真的科学态度和科学的学习方法。实验是化学的灵魂,是化学的魅力和激发学生学习兴趣的主要源泉,更是培养和发展学生思维能力和创新能力的重要方法和手段。因此,

老师们对提出的问题,进行了不同方法的实验探究,并进行理论探讨与分析,还提出“延伸思考”,如酚酞遇酸都不变色吗?等等,进行更深入的探究。更可贵的是老师们不仅注重基于感官(如眼观、耳听、鼻嗅、手摸等)的传统化学实验,还关注化学数字实验(Digital Information System,简称DIS实验),这种利用计算机分析传感器采集的信息,以数值、表格或图形的形式输出的实验。这种新的实验领域,可以用仪器代替人体感官,客观记录实验数据并做精确分析,可以避免因感觉的差异引起实验现象感知的偏差,达到动态化、定量化。老师们对化学数字实验进行了一些探讨与研究。化学数字实验的出现为探索化学教学疑难问题提供了一条新途径,当然,基于数字技术的化学实验教学,不应仅仅停滞于对传统实验仪器的简单替代,更要发挥其数字技术的优势,创新、创造新实验。

三是体现了专业精神。对于书中提出的每一个问题,作者都提供了大量翔实可靠的材料和分析。无论是借鉴大学教材和参考文献,还是依据化学基本理论进行定量演算,以及通过变量控制的方法进行实验验证,都构成了对问题探析极具说服力和可信度的证据链。探究和分析过程体现了很高的质疑、辨析和逻辑思维水准,最后提供探析结论和看法,并提出教学建议。更难能可贵的是,在完成对问题的争论探究后,还提出延伸思考的相关问题,启发读者进一步的深入研究。这样的呈现方式本身便是引领基层化学教师进行学科教学及其研究的极佳范例,具有很好的示范作用。

省级高中化学教研员和基层学校的化学骨干教师一起,为了他们共同的化学教育理想,通过QQ群这样一种新的形式和平台,及时讨论和解决化学教学中的疑难问题,并能做好资料保存,结集出版,这无疑是办了一件大好事,既可以让群内群外更多的化学教师共享研究成果,促进化学教师教学及研究水平的提升,更是实现信息化时代教研创新的有益尝试,非常值得鼓励和借鉴。

我认为,通过对化学教学中疑难问题的深入探析,有利于提高化学教师专业化水平,构建高效的课堂教学,一定能达到提升化学教学质量的目的。

张健如

2015年1月于北京知春路太月园

张健如:原人民教育出版社社长,中国教育学会化学教学专业委员会原理事长

目录

Contents

第一部分	化学概念	
1.	酸酐就是酸性氧化物吗?	1
2.	实验中蒸馏法能分离碘和四氯化碳吗?	1
3.	纯铁为什么不容易生锈?	3
4.	制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 过程中出现的绿色物质是什么?	5
5.	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 水溶液显酸性还是显碱性?	7
6.	惰性电极电解某溶液时,发现两极只有 H_2 和 O_2 生成,溶液浓度会减少吗?	9
7.	活化能越低,反应速率越大吗?	11
8.	O_3 是否为含非极性键的非极性分子?	13
9.	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解度为什么大?	15
10.	甲硅烷和水反应的产物是什么?	16
11.	什么是超电势(过电位)?	16
12.	电极极化产生的原因是什么?	17
13.	大晶体如何培养?	19
14.	萃取实验中分配定律及萃取百分率的关系如何?	22
15.	粉末状金属为何颜色暗淡?玻璃、金刚石、水晶为何透明?	24
16.	范德华力、氢键、分子间作用力怎么区别?	26
17.	平衡常数表达式如何书写?各类平衡常数之间有何关系?	29
18.	为什么二级电离常数远小于一级电离常数?	31
19.	第一电离能、金属性、还原性有什么区别与联系?	35

