

抓特性 重理解 强应用

——非金属及其化合物的复习策略

黑龙江省大庆市第五十六中学 163813 卢国锋

《必修1》第四章选择了典型非金属元素氯,自然界广泛存在的硅以及对生产生活与环境保护有广泛影响的氮和硫。一方面,这些内容是学习元素化合物必要的基础,另一方面实现与物质分类、氧化还原反应和离子反应,酸、碱、盐的电离等概念原理知识的整合。本章的学习要咬准特性这一着力点,强化理解这一支撑点,追求应用的最高点。

一、硅及其化合物

1. Si 存在特性

自然界中没有游离态的硅。一般推测元素的存在状态,是结构决定性质,性质决定存在,从 Si

结构 $\begin{array}{c} \text{(+14)} \\ \text{2 8 4} \end{array}$ 看,其原子既不容易失去电子也

不容易得到电子, Si 化学性质不活泼,似乎有游离态的 Si 存在,此特性从 Si 是亲氧元素去理解,它总是与氧相互化合的,主要以二氧化硅和硅酸盐形式存在。

Si 在元素周期表中处于金属与非金属的过渡位置,是良好的半导体材料,利用其半导体的性质制芯片和太阳能电池。

硅的氧化物制取单质硅的反应:粗硅的制取

$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 2\text{CO} \uparrow$,若改变反应物的比例可能发生 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{SiC} + 2\text{CO} \uparrow$ 的反应, SiC 俗称金刚砂,从氧化还原反应的角度分析两个反应,前者氧化剂是 SiO_2 还原剂是 C,后者氧化剂还原剂都是 C,物质的量之比是 1:2。粗硅制纯硅的反应 $\text{Si(粗)} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{SiCl}_4, \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si(纯)} + 4\text{HCl}$ 。

2. Si 的亲氟特性

SiO_2 为酸性氧化物,酸性氧化物一般不与非氧化的酸反应,而 SiO_2 却能与 HF 反应: $\text{SiO}_2 +$

$4\text{HF} \xrightarrow{\quad} \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 与其他酸均不反应, SiF_4 也不是盐, SiO_2 不符合两性氧化的定义。此特性从 Si 是亲氟元素去理解,硅也能与氢氟酸反应: $\text{Si} + 4\text{HF} \xrightarrow{\quad} \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2 \uparrow$,氢氟酸能刻蚀玻璃,保存氢氟酸要用塑料瓶。

3. Si 的亲碱特性

非金属单质与强碱溶液反应一般不生成氢气,而硅可与强碱反应: $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$,这里的水是氧化剂, NaOH 只做反应物,其他非金属均无此性质, Si 和 Al 与碱反应都可以做生氢剂。

4. SiO_2 的共性与特性

SiO_2 属于酸性氧化物, $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\quad} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,实验室保存碱性溶液的试剂瓶用橡胶塞而不用玻璃塞,因为玻璃中含有二氧化硅,与碱反应后生成的硅酸钠是一种矿物胶,可以将瓶口与玻璃塞粘在一起,试剂瓶内壁是光滑度很好的玻璃,与碱液接触即使加热也极难反应,较长时间加热盛 NaOH 溶液的试管无任何现象。NaOH 固体和 SiO_2 混合加热,反应很容易进行,实验室要熔化 NaOH 固体,不能用石英坩埚和陶瓷坩埚而用铁坩埚。

酸性氧化物一般都与水反应生成相应的酸,而 SiO_2 与水不反应,用可溶性硅酸盐跟酸作用来制备硅酸: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \xrightarrow{\quad} \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$ 。

SiO_2 对光的全反射特性做光纤传输信号。

5. H_2SiO_3 的特性

常见含氧酸中只有硅酸难溶于水,且酸性极弱,它不能使指示剂变色。 H_2SiO_3 酸性弱于碳酸,硅酸钠在空气中久置变质, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$,该反应符合较强酸制取较弱酸的一般规律,而反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$

