

志鸿教育备课资料包高二化学（一）

为何存放稍久的红磷表面常见有水分？

红磷虽然没有白磷那样活泼，但存放较久的红磷表面上也能被空气缓慢氧化成 P_2O_3 ，特别是当有微量铁或铜存在时，这种缓慢氧化作用比较容易进行。生成的 P_2O_3 有强的吸湿性，易吸收空气中的水分而生成亚磷酸： $P_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3PO_3$ ，亚磷酸较易潮解吸湿，所以存放较久的红磷，表面变成液体，实质是亚磷酸溶液，而非水分。

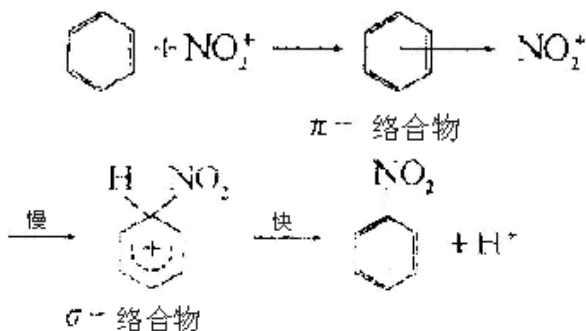
摘自《中学化学》作者：祁春贵

浅析苯的硝化反应

1. 苯的硝化反应机理

苯是富电子基团，它的硝化反应是在苯环上引入一个硝基的亲电取代反应。经光谱分析、凝固点降低和动力学研究结果表明，硝化反应中的亲电试剂是硝基正离子 (NO_2^+)。 NO_2^+ 的亲电性很强，它首先进攻苯环，与苯环上的 $f\pi$ 电子云形成 $f\pi$ —络合物，此时两者的作用只是微弱的，尚未生成新的共价键，继

而 NO_2^+ 与苯环上的某一碳原子形成一个 σ 键，则得到 σ - 络合物，该碳上的那个 H 随即消除，即得硝基苯。

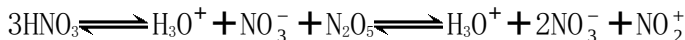
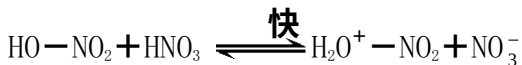


2. 浓 HNO_3 的成分分析

稀 HNO_3 溶液中 HNO_3 发生电离： $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}^+$

溶液中没有 NO_2^+ ，所以苯的硝化不能用稀 HNO_3 。

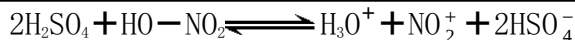
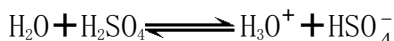
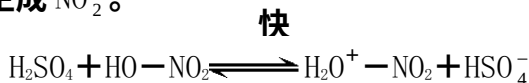
浓 HNO_3 溶液中 HNO_3 要发生自偶电离：



实验证明，浓 HNO_3 中主要是以酸分子形式存在，已电离的 H^+ 和 NO_3^- 很少，有一定量的硝基正离子，且随 HNO_3 浓度的增加，自偶电离平衡向右移动。

3. 混酸成分分析

浓 HNO_3 中含有浓度很低的 NO_2^+ ，在浓 H_2SO_4 中有利于 NO_2^+ 的生成。但这时浓 H_2SO_4 在反应中不是脱水剂，而是与浓 HNO_3 作用生成 NO_2^+ 。



上述反应基本是完全的，且 H_2SO_4 浓度越大，其反应越彻底， NO_2^+ 的含量越大。

4. 结论

(1) 只用浓 HNO_3 ，没有浓 H_2SO_4 的存在，会减慢硝化反应速率，但反应仍能进行。

(2) 混酸中的浓 H_2SO_4 并不是对苯而是对硝酸起作用；也不是脱水剂，而是与 HNO_3 作用生成硝基正离子 (NO_2^+)，实质上起催化剂作用。

(3) 水对硝化有抑制作用，因为水的碱性比 HNO_3 、 H_2SO_4 强，与 H^+ 生成 H_3O^+ ，干扰 NO_2^+ 的形成，故混酸含水量越少，硝