粒子浓度大小比较

1. CH_3COONa 溶液中 Na^+ 离子浓度一定比 OH^- 离子的浓度大吗? 38
2. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液中, H_2CO_3 浓度比 OH^- 浓度小吗? 39
3. 如何判断等物质的量的一元弱酸、强碱弱酸盐混合后溶液的酸碱性? 40
4. 怎样比较 NaOH 溶液滴定 CH_3COOH 溶液过程中的离子浓度? 41
5. 相同浓度的 NaHCO_3 和 NaHSO_3 溶液, $\alpha(\text{HCO}_3^-)$ 小于 $\alpha(\text{HSO}_3^-)$ 吗? 44
6. 如何比较等浓度 NaHCO_3 与 CH_3COONa 溶液的 pH? 46

盐类的水解及其应用

7. 为什么某些盐类水解能进行彻底? 48
8. NaHCO_3 溶液受热时, 碱性为什么会增强? 50
9. 为什么 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀能溶解在 NH_4Cl 溶液中? 51
10. 怎样简易判断 NaHA 水溶液的酸碱性? 53
11. 为什么 NaHCO_3 能与 NaAlO_2 溶液反应? 55

电离平衡

12. 为什么水的离子积常数(K_w)只适用于稀溶液? 56
13. 为什么等体积、pH 相同的强酸和弱酸混合后, pH 不变? 57
14. 向 NH_4HCO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液, OH^- 和 NH_4^+ 、 HCO_3^- 中哪种离子先反应? 59

15. 为什么 CH_3COOH 溶液中加固体 CH_3COONa 难以显中性?	61
--	----

电化学

16. 两个相同的电极是否可构成原电池?	65
17. Al 、 Mg 和 NaOH 溶液组成的原电池, 负极一定是 Al 吗?	67
18. 电解 FeCl_2 溶液时, 电极反应机理是怎样的?	69
19. 电解 AgNO_3 和 HNO_3 的混合溶液, 产物是什么?	72
20. 用铜电极电解饱和食盐水有何现象?	74

第三部分 无机化学

77

化学反应产物分析

1. 锌能与硝酸反应生成氢气吗?	77
2. NaClO 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 溶液和 CO_2 反应的产物为什么不同?	78
3. SO_2 气体通入 BaCl_2 溶液为何会生成沉淀?	79
4. 银氨溶液的主要成分是什么?	79
5. Na_3PO_4 溶液能与 CO_2 反应吗?	81

化学反应原理探究

6. 常温下, 铁能与水直接反应产生氢气吗?	82
7. 铜一定不能与盐酸反应吗?	82
8. 铜能与氢硫酸反应吗?	83
9. 铜能与氢碘酸反应吗?	84
10. Fe_3O_4 能溶解在盐酸中吗?	84
11. SiO_2 能和盐酸反应吗?	85
12. NO_2 能否用浓硫酸干燥?	85

化学实验现象探析

13. KMnO_4 溶液能与 NaCl 溶液发生反应吗?	87
---	----

14. Na_2SO_3 溶液能和盐酸反应产生气泡吗?	88
15. Ag_2SO_4 能溶于硝酸吗?	91
16. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al 可以被氨水溶解吗?	92

第四部分 有机化学

96

有机反应条件探究

1. 为什么要用新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和乙醛反应?	96
2. “乙醇与氢卤酸反应”实验中,添加试剂的最佳顺序与反应条件是怎的?	98
3. 成功完成 P_2O_5 催化乙醇制乙烯实验的最佳反应条件是怎的?	100

有机反应原理探究

4. 乙醇能和氢氧化钠溶液反应吗?	103
5. 应用不同种类的 CuO 氧化乙醛时所观察到的现象与产物是否相同?	104
6. 铜在乙醇催化氧化实验中起到了什么作用?	106
7. 怎样用活性炭处理含有酚的废水?	108

