

# NO<sub>2</sub> 在教学中值得注意的几个问题

重庆市巴蜀中学 400013 刘怀乐

文章编号: 1002-2201(2004) 1~2-0096-02

中图分类号: G633. 8

文献标识码: C

NO<sub>2</sub> 可以说是化学教学中一个璀璨夺目的明星分子, 它的知名度不亚于 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>, 可是我们对它的了解还比较肤浅, 不够深刻, 有的甚至有误解。以下几个值得注意的问题想必可以说明这一点。

## 一、通常情况下不可能有纯的 NO<sub>2</sub>

大家知道, 中学化学教材中多次出现有  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  的可逆反应; 大学教材中更标明了这个可逆反应温度范围( $2\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[264\text{ K} - 413\text{ K}]{\text{N}_2\text{O}_4}$ ), 温度低于 0 ℃时, 几乎只有 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 温度高于 140 ℃时, 又几乎只有 NO<sub>2</sub>(高于 150 ℃, NO<sub>2</sub> 分解成 NO、O<sub>2</sub>)。

再从手册上可以查到 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在不同温度下的离解度:

| 温度/℃ | 离解度/% | 温度/℃ | 离解度/% | 温度/℃  | 离解度/% |
|------|-------|------|-------|-------|-------|
| 26.7 | 19.96 | 60.2 | 52.84 | 100.1 | 89.23 |
| 35.4 | 25.65 | 70.0 | 65.57 | 111.3 | 92.67 |
| 39.8 | 29.23 | 80.6 | 76.61 | 121.5 | 95.23 |
| 49.5 | 40.04 | 90.5 | 84.83 | 135.0 | 98.69 |

可见, 通常情况下不可能有纯的 NO<sub>2</sub>, 只有 NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的反应平衡混合物存在。比如, 室温下 NO<sub>2</sub> 的含量还不到平衡混合物组成的 1/5。

## 二、不能用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 来干燥 NO<sub>2</sub>

用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 来干燥 NO<sub>2</sub> 的练习、试题早已频频出现在各种高中化学复习资料中, 这是一个明显的科学性错误。想必读者都有条件做如图 1 所示的实验。

你会发现:

第一, 如此浓烈的红棕色 NO<sub>2</sub> 气流经过浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 后竟是有进无出, 没有一点外逸。

第二, 开初, 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 吸收 NO<sub>2</sub> 以后, 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 没有颜色变化, 稍后吸收更多的 NO<sub>2</sub> 以后, 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 显浅的棕黄色。

第三, 在棕黄色的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中放入一块 Cu 片, 明显地观察到 Cu 的反应(溶解)。

第四, 把吸收了 NO<sub>2</sub> 的棕黄色浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加热, 还不到沸腾以前, 就有大量被溶解的 NO<sub>2</sub> 被解吸出来。

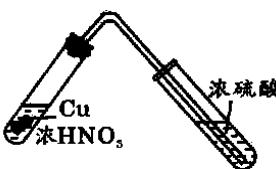
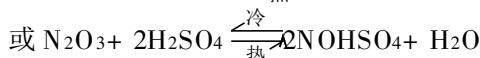
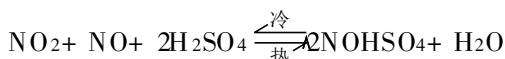
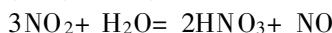


图 1 实验装置

综上可见, NO<sub>2</sub> 不能用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 来干燥。

NO<sub>2</sub> 之所以能被浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 强烈吸收, 主要基于以下的原因:

一是化学吸收。NO<sub>2</sub> 与浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应生成含硝硫酸( NO ) HSO<sub>4</sub>( 又称亚硝基硫酸 )。



二是物理吸收。NO<sub>2</sub>、NO 等以分子的形式溶解在浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 所以吸收了较多 NO<sub>2</sub> 的浓硫酸有明显的棕黄色。

