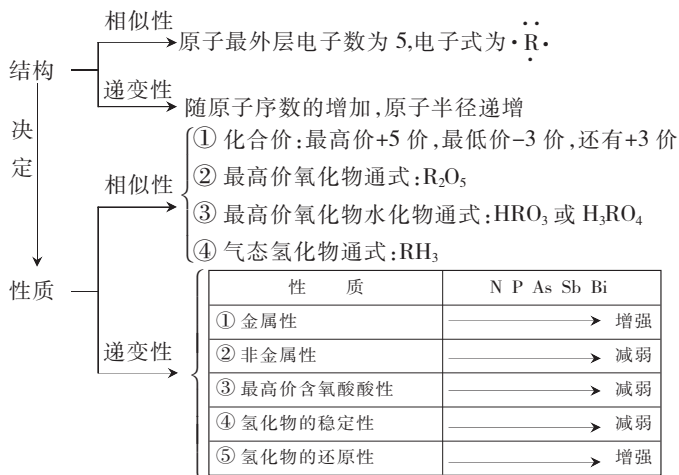


JIAOCAI DONGTAI QUANJIE

第一节 氮 和 磷

一、氮族元素(重点)

1. 氮族元素位于元素周期表中 V A 族, 包括 N, P, As, Sb 和 Bi 五种元素。
2. 原子结构的相似性和递变性决定了氮族元素性质的相似性和递变性。



说明 ① 铈和铈为金属元素,没有-3价。

② 磷化氢的分子式不能写成 H_3P (氢化物写成 H_nR 的形式表明其水溶液呈

酸性)。

③ N 的含氧酸只有 HNO_3 为强酸。

④ N 元素的化合价较特殊:有奇数价($-3, +1, +3, +5$)和偶数价($+2, +4$)。

⑤ 氮族元素单质的熔点、沸点变化规律较特殊:前三种是非金属元素,按氮、磷、砷依次升高(变化规律同卤素单质),而后两种是金属元素,从铋到铊又降低(同碱金属单质的熔点、沸点变化规律)。

⑥ 根据氮族、氧族、卤族元素在周期表中位置和元素周期律知:氮族元素的非金属性比同周期的氧族和卤素都弱。

疑似点破译

(1) 氮的非金属性与氮气的活泼性不一致的原因:

氮元素的非金属性(取决于元素的原子结构)与氮分子的活泼性(取决于分子结构)是两个不同的概念。非金属性是原子得电子的性质, N 原子半径小, 非金属性比较强。 N_2 分子中 $\text{N} \equiv \text{N}$ 三键特别稳定, 难于被破坏, 所以氮气不活泼。

(2) 在 PCl_3 和 PCl_5 分子中, 各个原子是否都达到了最外层为 8 个电子的稳定结构?

P 原子最外层上有 5 个电子, Cl 原子最外层上有 7 个电子。每个 P 原子如结合 3 个 Cl 原子, 则 P 最外层上为 8 个电子, 如结合 5 个 Cl 原子则超过了 8 个电子。故在 PCl_3 中, 每个原子最外层均为 8 个电子, 在 PCl_5 中, 只有 Cl 原子最外层上有 8 个电子, 而 P 原子则不是。

例 1 下列关于氮族元素的叙述正确的是 ()

- A. 单质的熔点随核电荷数的递增而升高
- B. 单质在常温下都难与 H_2 化合
- C. 最高价含氧酸均可用 H_3RO_4 表示
- D. 最高价氧化物的水化物都是强酸

特别提示

不但要掌握元素性质的递变性, 还应注意其性质的特殊性。

解析 N 到 Sb 的熔点依次升高, 而 Sb 到 Bi 下降, A 项错。元素的非金属性越强, 其单质越易与 H_2 化合。N 是氮族元素中非金属性最强的元素, N_2 在常温下很稳定, 不与 H_2 反应, B 项对。C 和 D 两项均是错误的, 因 N 的最高价含氧酸为 HNO_3 , 也只有 HNO_3 为强酸。

答案 B

例 2 砷为第四周期 V A 族元素, 根据砷在元素周期表中的位置推测, 砷不可能具有的性质是 ()

- A. 砷在通常状况下是固体
- B. As_2O_5 对应水化物的酸性比 H_3PO_4 弱
- C. 可能有多种化合价
- D. 砷的还原性比磷弱

解题技巧

根据同族已知元素 P 的性质, 类推未知物砷及其化合物的性质。

解析 根据 P, As 在周期表中的位置和 P 单质及化合物的性质, 结合同族元素性质的相似性和递变性, 可推知 As 元素的单质及化合物的性质。P 为固体, 则 As 单质必为固体。同主族元素最高价含氧酸的酸性随核电荷数的递增而减弱, 还原性递增, 故酸性 $\text{H}_3\text{AsO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$, 还原性 $\text{P} < \text{As}$ 。

答案 D

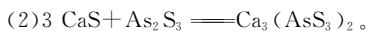
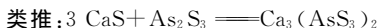
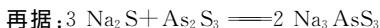
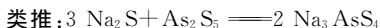
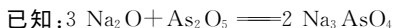
例 3 (2002 年广州市模拟试题) 酸性氧化物和碱性氧化物相互作用可生成含氧酸盐, 而硫代酸盐也可由非金属硫化物制得。



试写出下列反应的化学方程式:



解析 本题主要考查同主族元素性质的相似性。由 O 和 S 同族, 所以由 Na_2O 及 P_2O_5 的性质推出 Na_2S , As_2O_5 性质。



特别提示

解题时要注意元素周期律的应用, 把陌生的反应转化为熟悉的反应, 再结合化学方程式的特点, 依据原子守恒, 正确写出化学方程式。

二、氮气(重点、难点)