有机实验现象分析

8. 苹果削皮后变褐色的原因是什么?	111
9. 苯酚钠溶液中加氯化铁会变紫色吗?	115
10. 乙醛为什么能使溴水褪色?	118

官能团性质探究

11. 苯酚能被溴水氧化吗?	120
12. 含醛基的化合物都能发生银镜反应吗?	121

特殊性质探究

13. 苯乙烯的 $^1\text{H-NMR}$ 为何看上去只有 3 组峰?	124
14. 聚乙炔能导电吗?	128
15. 蛋白质溶液加入饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后,短时间内为什么反而变澄清了?	130

实验现象探究

1. 浓硝酸遇氯化钠后溶液为什么会变黄? 133
2. FeCl_3 溶液中通入 SO_2 为什么会变红? 136
3. 葡萄糖溶液久置为什么会变色? 138
4. 酚酞遇酸溶液都不变色吗? 141
5. 将铜 - 锌原电池的盐桥换成铜丝, 电流计指针会偏转吗? 143

实验条件探究

6. 化学反应限度实验中能用 KSCN 溶液检验 Fe^{3+} 吗? 146
7. 为什么乙醇等试剂与 Tollens 试剂混合时也有明显的银镜? 148
8. 用 FeCl_3 、溴水溶液检验苯酚时, 对苯酚的浓度有何要求? 151
9. 如何比较乙醇与苯酚中羟基氢的活动性? 153
10. 卤族元素等对金属的焰色有影响吗? 155

实验原理探究

11. 去除水蒸气能选无水硫酸铜作干燥剂吗? 157
12. 乙酸乙酯制备实验中, 滴酚酞的 Na_2CO_3 溶液为什么褪色? 162
13. 银镜实验为什么采用银氨溶液而不是硝酸银溶液? 163
14. NaHCO_3 溶液的 pH 为什么随浓度的递增会逐渐减小? 167
15. Mg 为什么能和 NaHCO_3 溶液反应? 167

化学数字实验

16. 强酸性条件下钢铁会发生吸氧腐蚀吗? 173

17. 加热强碱弱酸盐溶液, pH 会增大吗?	176
18. 盐酸滴定氢氧化钠后, 溶液的电导率会改变吗?	177
19. 醋酸稀释过程中的电导如何变化?	178
20. 压强对 $\text{NO}_2\text{--N}_2\text{O}_4$ 平衡体系的影响过程是怎样的?	

180

第六部分 化学工业

182

电化学在工业上的应用

1. 为什么不能用电解熔融 AlCl_3 的方法制备金属 Al?	182
2. 冰晶石在电解铝工业中的作用是什么?	184
3. 铝土矿中的 SiO_2 去哪里了?	186
4. 电解法制铝膜时, 为何选择稀 H_2SO_4 作电解液?	189

化学平衡在工业上的应用

5. 合成氨工艺需要高压的原因仅仅是为了提高转化率吗?	191
6. 工业制硫酸时, 选择接触室里反应条件的依据是什么?	194
7. SiO_2 和 C 高温反应只能得到 CO 吗?	197
8. 锅垢的成分为什么是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 而不是 MgCO_3 ?	199
9. “用热的 Na_2CO_3 溶液除去废铁屑的油污”, 油污的成分是什么?	200

有机化工应用

10. 石油化工产品有哪些?	201
11. 煤化工是指什么?	204
12. 苯乙烯工业制备的条件是怎样的?	207
13. 铜氨纤维的主要成分还是纤维素吗?	211

第一部分

化学概念

1. 酸酐就是酸性氧化物吗?

在无机化学中,酸酐是酸脱水形成的,且绝大多数为氧化物,所以许多情况下两者可以等同。此外,只有含氧酸才有酸酐,无氧酸无酸酐。无机含氧酸中非金属的同价态氧化物就是含氧酸的酸酐,例如: H_2CO_3 的酸酐为 CO_2 、 HNO_3 的酸酐为 N_2O_5 、 H_2SO_4 的酸酐为 SO_3 、 H_2SO_3 的酸酐为 SO_2 、 H_3PO_4 的酸酐为 P_2O_5 等。 NO_2 虽能与碱反应生成盐和水,但价态不同,因此既不是硝酸也不是亚硝酸的酸酐,也不能称之为酸性氧化物。当然,并不是所有酸酐都会与水结合生成酸,例如硅酸(H_2SiO_3)脱去水是 SiO_2 ,而 SiO_2 不与水反应,但 SiO_2 为硅酸的酸酐。