$\xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ 也能进行, 是因为反应有 CO_2 气体生成, 同理 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$, 利用上述两个反应生产玻璃。

H_2SiO_3 加热发生分解反应 $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, 硅酸凝胶经干燥脱水得到硅胶, 硅胶是酸性干燥剂, 可作食品药品的干燥剂, 不能干燥碱性的氨。

硅酸胶体的制备实验, 需要用稀盐酸滴加到滴有酚酞的硅酸钠溶液中, 边滴边振荡至溶液红色变浅或消失, 反应方程式为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3(\text{胶体}) + 2\text{NaCl}$ 。

6. 硅酸盐的特性

硅酸盐结构比较复杂, 采用二氧化硅和金属氧化物的组合表示, 遵循有序和整数书写规则, 即按活泼性依次减弱的顺序写出氧化物, 水在最后; 除氧元素外, 其他元素按配置前后原子个数守恒原则配置化学计量数; 注意氧化物之间以“·”隔开; 化学计量数配置出现分数应化为整数。

硅酸钠的水溶液俗称水玻璃, 和玻璃的化学成分并不相同, 是制备木材的防火剂原料。

普通玻璃用氧化物表示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, 玻璃是混合物, 钢化玻璃与普通玻璃成分相同, 水晶玻璃与玻璃成分不同。

例 1 硅单质及其化合物应用范围很广。请回答下列问题:

(1) 制备硅半导体材料必须先得到高纯硅。三氯甲硅烷(SiHCl_3) 还原法是当前制备高纯硅的主要方法, 生产过程示意图如图 1:



图 1

①写出由纯 SiHCl_3 制备高纯硅的化学反应方程式_____。

②整个制备过程必须严格控制无水无氧。 SiHCl_3 遇水剧烈反应生成 H_2SiO_3 、 HCl 和另一种物质, 写出配平的化学反应方程式_____; H_2 还原 SiHCl_3 过程中若混 O_2 , 可能引起的后果是_____。

③下列有关硅材料的说法正确的是_____(填字母)。

A. 碳化硅化学性质稳定, 可用于生产耐高温水泥

B. 氮化硅硬度大、熔点高, 可用于制作高温陶瓷和轴承

C. 高纯度的二氧化硅可用于制造高性能通讯材料—光导纤维

D. 普通玻璃是有纯碱、石灰石和石英砂的, 其熔点很高

E. 盐酸可以与硅反应, 故采用盐酸为抛光液抛光单晶硅

(2) 胃舒平主要成分是氢氧化铝, 同时含有三硅酸镁($\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等化合物。

请把三硅酸镁($\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 改写成氧化物的形式____, 已知三硅酸镁与胃酸(主要成分为 HCl) 作用后各物质均为只含有两种元素的化合物, 写出它与胃酸反应的化学方程式____, 与“胃得乐”(主要成分为 MgCO_3) 相比, 它的优点是_____。

(3) 碳还原制 SiC , 其粗产品中杂质为 Si 和 SiO_2 。先将 20.0 g SiC 粗产品加入到过量的 NaOH 溶液中充分反应, 收集到 0.1 mol H_2 , 过滤得 SiC 固体 11.4 g, 滤液稀释到 1 L, 生成 H_2 的离子方程式为____, 硅酸盐的物质的量浓度为_____。

解析 (1) ①在 1357K 温度下, 氢气还原 SiHCl_3 得到 Si 和 HCl , $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 3\text{HCl}$; ② SiHCl_3 中 H 为 -1 价与 H_2O 中 +1 价的 H , 发生价态归中的氧化还原反应生成 H_2 , $\text{SiHCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow + 3\text{HCl}$; SiHCl_3 和 H_2 都能在氧气中燃烧, 所以混有氧气容易导致爆炸和 SiHCl_3 氧化。③ SiC 高温能燃烧不能生产耐高温水泥, 普通玻璃是混合物没有固定熔点, 只有软化温度范围, Si 不与 HCl 反应只能与唯一一种酸 HF 反应, 答案 B、C。