1. 氮的分子结构

N 原子最外层上有 5 个电子, 其中 2 个电子已成对, 另外 3 个电子未成对, 因此 2 个 N 原子之间共用 3 对电子形成 3 个共价键, 结果每个 N 原子均达到 8 个电子的稳定结构。

电子式	分子的极性	结构式	比例模型
$\begin{array}{c} \text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	非极性分子	$\text{N} \equiv \text{N}$	 氮分子示意图

说明 对 A_2 型共价分子, A 与 A 之间的共价键是非极性键, 共用电子对不偏向任何一方。假如原子核所带的正电荷有一个正电荷重心, 电子所带的负电荷有一个负电荷重心, 则正、负电荷重心重合, 分子无正负两个极, 称为非极性分子。常见的如 H_2 , O_2 , Cl_2 等均为非极性分子。

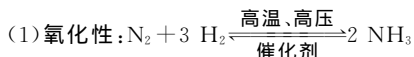
2. 氮的物理性质

	氮的物理性质	联想或说明
色、态、味	无色、无味、气体 (从空气中含有 N_2 来理解)	此性质的气体还有: H_2, O_2, CO, CO_2, CH_4
密 度	比空气略小(根据同温、同压下, 气体的摩尔质量与密度成正比来理解)	不能用排空气法收集, 可用排水法或用气球、球胆来收集
溶解性	难溶于水	H_2, O_2, CO 和 CH_4 不溶于水

3. 氮的化学性质

根据 N_2 的分子结构和 N 元素的化合价(在 -3 价和 +5 价之间, N_2 在反应中可被氧化也可被还原)来认识其性质。

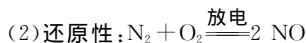
N_2 分子中的 $N \equiv N$ 键十分牢固, 要破坏 $N \equiv N$ 键使其变成 N 原子, 需要很高的能量, 所以 N_2 要参与反应需要高温、放电等条件, 即 N_2 常温稳定, 高温活泼。从化合价看, N 处于中间价, 既可降为 -3 价又可升为 +2 价, 表现出氧化性和还原性(均较弱)。



反应特点: 条件——高温、高压、催化剂, 可逆反应, 放热反应。

应用: 工业上合成氨。

说明 F_2 与 H_2 在冷暗处发生爆炸生成 HF, O_2 与 H_2 点燃可生成 H_2O , 所以单质的氧化性: $F_2 > O_2 > N_2$, 元素非金属性: $F > O > N$ 。



说明 ① 反应条件不是“点燃”、“加热”或“高温”, 氮气不能燃烧。除放电条件外, 在汽车发动机中也发生此反应, 使排出的尾气中含有 NO。

② N_2 和 S 与 O_2 的反应不能生成最高价氧化物。 N_2 与 O_2 不能一步生成 N_2O_5 (也不能一步生成 NO_2), 与此类似的是 S 和 O_2 也不能一步生成 SO_3 。

③ 放电时, 空气中生成 NO 和 O_3 的比较

放电方式	有无 NO 生成	有无 O_3 生成
自然界的“闪电”	有(少量)	有(微量)
高压电机	有	有
汽车、摩托车、飞机尾气	有	无
复印机工作	无	有

4. 氮的用途

氮气的用途由其性质决定

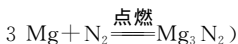
(1)合成氨的原料——在一定条件下, N_2 与 H_2 化合成 NH_3 。

(2)用做保护气——在通常情况下, N_2 的化学性质很不活泼。

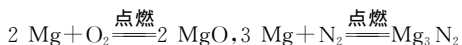
(3)用做制冷剂——液化的氮挥发时吸收热量,使周围环境的温度降低。

注意 N_2 的化学性质不活泼,不能误以为氮元素为不活泼的非金属元素。

例 4 相同质量的镁条分别在氧气、氮气和空气中燃烧,所得固体产物的质量由大到小的顺序是_____；相同状况下,过量的镁条分别在相同体积的氧气、氮气和空气中充分燃烧,生成的固体质量由大到小的顺序是_____。(已知镁可在氮气中燃烧:



解析 有关反应的化学方程式为

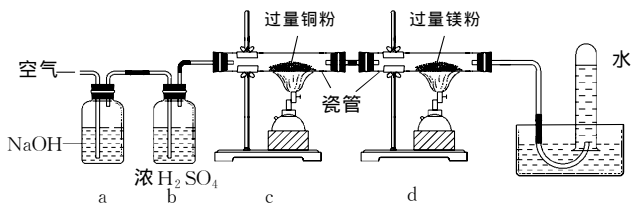


取 1 mol Mg,它在 O_2 中燃烧增加 16 g,在 N_2 中燃烧增加 9.33 g,在空气中燃烧增加介于 O_2 与 N_2 之间。

取气体物质的量为 1 mol,镁在 O_2 中燃烧增加 48 g,在 N_2 中燃烧增加 72 g,在空气中燃烧增加介于 O_2 与 N_2 之间。

答案 $\text{O}_2 > \text{空气} > \text{N}_2$; $\text{N}_2 > \text{空气} > \text{O}_2$

例 5 阅读下列材料:①早在 1785 年,卡文迪许在测定空气组成时,除去空气中的 O_2 , N_2 等已知气体后,发现最后总是留下一个体积不足总体积 $\frac{1}{200}$ 的小气泡。②1892 年,瑞利在测定氮气密度时,从空气中得到的氮气密度为 1.257 2 g/L,而从氨分解得到的氮气密度为 1.250 8 g/L,二者相差 0.006 4 g/L。③瑞利和拉姆赛共同研究后认为:以上两个实验中的“小误差”可能有某种必然的联系,并预测大气中含有某种较重的未知气体。经反复实验,他们终于发现了化学性质极不活泼的惰性气体——氩。空气缓慢通过下图 a~d 装置时,依次除去的气体是 ()



