备课札记

铝及其化合物的性质总结

江苏省石庄高级中学　226531　刘万青

1. 铝单质及其氧化物和氢氧化物都既溶于酸生成铝盐，又溶于碱生成铝酸盐，反应如下：

(1) 与酸反应：

$2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow$

$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$

$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$

(2) 与碱反应：

$2Al + 2OH^- + 6H_2O = 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$

$Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O = 2[Al(OH)_4]^-$

$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$

2. 铝是活泼的金属，其电极电势为负值［即 $\varphi^{\ominus}(Al^{3+}/Al) = -1.62\ V$］，相对来说其氧化型的氧化性很弱。

3. 铝是亲氧元素，易与氧结合。在空气中或在冷的浓硫酸或冷的浓硝酸中其表面生成致密的氧化物薄膜，发生钝化现象。

铝的亲氧化性还可以从氧化铝的非常高的生成焓看出来：

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3$$

$\Delta_f H^{\ominus} = -1676\ kJ \cdot mol^{-1}$

4. 铝是缺电子原子，其卤化物除 AlF_3 外，都具有双聚分子结构，如 Al_2Cl_6 的结构如图 1 所示：

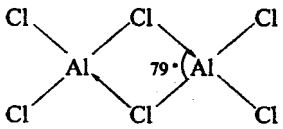

图 1

在此结构中 Al 是四配位的，铝原子采用 sp^3 杂化成键，且大致成四面体形，其中两个四面体(共用一条边)通过氯桥链相连，形成两个“多中心氯桥键”(它与乙硼烷的桥式结构形式上相似，但本质不同。)所以 $AlCl_3$ 是共价型的二聚分子。

5. 由于 Al^{3+} 的离子势很大(Al^{3+} 的电荷高，半径小)，有很强的极化作用，因此铝的卤化物除 AlF_3 外都属共价化合物。在这些卤化物中，由于卤离子(X^-)半径依次增大，变形性依次增大，所以这些卤化物中离子的相互极化作用增强，共价性依次增强，即 $AlCl_3 < AlBr_3 < AlI_3$。

6. 铝的卤化物在水溶液中的行为很反常，表现在 AlF_3 虽属离子晶体，但不溶于水，这是因为在 AlF_3 晶体中，Al^{3+} 电荷高，半径小，而 F^- 体积又非常小而导致晶格能异常大的缘故。而铝的其余卤化物(如 $AlCl_3$、$AlBr_3$、AlI_3)都易溶于水，即离解成水合铝离子：

$AlCl_3 + 6H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$　(1)

$AlBr_3 + 6H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Br^-$　(2)

$AlI_3 + 6H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3I^-$　(3)

在此过程中，尽管破坏 Al－Cl(Al－Br、Al－I)共价键要消耗能量，但 $Al^{3+}(g)$ 形成水合离子 $Al^{3+}(aq)$ 要放出大量热，进而补偿因断键时所消耗的能量而有余，以至整个过程还放热。

$$Al^{3+}(g) \xrightarrow{+H_2O} Al^{3+}(aq)$$

$\Delta_h H^{\ominus} = -4690\ kJ \cdot mol^{-1}$

上述生成的这种水合离子还能水解，这时，$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 成为给出质子的配阳离子酸，H_2O 就是接受质子的碱：