(2) 根据硅酸盐中元素化合价和原子个数, 得到氧化物的形式 $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 通过氧化物的形式可知 MgO 与 HCl 反应, 化学方程式为 $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + 3\text{SiO}_2 + (n+2)\text{H}_2\text{O}$; 通过化学反应分析对比 $\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 得出结论, 三硅酸镁不产生能刺激胃壁的二氧化碳气体, 生成的胶状二氧化硅覆盖在溃疡表面, 起保护和收敛作用。

(3) SiC、Si、SiO₂ 三种成分中只有 Si 与 NaOH 反应放出 H₂, 离子方程式为 $\text{Si} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2 \uparrow$; Na₂SiO₃ 来自 Si 和 SiO₂, Si ~ 2H₂ ↑ 得 Si 为 0.05 mol, SiO₂ 物质的量为 (20.0 g - 0.05 mol × 28 g/mol - 11.4 g) / 60 g · mol⁻¹ = 0.12 mol, $c(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 0.17 \text{ mol/L} = 0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

二、氯及其化合物

1. Cl₂ 强氧化性

表现在与变价铁反应生成最高价, $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{FeCl}_3$, 与金属活泼性顺序表中氢后金属铜反应 $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{CuCl}_2$ 。H₂ 可以在 Cl₂ 燃烧, 说明燃烧不一定有 O₂ 参加, 特征现象是火焰呈苍白色。利用 $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$, 碘单质遇淀粉变蓝的特性, 可以制成 KI - 淀粉试纸用于氯气的检验。

制取氯气的化学方程式 $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \xrightarrow{\Delta}$

$\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 可推知做氧化剂 MnO₂ 氧化性强于氧化产物 Cl₂; 从化学计量数角度推知 1 mol MnO₂ 与 4 mol HCl 反应, 1 mol MnO₂ 氧化 2 mol HCl; 从反应条件推知浓盐酸与加热两个条件缺一不可, 1 mol MnO₂ 与含 4 mol HCl 的浓盐酸反应, 盐酸会有剩余, 其根源在于随着反应的进行, 溶质 HCl 消耗挥发及水的生成, 浓盐酸变为稀盐酸, 反应停止。

2. 氯水的多重特性

氯水成分的多样性决定了性质的多重性。液氯是氯气低温加压由气态转为液态, 是纯净物。氯水是氯气一部分溶解于水一部分与水反应得到的水溶液, 是混合物。

相应化学方程式: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$;
离子方程式: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$ 。新制的氯水中含有三种分子: Cl₂、HClO、H₂O; 三种离子: H⁺、Cl⁻、ClO⁻。性质见表 1。

表 1

实验现象	起作用的微粒	解释与应用
氯水呈黄绿色	Cl ₂	1 体积水溶解 2 体积 Cl ₂ , 自来水味道来源
Fe ²⁺ 检验, 加入 KSCN 溶液无现象, 再滴加氯水溶液变红	Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$; 除去 FeCl ₃ 中 FeCl ₂ 杂质, 可以滴加氯水, 不能用自来水配制 FeCl ₂ 溶液
氯水滴到淀粉碘化钾试纸, 先变蓝后褪色	Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$ 碘遇淀粉变蓝, $5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 = 10\text{HCl} + 2\text{HIO}_3$ 后褪色
氯水滴到有色布条上, 有色布条褪色	HClO	漂白性来源于 HClO 强氧化性, 强氧化性使其具有杀菌消毒的作用
加入 CaCO ₃ 、KHCO ₃ , 溶液有气泡产生	H ⁺	$2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
滴入紫色石蕊, 溶液先变红后褪色	H ⁺ HClO	H ⁺ 使溶液先变红, HClO 使溶液后褪色; 不能用 pH 试纸测定溶液的 pH
加入 Mg 粉, 溶液有气泡产生并褪色	H ⁺ Cl ₂	$\text{Mg} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$
加 AgNO ₃ 溶液, 有白色沉淀产生	Cl ⁻	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$, 不能用自来水配制 AgNO ₃ 溶液
加入 NaOH 溶液, 氯水褪色	H ⁺ HClO	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$ $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO} + \text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ 三个反应叠加得总反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, 该反应用于氯气的尾气吸收和制取漂液。氯气与碱溶液的反应是基于氯气与水反应生成的酸, 同理得到 Cl ₂ 通入冷的消石灰制漂粉精的化学方程式 $2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
久置氯水酸性增强	HClO	HClO 不稳定分解生成 HCl, $2\text{HClO} \xrightarrow{\text{光照}} 2\text{HCl} + \text{O}_2 \uparrow$