解题技巧

根据化学方程式的计算,用物质的量进行计算很方便,而用质量列比例式计算较麻烦。

特别提示

此题以化学发展史上稀有气体的发现为背景设置习题。解题时,根据空气中常见的成分,结合所给实验装置中试剂的性质,判断这些试剂可除去什么气体。

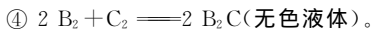
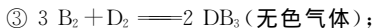
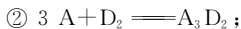
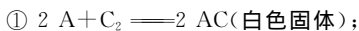
注意氮气可用镁除去。

A. O_2, N_2, H_2O, CO_2 B. CO_2, H_2O, O_2, N_2 C. H_2O, CO_2, N_2, O_2 D. N_2, O_2, CO_2, H_2O

解析 根据所给的实验装置图, a 瓶中的 NaOH 溶液显然是除去空气中的 CO_2 , b 瓶中的浓硫酸用来除去水, c 装置中的铜粉用来除去 O_2 , 空气中的 N_2 用 d 装置中的镁粉除去。

答案 B

例 6 有 A, B, C, D 四种短周期元素, 已知 A 元素最外层电子数少; 常温、常压下, B_2, C_2, D_2 均为双原子的气体分子; 这四种气体的单质和化合物之间在一定条件下存在着如下的反应(括号内注明的状态均为常温、常压的状态):



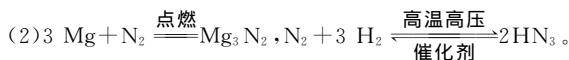
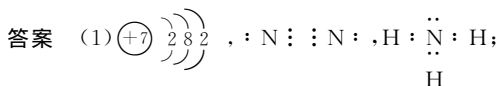
(1) A 的原子结构示意图为 _____, D_2, DB_3 的电子式分别为 _____、_____。

(2) 反应 ② 和 ③ 的化学方程式分别为 _____、_____。

解题技巧

对物质推断题, 应根据题给的反应及结构特点、物质的性质(如状态、气味、溶解性等), 大胆作出假设, 再代入题中验证, 如符合题中的所有变化, 则所作的假设为题目的答案。

解析 因为常温、常压下, 单质的气体为双原子的物质只有: H_2, O_2, Cl_2, N_2, F_2 , 其中二者反应生成液体的只有 H_2 和 O_2 , 故由反应 ④ 知 B_2 为 H_2 , C_2 为 O_2 。由反应 ③ 知 D_2 只能为 N_2 。由反应 ① 结合 A 最外层电子数少, 应为活泼金属, A 为 II A 元素, Mg 符合题意。最后根据反应 ② 知 A_3D_2 为 Mg_3N_2 。



三、氮的氧化物(重点、难点)

1. 种类: 6 种—— $N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4$ 和 N_2O_5 , 其中 N_2O_3 为亚硝酸酐, N_2O_5 为硝酸酐。

2. 一氧化氮和二氧化氮

	NO	NO ₂
物理性质	无色, 不溶于水, 有毒气体	红棕色, 溶于水, 有刺激性气味, 有毒气体

化学性质	① 还原性较强： $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (检验 NO) ② 弱氧化性： $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	① 氧化性较强： a. $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3$ b. 可使湿润的淀粉 KI 试纸变蓝 ② 与水反应： $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ (工业制 HNO_3 的反应原理) ③ 自身聚合： $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
工业制备	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

3. NO 和 NO₂ 均是大气污染物(主要来自于石油产品和煤的燃烧、汽车尾气以及硝酸工厂的尾气,其中 NO₂ 是造成光化学烟雾的主要因素),NO₂ 是目前空气质量报告中公布的几种污染物之一。

注意 ① NO 极易被 O₂ 氧化: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, 因此 NO 和 O₂ 不能共存,在求 NO 和 O₂ 混合后气体的平均相对分子质量时,特别要注意这一反应。

② 工业上不用氮气与氧制备 NO 气体,因该反应的反应程度极小,且要消耗大量的电能。

小结:(1)红棕色物质:气体有 NO₂ 和 Br₂ 蒸气,液体是液溴,固体有 Fe(OH)₃, Fe₂O₃, 红磷。

(2)常温下与水反应的气体:F₂, Cl₂, Br₂, NO₂, 其中 $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HF} + \text{O}_2$ 为置换反应,后三种气体为歧化反应。如 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 。

易错点提示

(1)氮族元素氢化物的分子式是 RH₃, 而不是 H₃R, 其最高价氧化物的水化物有 HRO₃ 和 H₃RO₄ 两种形式。该点常在题目中出现,望同学们注意。

(2)硝酸的分子式为 HNO₃, 是一元酸,不符合氮族元素 H₃RO₄ (三元酸)的通式。

(3)N₂ 和 O₂ 的反应在放电条件下首先生成 NO, 随即 NO 与 O₂ 又反应生成 NO₂, 但不能认为 N₂ 与 O₂ 反应的产物是 NO₂, 故 $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{放电}} 2\text{NO}_2$ 是错误的。

(4)NO₂ 不是 HNO₃ 的酸酐,因为只有成酸元素在氧化物中的化合价与酸中的化合价相同时,这种氧化物才是酸酐,否则不是该酸的酸酐,HNO₃ 的酸酐应是 N₂O₅。