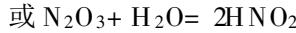
## 三、NO<sub>2</sub> 溶于水的体积变化为什么跟“ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ ”相去甚远

大家知道, 高中化学讲硝酸一节曾有这样的习题: “用大量筒收集一筒二氧化氮气体, 倒扣在盛水的水槽里, 一会儿看到量筒里红棕色气体消失, 量筒里水面上升到量筒容积的 2/3 ……”

事实上水面上升远远大于量筒容积的 2/3。

我认为, 原来我们通常用 Cu 与浓 HNO<sub>3</sub> 反应制得的所谓 NO<sub>2</sub>, 实际主要成分是无色的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 它的体积分数不低于 80%, 真正的 NO<sub>2</sub> 不到 20%, 还有少量的 NO, 如果按  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ , 水位当上升到量筒容积的 2/3; 但按  $3\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3 + 2\text{NO}$ , 水位则当上升到量筒容积的 1/3。

根据上面两个反应, 无论如何都解释不了水面上升远远高于量筒容积 2/3 的事实。可见, 事实的背后还有更深层次的原因, 那就是上述反应生成的 NO 远没有到此为止, 而是进一步消耗在与 NO<sub>2</sub> 发生了如下反应:

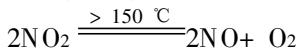


显然, 上列习题的编拟者忽略了这个不应该忽略的事实(水面上升远远高于量筒容积的 2/3), 过分地把复杂问题简单化了。

## 四、NO<sub>2</sub> 何以能使余烬木条复燃

学生都知道纯 O<sub>2</sub> 能使余烬木条复燃, 其实浓度较大的 NO<sub>2</sub> 也能使余烬木条复燃, 这是因为余烬所提

供的温度(高温)可以使  $\text{NO}_2$  分解:

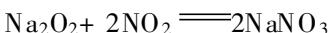


可见余烬在  $\text{NO}_2$  中复燃是  $\text{NO}_2$  分解生成的  $\text{O}_2$  所致。

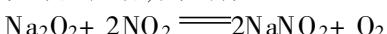
### 五、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 与 $\text{NO}_2$ 相遇当如何反应

$\text{Na}_2\text{O}_2$  与  $\text{NO}_2$  之间能发生反应吗? 如果说能, 那是  $\text{Na}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{NO}_2$ ? 还是  $\text{NO}_2$  氧化  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ?

如果是前者, 则当有:



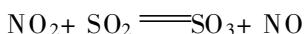
如果是后者, 则当有:



有了这样的理论依据, 我们设计了以下实验: 先在集气瓶里充满一瓶红棕色  $\text{NO}_2$ , 用药匙放进一勺淡黄色  $\text{Na}_2\text{O}_2$  粉末, 盖上毛玻片用力振动, 你会发现: 反应明显放热(瓶壁发热发烫), 红棕色  $\text{NO}_2$  迅速消失。反应完毕, 用余烬木条检验不到瓶中余有  $\text{O}_2$ ; 加入稀盐酸检验不出有亚硝酸盐( $2\text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO}$ , 有红棕色气体产生)。据此, 我们有理由认为,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  与  $\text{NO}_2$  之间的反应是  $\text{Na}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{NO}_2$  生成  $\text{NaNO}_3$ 。

### 六、 $\text{NO}_2$ 与 $\text{SO}_2$ 如何反应

应当说,  $\text{NO}_2$  会氧化  $\text{SO}_2$  是一个古老的事事实反应, 表达式于下:



最近, 在化学教学探究性学习的实验探究中, 我们发现, 当把两个等体积充满  $\text{NO}_2$ (当然含有很多  $\text{N}_2\text{O}_4$ )、 $\text{SO}_2$  的集气瓶口对口相混合时, 观察到一些未曾预料到的现象:

第一, 当红棕色现象消失时, 瓶壁发热;

第二, 瓶壁上附有大量的白色固体粉末;

第三, 启开瓶盖(或盖玻片), 赶去瓶中的  $\text{NO}$ (逸出时呈红棕色  $\text{NO}_2$ )后, 当再次密封集气瓶时会发现, 瓶壁上的白色粉末会自行分解释放出红棕色  $\text{NO}_2$ 。

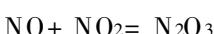
第四, 向瓶中注入水或稀酸时, 都会有红棕色  $\text{NO}_2$  气体生成。

所有这些现象, 特别生成白色粉末状固体的现象当作何解释呢?