化的活性越大。混酸中 H_2SO_4 用量越多，溶液中质子化的硝酸越多，因而 NO_2^+ 也越多，混酸的活性越大，所以混酸中浓 H_2SO_4 宜多一些 [n (浓 HNO_3) : n (浓 H_2SO_4) $\approx 1:2$]。实际中，高中化学（必修）教材第二册[实验 4—15]的用量即是如此。

(4) 只要能够提供 NO_2^+ 即可进行硝化反应，如无水硝酸（即硝酸销 $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ ），低温时它是固体，在 CCl_4 溶液中不用催化剂即可作为硝化试剂进行反应。其他的硝化试剂还有 $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$ 、 $(\text{NO}_2)_2^+ \text{SiF}_6^-$ 、 $\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$ 、 $\text{NO}_2^+ \text{AsF}_6^-$ 等等。

同素异形体的互变是什么变化？

由同种元素组成的具有不同性质的单质叫这种元素的同素异形体。在一定条件下，很多同素异形体可以相互转化，如氧气和臭氧的互变、金刚石和石墨的互变、白磷和红磷的互变、单斜硫和菱形硫的互变等。那么，同素异形体之间的互变究竟是物理变化，还是化学变化？

众所周知，严格说来，化学变化的实质是物质内部发生了化学键的断裂，原子以新的化学键重新组合成新的物质，而物理变化过程中，则没有旧键的断裂和新键的生成。因此，要判断同素异形体之间的相互转变属于什么变化，这要看在转变过程中有无化学键的断裂和生成。

形成同素异形体的方式可归纳为三种：①组成单质分子的原子个数不同，如 O_2 和 O_3 ；②单质晶体中原子的排列方式不同，如金刚石和石墨、白磷和红磷；③单质晶体中分子的排列方式不同，如单斜硫和菱形硫。

以第一种方式形成的同素异形体，由于分子中原子个数不同，它们之间的转变必然存在旧键的断裂和新键的形成。

以第二种方式形成的同素异形体，由于晶体中原子的排列方式不同，它们之间的转变也一定存在旧键的断裂和新键的形成。例如石墨转变成金刚石的过程中，石墨晶体中的碳原子似正六边形平面网状的片层结构，转变成金刚石晶体中碳的正四面体型空间网状结构。所以这一类同素异形体间的互变也一定是化学变化。

以第三种方式形成的同素异形体，由于只是晶体中分子排列方式不同，一般认为其转变过程中分子组成和结构未发生变化，不存在化学键的断裂和生成。这一类同素异形体之间的变化应属物理变化。

总之，同素异形体之间的转变究竟是物理变化，还是化学变化，或两者兼而有之，理应具体情况具体分析。

不过，有人在不同场合下，将上述同素异形体的互变、物质晶型的变化，乃至物态（气、液、固）的变化都归入了（广义的）化学变化，（分子间键力变了，由量变达到一定的质变），似乎亦无不可。

摘自《中学生化学报》作者：罗企前

光化学烟雾

光化学烟雾的形成过程是很复杂的，通过实验室模拟研究，已初步弄清了它们的基本化学过程。大体上为：

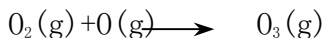
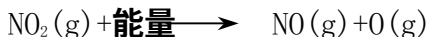
（1）被污染空气中的 NO_2 的光分解。

（2）在被污染的空气中同时存在着许多有机物，它们与空气中的 O_2 、 O_3 、 NO_2 起反应，氧化成一系列有机物，生成烟雾。

（3）氧化过程中的中间产物导致 NO 向 NO_2 转化，并导致有毒物质的产生。

光化学烟雾一般发生在大气相对湿度较低，气温为 $24^\circ\text{C} \sim 32^\circ\text{C}$ 的夏季晴天，污染的高峰出现在中午或稍后。可能由于日光照射情况不同，光化学烟雾除显淡蓝色外，有时带紫色，有时带褐色光化学烟雾能在空气中远距离传播。