(5)NO₂ 有较强的氧化性,可使湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝,这与同为红棕色的 Br₂ 蒸气相同,在鉴别两物质时要注意这一点。具体鉴别的试剂有:AgNO₃ 溶液、水、CCl₄ 等。

(6)NO₂ 和 N₂O₄ 易相互转化: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, 所以通常没有纯净的 NO₂ 气体,在进行有关 NO₂ 的计算时,也应注意这一点。

例 7 穆拉德(Murad)等三位教授最早提出 NO 分子在人体内有独特功能。近年来,此领域研究有很大发展,因此这三位教授荣获了 1998 年诺贝尔医学及生理学奖。下列关于 NO 的叙述不正确的是 ()

- A. NO 可以是某些含低价 N 物质的氧化产物
- B. NO 不是亚硝酸酐
- C. NO 可以是某些含高价 N 物质的还原产物
- D. NO 是棕色气体

解析 本题看似很深邃,实际不然,考查的落点是中学化学常见物质 NO 的有关性质。根据 NO 中氮元素的化合价(+2 价)处于中间价态,应用氧化还原反应原理可推知:NO 既可能是低价含 N 物质的氧化产物,又可能是高价含 N 物质的还原产物。根据酸酐概念,亚硝酸酐应是 N_2O_3 。NO 应是无色气体。

答案 D

特别提示

要答好这类“高起点、低落点”试题,首先要克服心理障碍,找准其中化学知识运用的着落点;其次,要掌握好重要基本概念和基本理论。

例 8 NO 分子因污染空气而臭名昭著。近年来,发现少量的 NO 在生物体内许多组织中存在,它有扩张血管、免疫、增强记忆的功能,成为当前生命科学研究热点,NO 亦被称为“明星分子”。试回答下列问题:

(1)NO 对环境的危害在于 ()

- A. 破坏臭氧层
- B. 高温下能使一些金属被氧化
- C. 形成酸雨
- D. 形成光化学烟雾

(2)在含 Cu^+ 的某溶液中,亚硝酸根离子(NO_2^-)可转化为 NO, Cu^+ 和亚硝酸根离子在酸性水溶液中反应的离子方程式为_____。

(3)常温下,将 NO 气体压缩到 $1.01 \times 10^7 \text{ Pa}$,在一个体积固定的容器里加热到 50°C 。反应过程中,气体的压强迅速下降,当降至略小于原压强的 $\frac{2}{3}$ 时不再改变。已知其中一种产物为 N_2O ,写出上述变化的化学方程式。

解析 此题以“明星分子”NO 为切入点,注重中学理论与现代科技前沿的联系。此类题目可以开拓学生知识面,拓展学生眼界。

(1)NO 对环境危害:选项 A 和 D,主要是因为 NO 易形成光化学烟雾,存在如下循环: $\text{NO}_2 + \text{能量} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$ 。易反应的 O_3 又与烃类等进行一系列复杂化学反应,生成能与 NO 反应的自由基,由此形成光化学烟雾。选项 C,NO 易被氧化成 NO_2 , NO_2 遇水生成 HNO_3 ,形成酸雨。

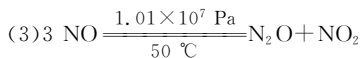
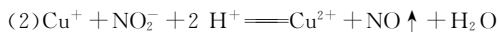
(2) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$,N 元素化合价降低,则 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$,初步写出 $\text{Cu}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO} \uparrow$,由电荷守恒,反应物中应添 2 个 H^+ ,最后产物中生成 1 个 H_2O 分子。

解题技巧

书写信息化学方程式,关键是根据题中所给的条件,初步写出有关的反应物和生成物,再根据氧化还原反应和质量守恒定律配平方程式。

(3)由 $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ (N 化合价降低) 推知另一产物可能为 NO_2 。根据压强的变化, 反应前后气体的化学计量数之比为 3 : 2, 得: $3 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{未知物}$, 则根据 N, O 原子守恒, 未知物应为 NO_2 。

答案 (1)A, C, D



四、磷及其化合物(重点)

1. 磷在自然界的存在状况

1669 年, 德国汉堡的一位炼金术士布兰, 听说黄色的物质里可能含有黄金, 于是幻想从尿中提炼黄金。他把木炭、砂、石灰等跟尿混合, 加热蒸馏, 没有得到黄金, 却意外得到了一种蜡状的白色固体即白磷。

(1)存在形态: 全为化合态, 无游离态的磷。

(2)含磷物质

无机物: 以磷酸盐的形式存在于矿石中。

有机物: 磷是构成蛋白质的成分之一。动物的骨骼、牙齿和神经组织, 植物的果实和幼芽及生物的细胞里都含有磷。

2. 磷的同素异形体

物 质		白 磷	红 磷
物理性质	色、态	白色蜡状固体	红色粉末
	溶解性	不溶于水, 易溶于 CS_2	不溶于 H_2O 和 CS_2
	密 度	1.82 g/cm^3	2.3 g/cm^3
	着火点	$40\text{ }^\circ\text{C}$	$240\text{ }^\circ\text{C}$
	毒 性	剧 毒	无 毒
化学性质	与 O_2 反应	$4 \text{P} + 5 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2 \text{P}_2\text{O}_5$ (白烟)	
	与 Cl_2 反应	$2 \text{P} + 3 \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2 \text{PCl}_3$ (白雾), $2 \text{P} + 5 \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2 \text{PCl}_5$ (白烟)	
相互转化		$\text{白磷} \xrightleftharpoons[\text{加热到 } 416\text{ }^\circ\text{C}, \text{ 升华后冷凝}]{\text{隔绝空气加热到 } 260\text{ }^\circ\text{C}} \text{红磷}$	
保存方法		贮存于密闭容器里, 少量保存水中	密 封
用 途		制 H_3PO_4 , 烟雾弹	制农药、安全火柴