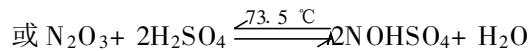
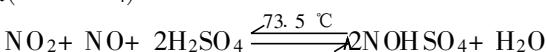
原来,  $\text{NO}_2$  把  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$  时,  $\text{SO}_3$  迅速与环境水蒸气生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



$\text{NO}_2$  还原生成的  $\text{NO}$  又与  $\text{NO}_2$  反应生成  $\text{N}_2\text{O}_3$ :



$\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{N}_2\text{O}_3$ (或  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) 反应生成亚硝基硫酸( $\text{NOHSO}_4$ ):

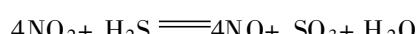
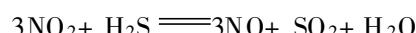


当我们查阅《化学词典》“亚硝基硫酸”的条目时, 发现上述事实和现象都是一一吻合的。(亚硝基硫酸在水中、酸中、空气中会分解放出  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ )

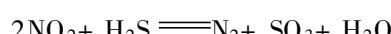
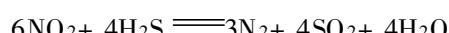
### 七、 $\text{NO}_2$ 怎样氧化 $\text{H}_2\text{S}$

$\text{NO}_2$  可以氧化  $\text{H}_2\text{S}$ 。试问:  $\text{NO}_2$  的还原产物是什么?  $\text{H}_2\text{S}$  的氧化产物是什么?

当初我们这样想过:  $\text{NO}_2$  可将  $\text{SO}_2$  顺利氧化成  $\text{SO}_3$ , 那  $\text{NO}_2$  必定能将  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成  $\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ , 于是可以有以下的化学表达式:



如果  $\text{NO}_2$  的还原产物是  $\text{N}_2$ , 还可以写出如下的化学方程式:



按此推理, 似乎还可以写出更多可以配平的化学方程式。我们驻足一想: 都对吗? 可能吗? 如果要取舍, 筛选的标准又是什么呢?

驻足之余, 我们

也把两个充满  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的集气瓶口对口相接, 当取下瓶口间的玻璃片让两种气体相遇, 极为醒目的现象是: 红棕色  $\text{NO}_2$  迅速消失, 生成

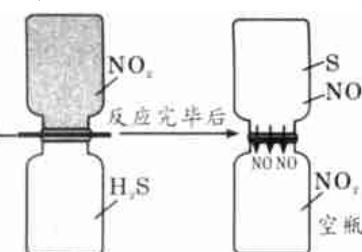


图 2 实验装置图

的浓烟迅即凝结成淡黄色  $\text{S}$ , 厚厚地附着在集气瓶内壁。待反应完毕, 把两个集气瓶中的任意一个倒扣在一个空的集气瓶口上方, 可见空瓶中有红棕色气体( $\text{NO}_2$ )生成, 如图 2。

表明  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{NO}_2$  反应,  $\text{NO}_2$  的还原产物是  $\text{NO}$  而不是  $\text{N}_2$ 。这样, 我们就有理由确认  $\text{NO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  反应的表达式是:



在我们对  $\text{NO}_2$  性质的教学探究中, 我们始终坚信一点: 对自然科学的每一点认识, 那种纯哲理性的清谈, 甚至靠表决的方法去对待客观都是十分有害的。只有科学地实践, 敏锐地观察, 丰富地想像, 逻辑地推理, 事物的本质才有可能在我们的头脑中形成, 也才会有教学探究所带来的喜悦。