

NO₂ 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

NO₂ 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 H₂、O₂、Cl₂、CO₂,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 NO₂

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($2\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[413\text{ K}]{264\text{ K}} \text{N}_2\text{O}_4$),温度低于 0℃ 时,几乎只有 N₂O₄,温度高于 140℃ 时,又几乎只有 NO₂(高于 150℃,NO₂ 分解成 NO、O₂)。

再从手册上可以查到 N₂O₄ 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 NO₂,只有 NO₂ 和 N₂O₄ 的反应平衡混合物存在。比如,室温下 NO₂ 的含量还不到平衡混合物组成的 1/5。

二、不能用浓 H₂SO₄ 来干燥 NO₂

用浓 H₂SO₄ 来干燥 NO₂ 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。

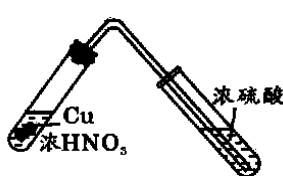


图 1 实验装置

你会发现:

第一,如此浓烈的红棕色 NO₂ 气流经过浓 H₂SO₄ 后竟是有进无出,没有一点外逸。

第二,开初,浓 H₂SO₄ 吸收 NO₂ 以后,浓 H₂SO₄ 没有颜色变化,稍后吸收更多的 NO₂ 以后,浓 H₂SO₄ 显浅的棕黄色。

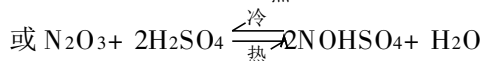
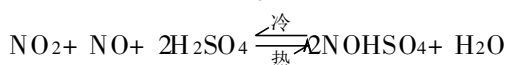
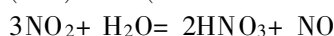
第三,在棕黄色的浓 H₂SO₄ 中放入一块 Cu 片,明显地观察到 Cu 的反应(溶解)。

第四,把吸收了 NO₂ 的棕黄色浓 H₂SO₄ 加热,还不到沸腾以前,就有大量被溶解的 NO₂ 被解吸出来。

综上所述,NO₂ 不能用浓 H₂SO₄ 来干燥。

NO₂ 之所以能被浓 H₂SO₄ 强烈吸收,主要基于以下的原因:

一是化学吸收。NO₂ 与浓 H₂SO₄ 反应生成含硝硫酸(NO)HSO₄(又称亚硝基硫酸)。



二是物理吸收。NO₂、NO 等以分子的形式溶解在浓 H₂SO₄ 中,所以吸收了较多 NO₂ 的浓硫酸有明显的棕黄色。

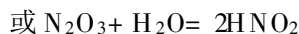
三、NO₂ 溶于水的体积变化为什么跟“3NO₂ + H₂O = 2HNO₃ + NO”相去甚远

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 HNO₃ 反应制得的所谓 NO₂,实际主要成分是无色的 N₂O₄,它的体积分数不低于 80%,真正的 NO₂ 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 NO₂ 发生了如下反应:

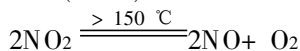


显然,上列习题的编拟者忽略了这个不应该忽略的事实(水面上升远远高于量筒容积的 2/3),过分地把复杂问题简单化了。

四、NO₂ 何以能使余烬木条复燃

学生都知道纯 O₂ 能使余烬木条复燃,其实浓度较大的 NO₂ 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 NO_2 分解:

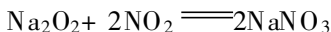


可见余烬在 NO_2 中复燃是 NO_2 分解生成的 O_2 所致。

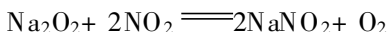
五、 Na_2O_2 与 NO_2 相遇当如何反应

Na_2O_2 与 NO_2 之间能发生反应吗? 如果说能, 那当是 Na_2O_2 氧化 NO_2 ? 还是 NO_2 氧化 Na_2O_2 ?

如果是前者, 则当有:



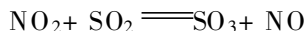
如果是后者, 则当有:



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 NO_2 , 用药匙放进一匀淡黄色 Na_2O_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 NO_2 迅速消失。反应完毕, 用余烬木条检验不到瓶中余有 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, Na_2O_2 与 NO_2 之间的反应是 Na_2O_2 氧化 NO_2 生成 NaNO_3 。

六、 NO_2 与 SO_2 如何反应

应当说, NO_2 会氧化 SO_2 是一个古老的事实反应, 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 NO_2 (当然含有很多 N_2O_4)、 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;

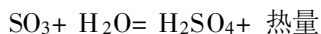
第二, 瓶壁上附有大量的白色固体粉末;

第三, 启开瓶盖(或盖玻片), 赶去瓶中的 NO (逸出时呈红棕色 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 NO_2 。

第四, 向瓶中注入水或稀酸时, 都会有红棕色 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?

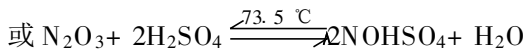
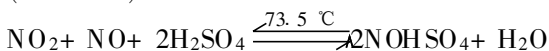
原来, NO_2 把 SO_2 氧化成 SO_3 时, SO_3 迅速与环境水蒸气生成 H_2SO_4 :



NO_2 还原生成的 NO 又与 NO_2 反应生成 N_2O_3 :



H_2SO_4 与 N_2O_3 (或 $\text{NO} + \text{NO}_2$) 反应生成亚硝基硫酸(NOHSO_4):

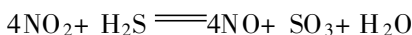
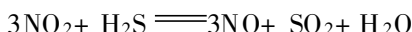


当我们查阅《化学词典》“亚硝基硫酸”的条目时, 发现上述事实 and 现象都是一一吻合的。(亚硝基硫酸在水中、酸中、空气中会分解放出 NO 和 NO_2)

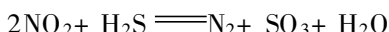
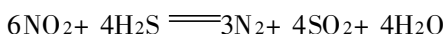
七、 NO_2 怎样氧化 H_2S

NO_2 可以氧化 H_2S 。试问: NO_2 的还原产物是什么? H_2S 的氧化产物是什么?

当初我们这样想过: NO_2 可将 SO_2 顺利氧化成 SO_3 , 那 NO_2 必定能将 H_2S 氧化成 S 、 SO_2 、 SO_3 , 于是可以有以下的化学表达式:



如果 NO_2 的还原产物是 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 NO_2 和 H_2S 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

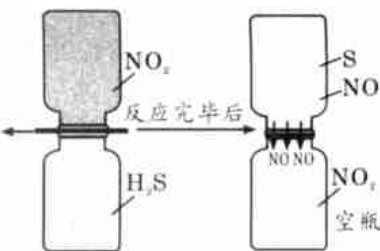


图2 实验装置图

NO_2 迅速消失, 生成浓烟迅即凝结成淡黄色 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(NO_2)生成, 如图2。

表明 H_2S 与 NO_2 反应, NO_2 的还原产物是 NO 而不是 N_2 。这样, 我们就有理由确认 NO_2 与 H_2S 反应的表达式是:



在我们对 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。