比较：

项 目 概 念	定 义	结 构		化学式	性 质
		相 同	不 同		
同位素	质子数相同,中子数不同的原子	电子层结构	原子核结构	原子表示不同。如 ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$, ${}_1^3\text{H}$	物理性质不相同,化学性质相同
同素异形体	同一种元素组成的不同单质	元素的种类	结构或化学式	元素符号表示相同,化学式可能不同	物理性质不同,化学性质相同

说明 ① 常见的同素异形体有： O_2 与 O_3 、金刚石与石墨、红磷与白磷。

② 同素异形体的物理性质不同,化学性质相同。

③ 同素异形体在一定条件下可相互转化,这种转化是化学变化,而不是物理变化。

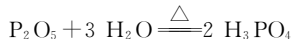
④ 有单质参加或生成的反应不一定是氧化还原反应,如同素异形体的相互转化。

⑤ 同素异形体指的是单质,而同位素指的是原子。

⑥ 由 $2\text{P} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{PCl}_3$ 和 $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{PCl}_5$ 两反应,可推知反应: $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PCl}_5$ 可发生。

3. 五氧化二磷

白色固体,有极强的吸水性——用做干燥剂(是酸性干燥剂,不能干燥 NH_3)。



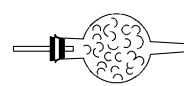
注意 ① 一般净化气体时,除去水蒸气的干燥装置通常放在最后。作为干燥剂的物质须具备两个条件:一是本身要具有很强的吸水性,二是不能与被干燥的气体发生反应。实验室常用的干燥剂可划为三类:

干燥剂	{	酸性干燥剂	浓硫酸:禁用于碱性物质和还原性物质,如 NH_3 , HI , HBr , H_2S
			五氧化二磷:禁用于碱性物质,如 NH_3
		中性干燥剂	无水氯化钙:禁用于 NH_3 和酒精
		碱性干燥剂	固体 CaO , 碱石灰($\text{NaOH} + \text{CaO}$):禁用于酸性物质,如 HCl , Cl_2 , CO_2 等

② 常见气体的干燥装置

洗气瓶:可装液体干燥剂,如浓硫酸。

干燥管:可装固体干燥剂,如碱石灰。

气体干燥装置	液体干燥剂	固体干燥剂
		

例 9 (2002 年全国高考题)关于磷的下列叙述,正确的是 ()

- A. 红磷没有毒性而白磷有剧毒
B. 白磷在空气中加热至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可转变为红磷
C. 白磷可用于制造安全火柴
D. 少量白磷应保存在水中

解析 白磷有毒,红磷无毒,A 选项正确。白磷着火点很低,在空气中缓慢氧化易自燃,B 和 C 两选项不对。少量白磷保存于水中,以隔绝空气,防止白磷自燃。

答案 A,D

特别提示

学习中应记住物质的重要性质,白磷与红磷的转化须隔绝空气。

例 10 已知下列事实:①硝酸酸性比磷酸强;②硝酸显强氧化性,磷酸不显强氧化性;③氮气与氢气直接化合,磷与氢气很难化合;④氨比磷化氢稳定。其中能够说明氮元素的非金属性比磷元素强的是 ()

- A. ①②③ B. ①②④ C. ①③④ D. ②③④

解析 元素非金属性强弱的判断依据:

- a. 元素最高价氧化物水化物的酸性:酸性越强元素的非金属性越强。
b. 非金属单质与氢气化合的难易:越容易化合则元素的非金属性越强。
c. 气态氢化物的稳定性:越稳定则元素的非金属性越强。
d. 非金属间的置换反应:非金属性强的元素可置换出非金属性弱的元素。
e. 非金属单质间的化合反应:生成物中显负价的元素其非金属性强。

因此①③④正确。

答案 C

误区点拨

元素的非金属性与酸的氧化性、单质的熔点无关。

例 11 下列物质中,能在空气中稳定存在的是 ()

- A. 白磷 B. 红磷 C. 五氧化二磷 D. 烧碱
E. 漂白粉 F. 碘化钾

解析 白磷易与空气中的 O_2 化合而自燃,红磷性质稳定在空气中能稳定存在,五氧化二磷易吸收空气中的水而变质,烧碱与 CO_2 反应: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,漂白粉因发生反应: $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{HClO}$ 而不能存在于空气中,KI 也因发生反应: $4\text{KI} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{I}_2 + 4\text{KOH}$ 在空气中不能存在。

答案 B

特别提示

物质的性质决定其保存、制备、存在。如物质能与空气中的 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等物质反应,则该物质不能在空气中稳定存在。

例 12 为了测定红磷在氯气中燃烧的产物,可以根据它的质量增加来确定。现有红磷 31 g,在氯气中燃烧,其质量增加 150 g,由此可判断这个反应中,红磷燃烧的产

物是

()

- A. 只有 PCl_3 B. 只有 PCl_5 C. PCl_3 和 PCl_5 D. 无法确定

解析 红磷的物质的量为 1 mol, 如生成 PCl_3 则增重 $35.5 \text{ g/mol} \times 3 \text{ mol} = 106.5 \text{ g}$, 如生成 PCl_5 则增重 $35.5 \text{ g/mol} \times 5 \text{ mol} = 177.5 \text{ g}$ 。现增重 150 g, 故两种产物都有。