当来自太阳光的光子激发 NO_2 分解成 NO 和氧原子时, 光化学烟雾的循环便开始了。



NO_2 是有毒、有刺激性气味的气体, O_3 是一种十分强的氧化剂, 它是使植物在烟雾中受害的主要原因。

氧化性极强的 O_3 跟光化学烟雾中的第三种主要成分——烃进行一系列复杂的化学反应。烃是汽车从汽油箱中逸出或在汽油不完全燃烧时生成的。

下面的化学方程式代表光化学烟雾的主要成分和产物, 汽车排气+阳光+ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{O}_3(\text{g}) + \text{NO}_x(\text{g}) +$ 有机化合物
+ $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (烃+ $\text{CO} + \text{NO}_x$)

(氧化剂和刺激剂)

光化学烟雾的反应机理很复杂, 其中对动植物和材料有害的是 O_3 、PAN、丙烯醛、甲醛等等。

光化学烟雾刺激人的眼、鼻、气管和肺等器官, 使人发生眼红流泪、气喘咳嗽、头晕恶心等症状。

为了预防和控制光化学烟雾的发生, 环境科学工作都提出了许多办法。例如, 设法减少氮氧化合物的排放; 对石油、氮肥、

硝酸等工厂的排废严加控制,以减少氮的氧化物和烃的蒸发和排放;严禁飞机在航行途中排放燃料;严禁使用化学抑制剂和消毒剂等。然而,比较好的方法还是在排放氮的氧化物之前把它转化为氮气,把烃转化为 CO_2 和水。

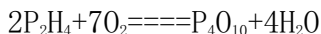
摘自《中学化学》作者:薛秀学

鬼 火

夜间在有些荒原墓地,有时可见到淡绿色火光时明时灭。迷信的人说是“鬼火”。我们知道世间本无鬼,那么“鬼火”又是怎么回事呢?

原来,人体内以及其他一些动物体内含有磷的化合物。如成人身体内一般约含 700 克左右的磷,在骨骼中最多,约占体内总磷量的 80%。当人或某些动物尸体腐烂变质时,体内磷的化合物就会分解产生磷化氢(PH_3 又称磷)和联磷(P_2H_4),二者都有剧毒。 PH_3 常温下为无色气体,有类似大蒜的气味,沸点 -87.4°C ,着火点 150°C 。而 P_2H_4 常温下为无色液体,沸点 51.7°C ,易挥发,其蒸气常温下在空气中就能自燃,并引发 PH_3 燃烧,二者燃烧时发出淡绿色的光。这就是所谓的“鬼火”。当人走动时由于带动空气,“鬼火”也会随人“走动”。它们燃烧的方程式 [F:\新建](#)

[写字板文档.doc](#) 为: $4\text{PH}_3 + 8\text{O}_2 \xrightarrow{\text{光}} \text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O}$



光

但是液态 P_2H_4 见光即分解: $3\text{P}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{光}} 4\text{PH}_3 + 2\text{P}$, 这两种产物在常温下不能燃烧, 所以在有光处或白天无 “鬼火”, “鬼火” 只在夜晚时才可能出现。

摘自《中学生化学报》作者: 盖志斌 周晋国

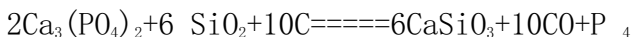
白磷、红磷、火柴

白磷是无色蜡状固体, 遇光逐渐变成黄色, 所以又叫黄磷。熔点为 44°C , 沸点 281°C , 它几乎不溶于水, 也很难溶于乙醇和甘油, 但易溶于 CS_2 , 而在三氯甲烷、苯或乙醚中的溶解度就小得。白磷有很大的毒性, 如果成年人误服 0.1 克, 就会丧命; 溅落在人体上, 也会使人灼伤并中毒。(误服白磷中毒可迅速内服 0.1% CuSO_4 溶液催吐以达解毒目的)。把白磷放在暗处, 就能看到它发出的浅绿色的光。白磷在空气中 40°C 时就自燃, 因此一般总把它 “囚禁” 在水中。