3. NaClO 的强氧化性

“84”消毒液有效成分是次氯酸钠,“84”消毒液不能与洁厕灵(成分盐酸)混合使用,NaClO 氧化 HCl 生成 Cl_2 , $\text{NaClO} + 2\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

例 2 NaCN 超标的电镀废水可用两段氧化法处理:①NaCN 与 NaClO 反应,生成 NaOCN 和 NaCl;②NaOCN 与 NaClO 反应,生成 Na_2CO_3 、 CO_2 、NaCl 和 N_2 。已知 HCN 有剧毒;HCN、HOCN 中 N 元素的化合价相同。完成下列填空:

(1) $(\text{CN})_2$ 与 Cl_2 的化学性质相似。 $(\text{CN})_2$ 与 NaOH 溶液反应生成____、____和 H_2O 。

(2) 处理 100m^3 含 NaCN 10.3 mg/L 的废水,实际至少需 NaClO ____ g(实际用量应为理论值的 4 倍),才能使 NaCN 含量低于 0.5 mg/L ,达到排放标准。

(3) “有效氯含量”可用来衡量含氯消毒剂的消毒能力,其定义是:每克含氯消毒剂的氧化能力相当于多少克 Cl_2 的氧化能力。 NaClO_2 的有效氯含量为____。(计算结果保留两位小数)

解析 (1) 类比 Cl_2 与碱的反应生成 NaClO、NaCl、 H_2O ,Cl 用 CN 替代得 NaCNO、NaCN,结合题目中 NaOCN 书写调整 NaCNO,答案为 NaOCN 和 NaCN。

(2) NaCN 被氧化的两个阶段氧化剂均为 NaClO,参加反应的 NaCN 物质的量 $100 \times 10^3\text{ L} \times (10.3\text{ mg/L} - 0.5\text{ mg/L}) \times 10^{-3}\text{ g/mg} \div 49\text{ g/mol} = 20\text{ mol}$,反应中 C 由 +2 价升高到 +4 价,N 元素化合价从 -3 价升高到 0 价,1 mol NaCN 失去 5 mol 电子,20 mol NaCN 失去 100 mol 电子,1 mol 次氯酸钠得到 2 mol 电子,实际至少需 NaClO 的质量为 $100\text{ mol} \div 2 \times 74.5\text{ g/mol} \times 4 = 14900\text{ g}$ 。

(3) 1 mol NaClO_2 还原为 Cl^- 时得到 4 mol 电子,1 mol Cl_2 还原为 Cl^- 时得到 2 mol 电子,1 mol NaClO_2 得电子数和 2 mol Cl_2 相等,即 90.5 g NaClO_2 相当于 142 g Cl_2 ,“有效氯含量” = $142/90.5 = 1.57$ 。

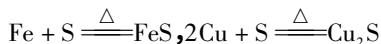
三、硫及其化合物

1. 硫的溶解特性

不溶于水微溶于酒精易溶 CS_2 ,用 CS_2 洗涤残留硫黄的试管。

2. 硫弱氧化性

硫有弱氧化性,与变价金属反应生成低价化合物。



常温下可与汞反应: $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$,温度计水银球破裂时用硫粉覆盖防止汞中毒。