在有机化学中,很多有机酸脱水后都不是氧化物。如:两个乙酸分子(CH_3COOH)脱水形成的乙酸酐(CH_3CO)₂O 就不是酸性氧化物,但乙酸酐属于酸酐。再如 CO 一般也不能认为是 HCOOH 的酸酐,因 HCOOH 脱水不发生在两个—OH之间:
$$\text{HCOOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{CO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}.$$

知识拓展

酸酐不等同于酸根。

- (1) 酸酐是化合物,可以独立存在;酸根是组成酸或盐的一部分,不能独立存在。
- (2) 酸酐是含氧酸失去水以后的生成物;酸根可分为无氧酸根和含氧酸根。
- (3) 酸根是带负电荷的阴离子,当酸或盐电离时,能在水溶液里或熔融的液态盐中自由移动。

2. 实验中蒸馏法能分离碘和四氯化碳吗?

从海带中提取碘单质,最后一步能否用蒸馏的方法分离四氯化碳和碘?

依据资料: CCl_4 的沸点: 78°C , I_2 的熔点: 114°C , 沸点: 184.35°C 。利用 CCl_4 沸点低的性质,先将其加热蒸馏回收,然后利用 I_2 易升华的特性,加热蒸馏烧瓶中剩下的 I_2 ,即可回收得到固体 I_2 。为便于控制温度,蒸馏时,需用水浴加热。

(1) 实验验证

实验1 水浴加热碘升华管,45℃左右碘开始明显升华,到78℃时,碘升华管中已充满了碘蒸气。

实验2 用普通蒸馏装置蒸馏。在80℃水浴中加热30 mL碘的四氯化碳溶液(将2 g碘溶于30 mL四氯化碳中。若无说明则本书中所有实验都在该浓度下进行),烧瓶中出现紫色蒸气,锥形瓶中也开始收集到浅紫红色溶液。实验结束时烧瓶中只有少量固体碘单质,大部分的碘和四氯化碳一同被蒸出。此实验重复三次,得到的产物颜色一致。若将得到的蒸馏液体再放进烧瓶中重新蒸馏,产物的颜色会变浅。

实验3 ①将5 mL碘的四氯化碳溶液倒在蒸发皿中。实验在室温条件下,于通风橱内进行。

②在蒸发皿中将1 g碘与5 mL四氯化碳混合,充分溶解后,有碘剩余,在室温条件下,于通风橱内进行。

24小时后,①中发现蒸发皿中没有任何物质,说明碘单质也挥发掉了。②中发现蒸发皿中有固体碘单质,经称量约为0.56 g,减少了0.44 g。

实验4 将30 mL碘和四氯化碳的混合液,在室温、压强为10~15 mm汞柱的条件下进行减压蒸馏,可收集到无色溶液。约8分钟就可完成碘和四氯化碳的分离。

(2) 实验结论

①采用常压蒸馏方法不能有效地分离碘和四氯化碳。

通过对比实验,将碘置于烧瓶中,水浴加热到50℃时,烧瓶中已有少量的紫色蒸气;当水浴加热到78℃时,烧瓶中已有很多紫色蒸气。说明碘在78℃时大量升华,所以达到四氯化碳的沸点时,大部分的碘会随着四氯化碳一起蒸出,说明常压蒸馏不能分离碘和四氯化碳。