答案 C

解题技巧

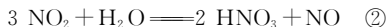
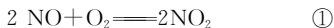
对反应物量不确定的计算, 可用极值法求解。

潜能开发广角

一、连续反应计算

对于连续反应的计算, 可以把几个相关的化学方程式进行叠加。

氮的氧化物与氧气的混合气体溶于水的计算, 有关化学方程式为:



① + ② × 2 得: $4 \text{NO} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{HNO}_3$

① × 3 + ② × 2 得: $4 \text{NO} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{HNO}_3$

例 13 在标准状况下, 将 O_2 和 NO_2 按 1 : 4 的体积比充满干燥烧瓶, 把烧瓶倒置于水中, 瓶内液体逐渐上升。假设烧瓶内溶液不扩散, 最终烧瓶内溶液里溶质的物质的量浓度为 ()

- A. $\frac{1}{14} \text{ mol/L}$ B. $\frac{4}{5} \text{ mol/L}$
C. $\frac{1}{28} \text{ mol/L}$ D. $\frac{1}{42} \text{ mol/L}$

解析 设烧瓶的体积为 $V(\text{L})$, 由 $4 \text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{HNO}_3$ 知, NO_2 的体积为 $\frac{4}{5}V(\text{L})$ 。又知 O_2 和 NO_2 的体积比为 1 : 4, 所以最终液体充满整个烧瓶。溶液的

特别提示

抓住物质的量浓度的定义来解: $c = \frac{n}{V}$ 。

体积为 $V(\text{L})$, NO_2 的物质的量为 $\frac{4}{5}V(\text{L}) \div 22.4 \text{ L/mol} = \frac{1}{28}V(\text{mol})$, 所以硝酸的物质的量浓度为 $\frac{1}{28}V(\text{mol}) \div V(\text{L}) = \frac{1}{28}(\text{mol/L})$ 。

答案 C

例 14 将一定量的二氧化氮充入量筒里, 并将量筒倒置在水槽中, 待量筒中液面不再上升时, 向量筒中缓缓通入氧气。当通入氧气 42 mL 时, 量筒中液面与未通氧气之前等高, 则二氧化氮的体积为 ()

- A. 100 mL B. 72 mL C. 48 mL D. 24 mL

解析 根据题意可知, NO_2 与 O_2 完全反应后, 还应继续通入 O_2 , 继续通入 O_2 的体积

等于原来 NO_2 溶于水后生成 NO 的体积。设 NO_2 的体积为 V ，则由 $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$ 知，生成 NO 的体积为 $\frac{1}{3}V$ ，再根据 $4 \text{NO} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{HNO}_3$ 知， $4 : 3 = \frac{1}{3}V : \left(42 \text{ mL} - \frac{1}{3}V\right)$ ， $V = 72 \text{ mL}$ 。

答案 B

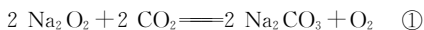
解题技巧

也可用电子守恒解：

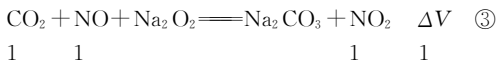
$$\begin{aligned} V(\text{NO}_2) \times 1 &= \\ \left[42 \text{ mL} - \frac{V(\text{NO}_2)}{3} \right] \times 4, \\ V(\text{NO}_2) &= 72 \text{ mL}。 \end{aligned}$$

二、 CO_2 , NO 通过足量 Na_2O_2 的计算

有关反应的化学方程式为：



两化学方程式相加得：



由此可得出下列推论：

(1) 若 $V(\text{CO}_2) = V(\text{NO})$ ， CO_2 和 NO 恰好反应（按③式），剩余气体为 NO_2 ，其体积等于原混合气体体积的 $\frac{1}{2}$ 。

(2) 若 $V(\text{CO}_2) > V(\text{NO})$ ，按③式反应后，剩余的 CO_2 仍按①式反应，即体积仍减小一半，故反应后体积等于原混合气体体积的 $\frac{1}{2}$ 。

(3) 若 $V(\text{CO}_2) < V(\text{NO})$ ，按③式反应后，剩余气体为 NO 和 NO_2 ，反应后的体积大于原混合气体体积的 $\frac{1}{2}$ 。

现把三种情况归纳如下表：

$\frac{V(\text{CO}_2)}{V(\text{NO})}$	计算方程式	剩余气体	剩余气体体积
1 : 1	按③算	NO_2	原混合气体的一半
> 1 : 1	先按③算再按①算	NO_2, O_2	原混合气体的一半
< 1 : 1	仅按③计算	NO, NO_2	大于原混合气体的一半

例 15 将 $x \text{ mL}$ 的 CO_2 通过足量的 Na_2O_2 后，再通入 $y \text{ mL}$ 的 NO ，发现剩余气体的体积为 $\frac{x+y}{2} \text{ mL}$ ，则 CO_2 和 NO 的体积比不可能是 ()

A. 1 : 1 B. 2 : 1 C. 3 : 1 D. 1 : 2

特别提示

把连续反应的化学方程式相加，依据得到的总反应化学方程式讨论求解。

解析 根据上述的分析知：只有当 $V(\text{CO}_2) \geq V(\text{NO})$ 时， CO_2 通过足量的 Na_2O_2

后,反应后气体的体积才为原 CO_2 和 NO 气体总体积的一半。

答案 D

三、环保与新材料信息题

近年来,高考考纲中强调增加化学与社会之间联系的考查,尤其是工业生产、环保、日常生活等方面,如 NO 、 NO_2 对大气污染的治理,新材料的发现等。解这类习题一是把握基本概念,二是要掌握一些解题技巧。