3. SO_2 三大性质

① SO_2 具有酸性氧化物的通性,生石灰为脱硫剂与废气中 SO_2 反应而将硫固定 $\text{SO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\Delta} \text{CaSO}_3$;向石灰水通入 SO_2 气体时, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 有白色沉淀生成, SO_2 过量时沉淀又溶解 $\text{CaSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$,现象与 CO_2 通入澄清石灰水一样不能用于 CO_2 和 SO_2 的鉴别。 SO_2 通入到 CaCl_2 、 BaCl_2 溶液中没用现象,就是说两者不反应,原因是 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$,亚硫酸酸性弱于盐酸,不符合强酸制弱酸的规律。② SO_2 中硫元素为 +4 价既有氧化性又有还原性,弱氧化性如 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$;还原性 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{SO}_3$ 、 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ 、能使 $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ 溶液褪色(不是漂白性): $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$,利用还原性可鉴别 SO_2 和 CO_2 。 CO_2 通入漂白粉溶液中发生反应: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HClO}$, SO_2 通入漂白粉溶液中: $2\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。③漂白性,跟某些有色物质化合生成不稳定的无色物质,漂白原理与 HClO 、 O_3 、 H_2O_2 、 Na_2O_2 的强氧化性不同,利用此性质鉴别 SO_2 和 CO_2 。 SO_2 漂白物质具有局限性, SO_2 只能使紫色石蕊溶液变红而不褪色; SO_2 漂白品红溶液具有不稳定性,加热,品红溶液恢复红色;氯气漂白品红溶液后没有这种变化。

4. SO_3 状态特性

常温下三氧化硫为固态,标准状况下不能使用 22.4 L/mol 进行体积与物质的量的转化计算。

5. 浓硫酸三大特性

定性修饰词“浓”转化为等量数据就是 98% 或 18.4 mol/L ,与稀硫酸性质不同的原因是微粒的存在形式不同,稀硫酸中的微粒是 H^+ 和 SO_4^{2-} ,

浓硫酸中的主要微粒是 H_2SO_4 分子。①吸水性, 具有吸收现成的水如气体中、液体中的水分子, 浓硫酸干燥酸性和中性非还原性的气体, 不能干燥碱性的氨和还原性的 H_2S , H_2 只有在高温下才体现强的还原性, 常温稳定。 SO_2 有还原性但与浓 H_2SO_4 不反应可以干燥 SO_2 。②脱水性, 按水的组成比脱去有机物中的氢、氧元素, 并非脱去现成的水分子。稀硫酸滴到棉麻衣服时, 随着水分的蒸发硫酸浓度增大而被腐蚀。③强氧化性, 体现在与金属活动性顺序中氢后金属 Cu 的反应

$2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{Cu} \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 浓硫酸是一种强氧化性酸, 它的氧化作用是由 H_2SO_4 分子中 +6 价的硫元素引起的, 不生成氢气。该反应无法写成离子方程式, 因为反应不是溶液中进行的, 没有离子参加。从化学计量数角度推知 1 mol Cu 与 2 mol H_2SO_4 反应, 1 mol H_2SO_4 氧化 1 mol Cu ; 从反应过程推知 1 mol Cu 与含 2 mol 浓硫酸加热反应, 随着溶质 H_2SO_4 消耗和水的生成, 浓硫酸变为稀硫酸时反应停止。在蔗糖中滴入浓 H_2SO_4 , 除发生上述脱水反应, 蔗糖逐渐变黑, 体积膨胀, 形成疏松多孔的海绵状的炭, 还发生氧化反应 $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{C} \xrightarrow{\Delta} 2\text{SO}_2 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 体现了浓 H_2SO_4 的脱水性和氧化性。常温下, 浓硫酸可使铁、铝等金属钝化, 也是浓 H_2SO_4 的强氧化性作用的结果, 钝化过程是化学变化, 实质是在铁、铝的表面形成了致密的氧化膜, 从而阻止内部的金属继续跟浓 H_2SO_4 作用。