②利用自然挥发,可以分离含碘量较大的四氯化碳溶液,但损耗明显,费时且会产生污染。

③减压蒸馏可以分离碘和四氯化碳。

常压蒸馏不能分离,减压蒸馏虽然可以分离,但通常在实验室不方便操作。

(3) 实验拓展

用化学法分离 I_2 和 CCl_4

①用NaOH浓溶液反萃取法

实验原理

在碱性条件下,碘会发生歧化反应,因此可以用较浓NaOH溶液对 I_2 和 CCl_4 的溶液进行反萃取,使 CCl_4 得以回收,而 I_2 与NaOH反应后,能以盐的形式富集,化学反应为 $3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$ 。当NaI和 $NaIO_3$ 富集到一定量时,使体系变成酸性介质(如加入足量的 H_2SO_4),使其中的碘元素转变为单质得以回收,化学反应为 $5NaI + NaIO_3 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3I_2 + 3H_2O$ 。

实验过程

a. 取15 mL碘的 CCl_4 溶液于100 mL的小烧杯中,滴加20%的NaOH溶液,

边加边搅拌,当紫色褪去时即停止加 NaOH 溶液。此时体系分层且上下两层均无色透明,下层为 CCl_4 ,上层为含碘的溶液。

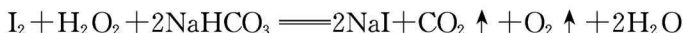
b. 分液后,往上层溶液中慢慢加入 25% 的稀硫酸,边加边轻轻振荡。当看到有明显紫色蒸气出现时(因为酸碱中和会放热,而碘单质在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 左右即开始明显升华),再滴加少量稀硫酸,然后静置沉降(为得到更好的效果,可以直接用离心机进行沉降),此时可见到有较多紫黑色固体出现在试管底部。最后,取上层清液滴加稀硫酸,若没有紫黑色固体出现,说明碘离子已经全部转化。

c. 最后,对试管的沉降物进行倾析,并小心用滤纸吸干固体上的水。为了进一步确认所得的固体就是碘单质并得到干燥的固体碘单质,将得到的紫黑色固体置于蒸发皿中,上盖一盛冷水的表面皿,然后隔着石棉网小心加热。实验中可以观察到明显的紫色蒸气,表面皿底部会出现凝结成细小颗粒的紫色晶体,将其收集后就得到了较为干燥的固体碘单质。

② 过氧化氢法

实验原理

碘可与过氧化氢和碳酸氢钠混合液发生反应:



实验过程

a. 取 5 mL 碘的四氯化碳溶液于大试管中,先加入 2 mL 饱和 NaHCO_3 溶液,再加入 2 mL 30% 的 H_2O_2 溶液,液体分层但没有其他现象。

b. 振荡后紫色逐渐变浅,并有大量气体产生,静置后溶液中仍有气泡产生。弃去上层清液,继续加入饱和 NaHCO_3 和 H_2O_2 溶液并振荡,待颜色全部褪去后,移入分液漏斗进行分液,得到纯净的 CCl_4 ,而碘转化为 NaI 。

3. 纯铁为什么不容易生锈?

由前苏联和美国从月球采集的尘埃中含有纯铁的颗粒。前苏联人宣称由月球探测器“佐德 20”号取回的纯铁颗粒,在地球上几年后也不生锈。在印度新德里有一根纯铁的柱子,历经千年也未生锈。纯铁为什么不容易生锈?

(1) 概念辨析

纯铁。纯铁含碳量小于 0.02%,又称熟铁(含碳量在 0.02%~1.7% 称为钢,含碳量在 1.7%~4.3% 则称为生铁)。纯铁由铁矿石用碳直接还原制得,或将生铁熔化并将杂质氧化而得到,在加工后显现出纤维组织。纯铁较软,具有较好的抗腐蚀性,韧性和延展性较高,硬度和强度较低。

生锈。生锈的实质是由于钢铁表面与大气中的氧气、水分及其酸、碱、盐等物质发生化学作用或电化学作用而引起的变色或腐蚀,也称为锈蚀。一般所谓生锈是指

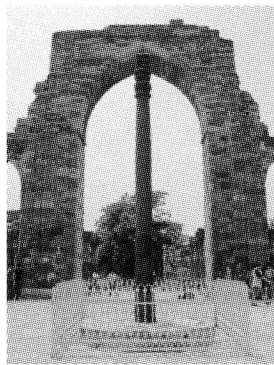


图 1-3-1

物质表面改变了原有成分,如铁锈或碱式碳酸铜等。不过若将生锈定义为金属氧化的话,大部分金属都会生锈,而且部分金属氧化后会生成致密氧化膜(如氧化铝),反过来可保护内层金属。