$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$

$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_2(H_2O)_4]^+ + H_3O^+$

水解后溶液显酸性。

7. 由于铝的缺电子性质，除其氟化物外，其无水的三卤化物像三卤化硼一样，是典型的路易斯酸(接受电子对)，可与胺类、醚类化合物构成配合物，如：

$AlCl_3 + (CH_3)_3N = [(CH_3)_3N \rightarrow AlCl_3]$

$AlCl_3 + R_2O = [R_2O \rightarrow AlCl_3]$

8. 所有的铝盐都易水解。 ▶

对中学化学一些经典试题答案的再探究

江苏省高邮中学 225600 陈小梅

例1 1.00 mol·L^{-1}的Na_2S溶液中各种微粒的物质的量浓度关系错误的是(　　)。

A. $c(Na^+)>c(HS^-)>c(S^{2-})>c(H^+)$

B. $c(Na^+)>c(S^{2-})>c(HS^-)>c(H^+)$

C. $c(OH^-)=c(H^+)+c(HS^-)+2c(H_2S)$

D. $c(Na^+)=c(S^{2-})+c(HS^-)+c(H_2S)$

传统答案: A、D。

传统分析思路 因为盐的水解是部分水解,所以溶液中存在大量的S^{2-},应该具备$c(S^{2-})>c(HS^-)$,$c(S^{2-})>c(OH^-)$的结论,所以A选项错误,另外,根据质子守恒,可得$c(OH^-)=c(H^+)+c(HS^-)+2c(H_2S)$,根据物料守恒可得$c(Na^+)=2c(S^{2-})+2c(HS^-)+2c(H_2S)$,所以D选项错误。

错误探究 比较电解质溶液中各种微粒浓度的大小问题一直是中学生学习化学的难点之一,它涉及知识点较多且零碎,如不仅要考虑电离知识,还要考虑水解等反应的影响,在比较各种微粒浓度的等式关系时,一般要从电荷守恒、物料守恒、质子守恒等角度分析,而该试题所得出的传统错误答案,其原因在于忽视了有些盐的水解程度较大,在解答该类试题时又易犯想当然性的错误。

定量探究 Na_2S的一级水解常数比二级水解常数大得多,达到水解平衡时,主要以第一步水解反应为主,则此时我们可以得出1.00 mol·L^{-1}的Na_2S溶液中存在如下关系:

$$S^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HS^-+OH^-$$

$$K_h=\frac{K_w}{K_{a_2}}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.20\times10^{-15}}=8.33$$,K_{a_2}为HS^-的电离常数,设达到水解平衡时,$x=c(OH^-)=c(HS^-)$,所以有:$\frac{x^2}{1.00-x}=8.33$,解答,得出$x=0.902$ mol·L^{-1},根据计算结果,显然可以得出如下结论:$c(OH^-)>c(S^{2-})$,$c(HS^-)>c(S^{2-})$,这显然与想当然的结论截然不同!

正确答案: B、D。

例2 不能用来鉴别Na_2CO_3和$NaHCO_3$两种白色固体的试验操作是(　　)。

A. 分别加热这两种固体物质,并将生成的气体通入澄清石灰水中

B. 分别在两种物质的溶液中加入$CaCl_2$溶液

C. 分别在这两种固体中加入同浓度的稀盐酸

D. 分别在这两种物质的溶液中,加入少量澄清石灰水

传统答案: D

传统分析思路 A选项中,Na_2CO_3加热不分解,而$NaHCO_3$加热易分解出CO_2,所以选项A可以鉴别;B选项中,Na_2CO_3和$CaCl_2$反应有$CaCO_3$白色沉淀,但$NaHCO_3$溶液中CO_3^{2-}浓度极小,不和$CaCl_2$反应,没有沉淀,所以也可以鉴别;C选项中,分别在这两种固体中,加入同浓度的稀盐酸,$NaHCO_3$反应的速度比Na_2CO_3更快,所以可以鉴别;D选项中,两者与澄清石灰水反应都会有白色沉淀,所以不能鉴别。

► 9. 可发生铝热反应。如:

$$2Al+Fe_2O_3\xlongequal{高温}Al_2O_3+2Fe$$

10. 基于Si^{4+}与Al^{3+}半径相近[$r(Si^{4+})=42$ pm,$r(Al^{3+})=51$ pm],硅酸盐中的Si^{4+}易被Al^{3+}部分取代,形成铝硅盐,如钠长石($Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot nH_2O$)。

11. Al_4C_3与水反应生成甲烷:

$$Al_4C_3+12H_2O=\!=\!=4Al(OH)_3+3CH_4\uparrow$$

12. 氢化铝锂($LiAlH_4$)和氢化硼锂($LiBH_4$),也是重要的还原剂,因为内含AlH_4^-,具有强还原性。

13. 高温下单质铝能和许多非金属反应。如能分别和O_2、S、N_2、F_2等反应,生成相应的氧化物、硫化物、氮化物、氟化物。

(收稿日期:2015-02-08)