

探析分子“胼”之常见考点

浙江省湖州市湖州中学弁山校区 313000 于海强 于炎勇

胼又称联氨,分子式为 N_2H_4 ,作为氮的重要氢化合物,在各类高中化学试题中出现的频率很高,已然成为明星分子,但高中教科书上偶见其名,对其结构、性质等介绍几无涉及,试题中也往往需要学生迁移应用。本文将简要介绍其相关知识,并对其常见考点做一探析,以飨读者。

一、胼的知识简介

1. 胼的结构特点

胼的结构简式为 H_2N-NH_2 ,可看成是氨分子中的一个氢原子被氨基取代的衍生物。胼分子是一种顺式结构,极性很大。在 N_2H_4 中每个 N 原子上都有一对孤对电子,由于两个 N 原子上孤对电子的相互排斥,使得 N-N 键能减小,胼及其衍生物如偏二甲胼是一类重要的火箭高能燃料。以此为信息,可考查胼的电子式、路易斯结构式,氮原子的杂化方式,分子中键的类型(极性、非极性 σ 键、 π 键),分子的极性,胼的等电子体等。

2. 胼的物理性质

纯净的联氨是无色高吸湿性的液体,熔点 275K,沸点 387K,能与水、甲醇、乙醇等混溶。以此为信息,可考查沸点高的原因,可以混溶的原因(氢键作用、相似相容原理)。

3. 胼的化学性质

①弱碱性:联氨的水溶液呈碱性,其机理与氨水相似,其强度比氨水弱。以此考查胼呈碱性的原因,与硫酸等的反应、硫酸盐的晶体类型、化学键种类等。

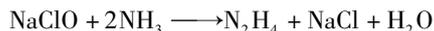
②氧化还原性: N_2H_4 中 N 显 -2 价,既有氧化性又有还原性,通常把胼用作强还原剂。以此考查胼与 N_2O_4 、 H_2O_2 、 O_2 等氧化剂的反应,如 $N_2O_4 + 2N_2H_4 \rightarrow 3N_2 \uparrow + 4H_2O$ 。还可以考查氧化还原相关概念、热化学方程式书写、燃料电池电极反应方程式书写、应用氧化还原原理推断胼与其他氧化剂反应的产物,如胼可以将氧化铜还原为氧化亚铜,和 HNO_2 反应生成 HN_3 等。

③配合性: N_2H_4 中 N 原子上有孤对电子,因

此胼可做为配体,如形成配合物 $[Co(N_2H_4)_6]Cl_3$ 等,以此考查配合物相关概念:中心离子、配体、配位原子、配位数等。

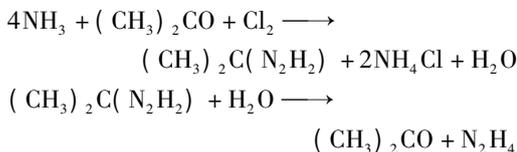
4. 胼的主要制备方法

方法 1:用次氯酸钠与氨反应制得:



方法 2:采用尿素为原料,在高锰酸钾催化剂存在下,尿素和次氯酸钠-氢氧化钠溶液反应制得: $CO(NH_2)_2 + ClO^- + 2OH^- \longrightarrow N_2H_4 + CO_3^{2-} + Cl^- + H_2O$

方法 3:还可由氨、丙酮的混合物与氯气反应的产物水解制取,同时得到联氨和丙酮:



以上信息考查氧化还原方程式、离子方程式的书写等。

5. 胼的主要用途

该物质用于制造异烟胼(又名雷米封)、照相显影药剂、喷气式发动机燃料、火箭燃料、抗氧化剂、还原剂、高压锅炉给水脱氧剂等。如压水式核电站启动时,会向一回路冷却剂中注入联氨以除去水中的氧:



二、典例解析

例 1 (2014 年浙江省化学竞赛预赛) 已知二元化学物 A 可以用次氯酸钠和过量的氨气制备,6.4 g A 完全燃烧得到 4.48 L 的氮气(已折算成标准状况)。A 可以与新制 $Cu(OH)_2$ 反应,生成砖红色沉淀,同时生成密度为 1.25 g/L 的无色无味的气体(已折算成标准状况)。请回答下列问题:

(1) A 的化学式为_____。

(2) 写出次氯酸钠与过量的氨气反应生成 A 的化学方程式_____。

在制备过程中需氨气过量的理由是_____。

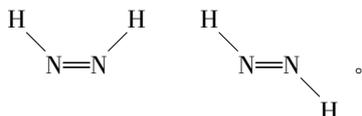
(3) 写出 A 与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的化学方程式_____。

(4) 已知在一定条件下 A 可与等物质的量的 H_2O_2 恰好完全反应得到化合物 B, B 与 A 所含元素相同, 摩尔质量小于 A, 实验表明, B 可能存在两种同分异构体。

① B 的化学式为_____;

② 写出 B 的可能的两种同分异构体的结构式_____。

解析 (1) 根据计算二元化学物 N、H 物质的量比, 可得化学式为 N_2H_4 ; (2) 根据制备原理配平可得: $\text{NaClO} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; 次氯酸钠有强氧化性, 防止 N_2H_4 继续被氧化; (3) 根据砖红色沉淀确定还原产物, 可得: $4\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; (4) 根据 A 可与等物质的量的 H_2O_2 恰好完全反应, 且 B 与 A 所含元素相同, 可得 B 的分子式为 N_2H_2 则可推断合理电子式为 $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} : : \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} : \text{H}$, 顺反异构体为



例 2 (2015 年高考模拟) 肼 (N_2H_4) 又称联氨, 广泛用于火箭推进剂、有机合成及燃料电池, NO_2 的二聚体 N_2O_4 则是火箭中常用氧化剂。试回答下列问题:

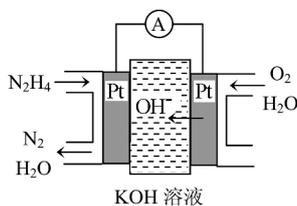
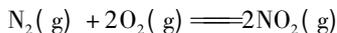


图 1

(1) 肼燃料电池原理如图 1 所示, 左边电极上发生的电极反应式为_____。

(2) 火箭常用 N_2O_4 作氧化剂, 肼作燃料, 已知:



$$\Delta H = -67.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -534.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -52.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试写出气态肼在气态四氧化二氮中燃烧生成氮气和气态水的热化学方程式_____。

(3) 联氨的工业生产常用氨和次氯酸钠为原料获得, 也可在高锰酸钾催化下, 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和次氯酸钠 - 氢氧化钠溶液反应获得, 尿素法反应的离子方程式为_____。

解析 (1) 为碱性条件下负极反应书写, 遵循得失电子守恒, 电荷守恒、元素守恒, 可得: $\text{N}_2\text{H}_4 - 4\text{e}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; (2) 考查盖斯定律的运用, 按序把三个方程式编为①②③, ② $\times 2 - ① - ③$, 得 $2\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H = -947.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (3) 见制备方法 2: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + \text{CO}_3^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

三、巩固练习

在结构上 N_2H_4 和 NH_3 的关系有如 H_2O_2 和 H_2O 的关系, 试解答下列问题:

(1) N_2H_4 能发生下列反应:



据此可得出的结论是_____。

- A. 肼水解显酸性
- B. 肼在水中电离出 H^+
- C. 肼是二元弱碱
- D. 肼是二元弱酸

(2) N_2H_4 和 H_2O_2 分子中孤对电子数前者和后者的关系是_____。

- A. 相等
- B. 大于
- C. 小于
- D. 无法确定

(3) 下列有关 NH_3 、 N_2H_4 、 H_2O 和 H_2O_2 性质叙述正确的是_____。

- A. H_2O_2 热稳定性比 H_2O 强
- B. NH_3 热稳定性比水强
- C. H_2O_2 还原性比 N_2H_4 强
- D. NH_3 结合质子的能力比水强

参考答案: (1) C (2) C (3) D

(收稿日期: 2015-02-10)