(2) 金属生锈原因分析

金属的生锈有两类:一类是化学腐蚀,另一类是电化学腐蚀。

化学腐蚀过程是金属与腐蚀介质(空气中的氧)直接作用但不产生电流,例如钢铁,即使在干燥空气中,也会与氧发生作用,生成一层肉眼可见的极薄氧化膜,表面会发蓝发黑,但因氧化膜完整而紧密,氧就不易再与钢铁发生反应,故生锈的速度便缓慢下来。

电化学腐蚀过程是指金属浸在电解质溶液中或放在潮湿空气中,其表面有电流产生,加快了腐蚀。这种现象被称为电化学腐蚀。

从腐蚀速度上来看,电化学腐蚀要比化学腐蚀快得多。从铁被腐蚀的程度来看,电化学腐蚀也远远大于化学腐蚀。

电化学腐蚀主要是以下两种腐蚀的结合。

①析氢腐蚀:在较强酸性介质中,由于 H^+ 浓度大,铁以析氢腐蚀为主。

负极反应(Fe): $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, 正极反应(C): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 。

水膜中 H^+ 在阴极得电子后放出 H_2 , H_2O 不断电离, OH^- 浓度升高并向整个水膜扩散,使 Fe^{2+} 与 OH^- 相互结合形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 还可继续氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可脱水形成 $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$,即铁锈的主要成分。

②吸氧腐蚀:在弱酸性或中性介质中,发生的腐蚀是吸氧腐蚀。

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

正极反应(C): $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ 。

水溶液中通常溶有 O_2 ,它比 H^+ 更容易得到电子。正极上产生的 OH^- 及负极产生的 Fe^{2+} 向溶液中扩散,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,进一步氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,并转化为铁锈。这种腐蚀称为吸氧腐蚀。两种电化学腐蚀中,吸氧腐蚀比析氢腐蚀要普遍和严重得多。

另外,金属电化学腐蚀的影响因素很多。首先是金属的性质,即金属越活泼,标准电极电势越低,就越易腐蚀。有些金属,如 Al、Cr 等,虽然电极电势很低,但会生成一层紧密覆盖在金属表面上的氧化物薄膜,阻止了腐蚀继续进行。但如果氧化膜被破坏,则腐蚀仍会发生。其次,金属所含的杂质如果比金属活泼,则会形成以金属为阴极的微电池,便不易被腐蚀。如果金属比杂质活泼,则金属成为微电池的正极而加速腐蚀。

(3) 纯铁不容易生锈的原因分析

①由于常见的雨水中溶解 CO_2 后,形成的碳酸酸性很弱,纯净的铁难以置换出碳酸中的氢,只有在发生原电池反应的情况下才可能生锈。没有碳或其他不如铁活

泼的物质作正极,反应就不能进行了,所以,纯铁不容易生锈。而生铁因含有碳等杂质,常常发生电化学腐蚀,在表面迅速生成松散的氧化铁层,也就是常说的铁锈。由于铁锈不能将金属与介质隔离,外界的氧原子或氢离子会不断向内扩散而使生铁继续生锈、腐蚀,以致完全被破坏。

②一般情况下,纯铁在空气中刚开始呈银白色,比较软,而后会和空气中的氧气反应,表面会生成一层灰白的、致密的氧化膜(成分是 Fe_2O_3),这层氧化膜(钝化膜)将整个金属表面遮盖起来,起到保护作用,而且氧化膜(钝化膜)各处是均匀的,并与金属本体结合很牢固,水汽和氧气无法接触铁,从而阻止内部铁被继续氧化。

4. 制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 过程中出现的绿色物质是什么?