例 16 (2002 年南京市模拟试题)20 世纪初,随着电影业、石油开采加工业、飞机制造业的发展,城市面积、人口、汽车拥用量急剧增加,空气污染日益严重。1952 年,洛杉矶有近 400 名老人因光化学烟雾造成心肺衰竭而死亡。光化学烟雾形成的化学过程是:当汽车尾气产生的 NO_2 在日光照射下分解成 NO 和 O 时,即开始光化学烟雾的循环,不断地产生 O_3 ,这个循环包括了下列 3 个化学方程式,请补充化学方程式②。

(1)① $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$, ② _____, ③ $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$ 。

(2)写出以上 3 个化学反应的总反应式_____。

解析 (1)题目明确指出:光化学烟雾的循环过程包括①②③三个化学反应。这是一个连续反应,由此可推知:反应① $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$ 中的产物 NO 是反应②中的反应物;若要反应③ $\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3$ 不断地产生,就需要反应①不断产生 O ,故反应②的产物必定是 NO_2 ,否则无法实现“循环过程”。因此反应②为: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$; (2)将题中 3 个方程式相加得: $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ 。

答案 (1) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (2) $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ 。

例 17 BGO 是我国研制的一种闪烁晶体材料,曾用于诺贝尔奖获得者丁肇中的著名实验,它是锗酸铋的简称。若知:①在 BGO 中,锗处于最高价态;②在 BGO 中,铋的价态与铋跟氯形成某种化合物时所呈的价态相同,在此氯化物中铋具有最外层 8 电子稳定结构;③BGO 可看成由锗和铋的两种元素的氧化物所形成的复杂氧化物,且在 BGO 的晶体化学式中,这两种氧化物所含氧的总质量相同。请填空:

(1)锗和铋的元素符号分别是_____和_____。

(2)BGO 晶体的化学式是_____。

(3)BGO 晶体中所含铋氧化物化学式_____。

解析 解本题有两个关键:首先要知道锗的元素符号为 Ge ,它是 IVA 元素,最高价 +4 价,铋元素符号为 Bi ,是第 VA 元素。其次是在铋的氯化物中铋具有最外层 8 电子的结构。铋原子最外层有 5 个电子,要达到 8 电子结构,需形成 3 个共用电子对,即显 +3 价,此氯化物应为 BiCl_3 ,则对应的同价态氧化物为 Bi_2O_3 。如果认为 Bi 原子失去最外层 5 个电子形成

解题技巧

对材料信息题,首先要认真阅读材料,全面把握题意;其次在研究问题上不要操之过急,要充分利用推理、判断得出结论。

特别提示

此题告诉考生在平时学习中,对所有主族元素的符号要熟记,其次掌握化合价的实质——对共价化合物其化合价就是共用电子对的对数。

Bi^{5+} 后达到 8 个电子结构就错了。Bi 是第六周期元素, 最外层 5 个电子而次外层是 18 个电子, Bi^{5+} 最外层是 18 个电子。

设 BGO 化学式为 $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot y\text{GeO}_2$, 由两种氧化物含氧量相同得: $3x = 2y, \frac{x}{y} = \frac{2}{3}$,

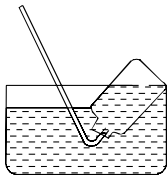
故答案为 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$, 或改写为 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 。

答案 (1)Ge; Bi (2) $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ (3) Bi_2O_3

四、气体的收集

气体的收集是一重要的基本操作, 基本原理是排水或排气收集, 具体收集方法除了课本中介绍的两种基本方法外, 还可从所排的物质考虑, 如排其他液体或其他气体, 如收集 CO_2 可用排饱 NaHCO_3 溶液; 也可从收集气体的器具考虑, 如用排空的塑料袋、球胆等。

例 18 (1) 如图所示, 用排水法收集纯净的 NO 气体, 经多次收集后, 测得水微显酸性。水的 pH 变为微酸性的主要原因是_____。



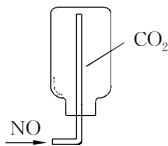
警示误区

水中溶解的少量的 O_2 是解题思维的盲区。解题中应抓住“水微显酸性”推测有硝酸, NO 与 H_2O 不反应, 说明有 O_2 参加了反应。

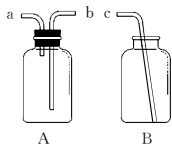
(2) 用排水法收集的 NO 气体往往不够干燥。请用中学化学范围内的简单仪器和常见气体, 设计直接收集干燥的 NO 气体的简单方法(只画实验装置图即可)。

解析 (1) 溶液呈酸性说明有 HNO_3 生成, $\text{NO} \rightarrow \text{HNO}_3$, 联想到 NO 易被 O_2 气体氧化, 所以做氧化剂的是水中溶解的 O_2 ; (2) 题中提到“中学化学范围内的简单仪器和常见气体”, 意思是说还是用排气法收集 NO。那么该气体应是易得、无污染、密度与 NO 差别较大, 可用 CO_2 。

答案 (1) 水中溶解有少量的 O_2 , 与 NO, H_2O 发生反应: $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ (2) 见下图



例 19 (2004 年广东高考题) 用仪器 A、B 和胶管组成装置收集 NO (①收集仪器 A 已经检查气密性, ②除水外不能选用其他试剂)。正确的操作步骤是_____。