6. SO_4^{2-} 检验

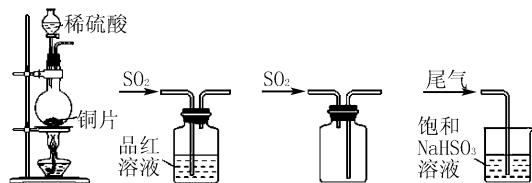
中学主要考虑 Ag^+ 和 SO_3^{2-} 干扰, 试剂用盐酸和 BaCl_2 溶液, 操作顺序是先加盐酸若无现象再加入 BaCl_2 溶液有白色沉淀生成, 可以确定溶液含 SO_4^{2-} 。

7. 酸雨的形成

pH 小于 5.6 的雨水, 正常雨水溶解 CO_2 , pH 小于 7。形成酸雨途径一, $\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{SO}_2$, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{SO}_3$, $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$; 途径二, $\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{SO}_2$, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$, $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。治理方法除加生石灰固硫外, 可以用氨水或亚硫酸钠溶液吸收, $\text{SO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$= (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_3$, 再用硫酸与溶液反应放出高浓度 SO_2 可用于催化氧化制 H_2SO_4 。

例 3 下列制取 SO_2 、验证其漂白性、收集并进行尾气处理的装置和原理能达到实验目的的是()。



A. 制取 SO_2 B. 验证漂白性 C. 收集 SO_2 D. 尾气处理

解析 稀硫酸中 H^+ 氧化性弱不能氧化金属活动性顺序中的氢后金属 Cu , 应该选用浓硫酸, A 错误; 二氧化硫可使品红溶液褪色, B 正确; SO_2 相对分子质量 64, 大于空气的平均相对分子质量 29, 密度比空气大, 应将进气管伸到瓶底, 用向上排空气法收集, C 错误; 二氧化硫在饱和亚硫酸氢钠溶液中溶解度很小, 不可用于吸收尾气, 应该选用 NaOH 溶液, D 错误; 答案 B。

四、氮及其化合物

1. 氮气的稳定特性

氮的固定是将游离态的氮转变为氮的化合物, 因为氮气很稳定所以反应条件要么放电要么是高温高压催化剂, 人工固氮 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{高温、高压}]{\text{催化剂}} 2\text{NH}_3$, 自然固氮也是农谚说的一场雷雨一场肥 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{放电}} 2\text{NO}$, 后续反应不属于氮的固定 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 。

2. 氨三特性

①极易溶于水, 常温下 1 体积的水大约溶解 700 体积氨, 利用此性质可设计喷泉实验, 实验成功的关键, 圆底烧瓶要干燥, 装置气密性好, 瓶内要有足够的气体, 先打开止水夹再挤压胶头滴管。 NH_3 溶于水的可逆反应: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 溶于水的 NH_3 绝大多数与 H_2O 反应生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 只有极少部分发生电离, 溶液中含量最多的微粒是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子, 物质的量浓度计算时溶质仍按 NH_3 。②中学唯一的碱性气体, 与挥发性酸反应产生白烟现象, 分别蘸有氨水与浓盐酸的两玻璃棒靠近, 氨水挥发出氨气, 浓盐酸挥发出氯化氢气体, 二者在空气中相

遇生成氯化铵固体小颗粒, $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$, 挥发性硝酸也有类似现象, $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3$, 难挥发的硫酸没有类似现象, 利用此性质制铵盐用作化肥。③还原性, NH_3 中氮元素处于最低价 -3 价只有还原性, $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 利用此反应生产硝酸。氨通过灼热的氧化铜发生的反应: $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$; 治理氮的氧化物造成的大气污染发生的反应: $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, 通过归中反应使 NO 和 NO_2 转化成了无毒、无污染的 N_2 ; 氨与氯气不能共存: $3\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3$ (少量) $\rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{HCl}$, $3\text{Cl}_2 + 8\text{NH}_3$ (过量) $\rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