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是白色胶状沉淀,但是在制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 过程中会出现浅绿色或灰绿色或墨绿色物质,这些物质究竟是什么?

《中学教师化学手册》指出:“ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 为苍绿色六方晶体或白色无定型。”

《普通无机化学》指出:“该绿色物质是组成为 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, 或 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合型氢氧化物或混合型氧化物。”

北师大版《无机化学》指出:“ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 易被空气中的氧气氧化,往往得不到白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 而是变成绿色,最后成为棕红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 其过程为: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ ”。

由白色到棕红色中间不存在绿色的过渡色,那么从白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 到棕红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为什么会出现绿色的中间物质呢? 绿色物质是不是一定与 Fe^{3+} 有关? 在制备氢氧化亚铁过程中出现的绿色物质究竟是什么?

(1) 实验过程

实验 1 把白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶状沉淀放置在表面皿上,观察 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被氧化的过程: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀周围逐渐出现少量棕红色斑点,而后表面出现较多棕红色,最后全部变成棕褐色。用玻璃棒轻轻拨开表层的棕褐色物质,里层仍为白色,整个过程中没有绿色物质出现。

实验 2 将 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀沿管壁倒入另一支试管中(使沉淀附在管壁上),向试管中缓慢通入空气,可以观察到试管壁逐渐变红,最后整个管壁变成棕褐色。同样,整个过程中也没有绿色物质出现。

实验 3 在 2 支试管中都加入 FeSO_4 饱和溶液,向其中一支试管滴加少量 FeCl_3 溶液,然后均加热至沸腾,再向 2 支试管中加入等量 10% 的 NaOH 溶液,可以观察到 2 支试管中生成的白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀无明显差异,且都没有明显的绿色物质生成。

实验 4 在 2 支试管里分别加入 2 mL 水和 1 mL FeSO_4 饱和溶液,将一支试管加热至沸腾,再分别向 2 支试管里加入 2 mL 等量 10% 的 NaOH 溶液,未加热的那支试管中生成的白色沉淀迅速变为浅绿色,而另一支煮沸的试管中生成了较纯的白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀。

实验 5 将实验 4 中生成的浅绿色沉淀微热(注意:不可让溶液沸腾),可以观察到浅绿色沉淀明显地逐渐变白。

实验 6 在 6 支试管里都加入 5 mL 水,分别加入 1 滴、2 滴、4 滴、8 滴、16 滴、32 滴 FeSO_4 饱和溶液以配成不同浓度的 FeSO_4 溶液,然后再分别滴加相同浓度和体积(1~2 滴)的 NaOH 浓溶液,可以观察到 6 支试管内沉淀的颜色从墨绿色依次变白。即 FeSO_4 溶液浓度越大,沉淀颜色越白。

实验 7 在 6 支试管里都加入 5 mL 水,分别加入 1 滴、2 滴、4 滴、8 滴、16 滴、32 滴 NaOH 溶液以配成不同浓度的 NaOH 溶液,然后再分别滴加相同体积(1~2 滴)的 FeSO_4 饱和溶液,现象同实验 6。即 NaOH 溶液浓度越大,沉淀颜色越白。

实验 8 在前面实验所得的绿色物质中加入过量的 NaOH 饱和溶液,或加入少量固体 NaOH ,可观察到绿色沉淀逐渐变白。

实验 9 将前面实验所得的白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀静置数天后,沉淀表面被氧化为棕褐色,但下层仍是白色沉淀(无绿色物质生成)。

(2) 实验结论和解释

制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 时生成的绿色沉淀是氢氧化亚铁水合物,而不是它部分氧化的产物。温度、浓度、溶液的碱性均可改变氢氧化亚铁的水合程度。

①将白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀露置在空气中(甚至通入 O_2),颜色由白色变为棕红色的过程中,一直没有绿色物质出现(如实验 1 和实验 2),说明这绿色物质并不是氢氧化亚铁转化为氢氧化铁的必然的中间产物,也就是说该绿色物质不是氢氧化亚铁的部分氧化产物。