特别提示

要注意 NO 易被氧化的特点, 而不能直接选用 B 装置收集。

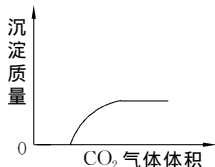
解析 因 NO 易被空气中的氧气氧化, 因此关键是收集气体的仪器中不能有空气。

从题中要求只能用水,想到用排水法收集。

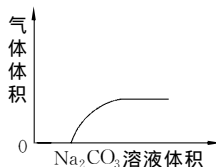
答案 在 A 中加满水,盖紧瓶塞,用胶塞连接 b 和 c 接口,由 a 导入 NO 气体,水通过 b 和 c 排入 B 中。

随堂能力测试

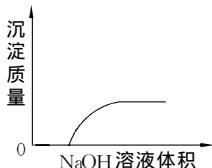
- 五氧化二磷不仅是一种强干燥剂,而且有很强的脱水性,向浓硝酸中加入过量的 P_2O_5 ,能生成一种含氮化合物 M,则 M 可能是 ()
A. N_2 B. NO_2 C. NO D. N_2O_5
- 氮气是空气的主要组成成分,因此有科学家根据蒸汽机的原理,设计制造出了液氮蒸气机,即利用液态氮的蒸发来驱动机车,从而达到保护环境的目的,其原理的主要依据是 ()
A. N_2 在空气中燃烧放热 B. N_2 与 H_2 的反应为放热反应
C. N_2 在空气中约占 78% D. 液态氮的沸点远低于常温
- (2004 年广东高考题)20 世纪 80 年代后期,人们逐渐认识到 NO 在人体内起着多方面的重要作用。下列关于 NO 的说法不正确的是 ()
A. NO 分子中有极性共价键 B. NO 是造成光化学烟雾的因素之一
C. NO 是汽车尾气的有害成分之一 D. NO 分子所含电子总数为偶数
- 某氮的氧化物是大气污染物之一,在一定温度和有催化剂存在下,该氧化物与氨气反应只生成氮气和水,若生成的氮气和水的物质的量之比为 5 : 6,该氧化物的化学式为 ()
A. NO B. N_2O_3 C. NO_2 D. N_2O_5
- 下列实验过程中产生的现象,与对应的图形相符合的是 ()



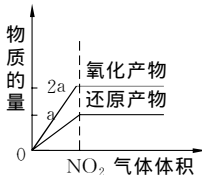
A. 足量的 CO_2 通入 $Ba(OH)_2$ 溶液中



B. 将 Na_2CO_3 溶液滴加入盐酸溶液中



C. NaOH 溶液滴入 $Ba(HCO_3)_2$ 溶液中



D. NO_2 气体通入水中

6. 将 a mL NO , b mL NO_2 , x mL O_2 混合于同一试管里, 将试管口倒置于水中, 充分反应后试管内气体完全消失, 则 x 对 a, b 的函数关系式 $f[x(a, b)]$ 是 ()

A. $\frac{a+b}{2}$

B. $\frac{2a+b}{3}$

C. $\frac{3a+b}{4}$

D. $\frac{4a+b}{5}$

7. (2004 年桂林市模拟试题) 亚硝酸钠 NaNO_2 可用作水泥施工的抗冻剂。它易溶于水, 有咸味, 有氧化性, 也有还原性。在酸性溶液中它能氧化碘离子、亚铁离子。它能将人体内血红蛋白里所含的亚铁离子氧化为三价铁离子使人中毒, 在建筑工地上多次发生把硝酸钠误当作食盐使用, 导致民工中毒的事件。亚硝酸钠和盐酸反应产生亚硝酸, 亚硝酸是不稳定的弱酸, 它只存在于冷的稀溶液中, 易发生如下分解反应

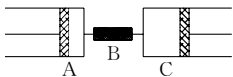


从醋酸、氨水、纯碱、稀盐酸、淀粉碘化钾溶液中选择适当的物质做试剂, 用两种简单的化学实验方法来鉴别亚硝酸钠和氯化钠。

方法一: 试剂是(只用一种试剂) _____; 现象: _____。

方法二: 实验步骤及实验现象是 _____。

8. 80°C , 101.3 kPa 下, 用右图装置进行如下实验。A 中有两种无色气体, C 中有一种无色气体, 它们可能是 NH_3 , O_2 , N_2 , NO , CO_2 等气体, B 管内装有固体。推动 A 的活塞使 A 筒中的气体缓缓地全部通过 B 后进入 C 筒, 使 A 中气体体积为零, C 中的气体由无色变成红棕色, 但其体积换算成同温、同压下并未变化。(不考虑 $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$)



- (1) C 中发生反应的化学方程式是 _____。
- (2) 充分反应后, 将反应后 C 筒中的气体, 用水充分吸收, 在同温、同压下, 气体体积减少一半, 则与水反应前(假定 C 中气体反应非常彻底) C 中的气体是 _____。
- (3) 若实验开始前 C 中气体的体积(换算成标准状况)为 2.24 L , 则进入 C 中的气体体积(标准状况)是 _____ L 。
- (4) 已知实验前 A 中气体体积为 1.96 L (标准状况), 实验后 B 管增重 0.85 g , 则实验前 A 中气体成分是 _____, 气体质量是 _____ g 。
9. (2004 年北京西城区试题) 将镁带在空气中燃烧的产物全部溶解在 $50 \text{ mL } 1.8 \text{ mol/L}$ 的盐酸中, 再以 $20 \text{ mL } 0.9 \text{ mol/L}$ 的 NaOH 溶液中和, 至溶液 $\text{pH}=7$ 。然后在此溶液中加入过量的热碱, 使溶液中的氨全部释放。经测量氨为 0.006 mol 。计算镁带的物质的量。