3. 铵盐两特性

①热不稳定性, 受热分解 $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$ (与 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ 不是可逆反应关系, 因为反应条件不同), NH_4Cl 受热分解现象与 I_2 升华类似, 实质不同前者是先分解后化合是化学变化; 若分解得到的酸不稳定, 酸分解酸性氧化物和水, $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。

②与碱反应生成氨: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$, 离子方程式 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 注意加热或浓溶液条件时氨加气体上升符号, 稀溶液不加热写成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。利用此性质检验溶液中的 NH_4^+ , 操作过程是向溶液中滴加 NaOH 溶液并加热, 用镊子夹取一小块用水润湿的红色石蕊试纸放在试管口, 若试纸变蓝则溶液含有 NH_4^+ 。还可以利用此性质制备氨, $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 该反应不是在溶液进行的反应, 不能写成离子方程式的形式, 实验装置: 固 + 固 $\xrightarrow{\Delta}$ 气, 干燥 NH_3 用碱石灰不能用无水 CaCl_2 , 因为氨与之反应 $8\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, 因氨密度小于空气又极易溶于水, 只能用瓶口向下排空气法收集, 验满操作湿润的红色石蕊试纸或蘸浓盐酸的玻璃棒放在瓶口, 多余氨可用水或酸吸收。创新实验室制法, 将浓

氨水滴入氧化钙或氢氧化钠固体、加热浓氨水等方法制备氨。

4. NO 和 NO_2 类别特性

NO 不能与碱反应, 被称之为不成盐的氧化物, 是无色气体与 CO 相似能与人体血红蛋白结合, 遇到空气变为红棕色 NO_2 , NO_2 是红棕色刺激性有毒气体, NO_2 与水反应能得到 HNO_3 , NO_2 不是酸性氧化物, 为了尽可能使 NO_2 被水吸收减少污染物 NO , 常在吸收反应进行过程中补充一些空气, 使生成的 NO 再氧化为 NO_2 , 经过多次氧化、吸收, NO_2 可较完全地被转化为 HNO_3 , 将 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 两个连续反应叠加消去 NO 得到总反应 $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$, 同理将上述两个连续反应叠加消去 NO_2 得到总反应 $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$ 。

5. 硝酸的两大特性

①浓硝酸对光和热的不稳定性, 4HNO_3 (浓) $\xrightarrow{\text{光照}} 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 浓硝酸保存在棕色试剂瓶中, 久置的浓硝酸显黄色, 是因为硝酸分解产生的 NO_2 溶于硝酸; ②强氧化性, 硝酸的强氧化性来自硝酸根中的 N^{+5} 元素, 与不活泼金属 Cu 反应考虑浓度因素, $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3$ (浓) $\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3$ (稀) $\rightleftharpoons 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 足量的 Cu 与一定量的浓硝酸反应, 随着反应的进行浓硝酸转变为稀硝酸, 产物由 NO_2 变为 NO 。常温时, 浓硝酸使铁、铝钝化也是浓硝酸强化性的体现, 利用此性质可以用铁槽车和铝槽车运输浓硝酸, 改为热的浓硝酸则没有钝化现象。Fe 与稀 HNO_3 反应要关注 Fe 的用量, 稀 HNO_3 足量时的反应 $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 铁过量时的反应 $3\text{Fe} + 8\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 中滴加稀硫酸, NO_3^- 和 H^+ 共处同一溶液相当于加入 HNO_3 , Fe^{2+} 被氧化 Fe^{3+} 。保存浓硝酸不能用胶塞要用玻璃塞, HNO_3 强氧化性可以腐蚀橡胶。浓 HNO_3 在加热时可将 C 等非金属氧化 $\text{C} + 4\text{HNO}_3$ (浓) $\xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2 \uparrow + 4\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。王水是浓盐酸和浓硝酸的混合物, 其对应混合比例从名字中联想, “王”三横一竖体积比为 3 : 1, 能够溶解 Pt Au 。(收稿日期: 2018 - 01 - 24)