②实验 3 用混有 Fe^{3+} 的 FeSO_4 溶液制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,仍没有绿色出现,进一步说明该绿色物质与 Fe^{3+} 并没有直接联系。

③铁是位于元素周期表第Ⅷ族元素,具有未填满的 d 轨道,同 Co 一样,容易结合水分子,形成水合物。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 等物质一样,也容易结合水分子,形成水合氢氧化亚铁。及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不同的是,无水 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和水合 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 都显棕红色,而 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与其水合物则显示出不同的颜色,就像无水 CuSO_4 为白色而 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为蓝色,无水 FeSO_4 为白色而 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为绿色,无水 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为白色而 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为棕红色一样,无水 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 为白色,水合 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 为浅绿色。

④实验 4 说明,在较高的温度下,氢氧化亚铁不容易结合水分子形成氢氧化亚铁水合物。实验 5 说明,升高温度还可以使已经水合的氢氧化亚铁失去水分子生成无水的白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,也就是说水合氢氧化亚铁与其他许多结晶水合物一样,水分子结合得并不牢固,当温度升高时,绿色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的水分子极易脱落成为无水的白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀。(注:不可使温度过高,因为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 极易分解,当温度较高时,即使是溶液中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 也会分解产生黑色的 FeO ,影响 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的颜色)

⑤实验6、实验7说明,如果用较稀的 FeSO_4 溶液或较稀的 NaOH 溶液制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,溶液越稀,生成的氢氧化亚铁的量越少,水合的趋势越大,生成氢氧化亚铁的颜色(绿色)就越深。虽然 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 既可以在碱性溶液中制备,也可以在弱酸性溶液中制备,但是在酸性溶液中,由于氢氧化亚铁生成的量减少,水合的趋势增大,制得的氢氧化亚铁沉淀的色泽(绿色)便较深。如果在水合氢氧化亚铁的绿色沉淀中加入 NaOH 饱和溶液或固体 NaOH ,由于溶液碱性增强(OH^- 浓度大),温度升高(反应放热),沉淀的绿色就会变浅。

(3) 制备白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的教学建议

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色的标准:是雪白、灰白还是普通的白?

要想制得像 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 BaSO_4 、 AgCl 等物质那样白的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀,实际上是不可能的,因为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的制备总是在水溶液中进行,要想得到完全不水合的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是不可能的。因此,只要制得的氢氧化亚铁沉淀是普通的白而不是灰白,甚至稍显浅绿色也是正常的。

依据原理,只要创造条件消除或减少氢氧化亚铁的水合,如加热、增大 Fe^{2+} 或 OH^- 浓度等,就能得到较理想的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀。

下面介绍2种制备白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的方法。

方法一:先将饱和 FeSO_4 溶液加水稀释1~3倍(目的是减小 FeSO_4 溶液的密度,避免生成的固体浮在溶液表面),加热煮沸,然后加入过量的 NaOH 浓溶液,即可得到 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀。

方法二:将吸有饱和 FeSO_4 溶液的滴管直接插入热的 NaOH 浓溶液底部,缓慢挤压。由于 NaOH 溶液密度大,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀悬在溶液中,实验效果非常好。

以上2种方法制得的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 白色沉淀均可在溶液中保存较长时间。

5. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 水溶液显酸性还是显碱性?

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色胶状沉淀既能溶于足量 NaOH 溶液,也能溶于足量 HCl 溶液,这是由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 既有酸式电离,也有碱式电离:



酸式电离

碱式电离

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 的两性电离解释了它既溶于强酸又溶于强碱的性质。

那么, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 水溶液到底是显酸性还是显碱性?

(1) 实验验证

实验设计:制备 $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ 过滤 $\rightarrow$ 洗净 $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ 制成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 饱和溶液 $\rightarrow$ 测 pH。

实验方法一:

①在大试管中加入适量 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,滴加氨水,生成白色胶状沉淀。