1669 年, 德国炼金术士布兰德将蒸干的尿隔绝空气加热而首次制得白磷, 他因此成为磷元素的发现者。

至今为止, 还未曾发现过天然存在的单质磷。目前, 工业上单质磷是用来自磷矿石的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 同砂子和焦炭在电炉中加热制得的。其方程式为:

高温



使反应中生成的磷蒸气(以及 CO) 通过冷水迅速冷却, 便可得到固态的白磷。

将白磷隔绝空气加热到 260°C 就逐渐转化为暗红色粉末状的红磷。红磷无毒, 在水、 CS_2 、乙醚等溶剂中都不溶, 着火点约 240°C 。红磷的反应活性比白磷要低一些。

首先用作火柴的发火药是白磷。一般认为, 世界上最早用的火柴是欧洲的黄(白)磷火柴, 但是对发明这种火柴具体的人和年代, 说法不一致。综合各种看法, 发明的时间可以说是在 18 世纪 10 年代中至 30 年代中大约 20 年的范围内。这种火柴的火柴头上主要涂有硫黄、黄磷和氧化剂[如铅丹 (Pb_3O_4) 或二氧化锰等]。这种火柴只要在火柴盒两面的砂纸上或在其他任何粗糙的固体表面上一擦, 黄磷便着火而引起硫黄及火柴秆的燃烧。这种火柴因黄磷有剧毒和易引起火灾, 在使用和生产过程中都不安全。所以, 问世不多年, 便有人用磷和硫制成无毒

的 P_4S_3 (纯的为黄色, 一般近黑色) 代替黄磷, 发明了新型的“磨擦火柴”, 但这种火柴也是在任何粗糙的固体表面上一擦便能起火, 还是不安全。

18 世纪 40 年代, 首次从白磷制得了红磷。随后不久, 到 50 年代便有人发明了以红磷为发火剂的安全火柴 (高中课本第二册第 21 页已作介绍), 也就是现在常用的火柴。而黄磷火柴和磨擦火柴都早已先后被淘汰了。

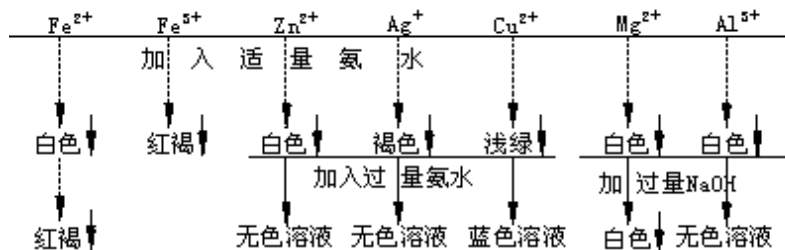
选自《中学生化学报》作者: 韩俊、罗军

氨水在化学中的应用

氨水是中学化学中常用的试剂, 它可以作为制备其他重要试剂的原料, 还可作为一些重要阳离子的鉴定和分离试剂。现将其归纳如下:

一、 作为沉淀剂以鉴定某些阳离子

中学化学中, 不少重要的金属阳离子能与氨水作用生成沉淀, 根据沉淀的颜色、碱溶性及整个过程的现象, 可以判断出是哪种阳离子。氨水与一些阳离子作用情况如下表:



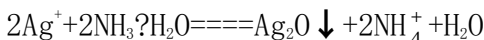
例：有一种含三种阳离子的水溶液，向其中加入过量氨水，过滤，滤液无色，再用过量氨水洗涤纸上的沉淀之后，将其转移到浓 NaOH 溶液中，沉淀完全溶解，得无色溶液，原溶液中含金属离子是（ ）

- (1) $\text{Ag}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ (2) $\text{Ag}^{+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ (3) $\text{Ag}^{+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$
 (4) $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ (5) $\text{Zn}^{+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$

[分析] 参照上述图表，正确答案是（3），因为加入过量氨水后， $\text{Ag}^{+}, \text{Zn}^{2+}$ 分别以 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ 和 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的形式存在，故滤液无色。 Al^{3+} 则与氨水作用生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀留在滤纸上，转移到 NaOH 溶液中，生成了 NaAlO_2 而完全溶解，符合题目要求。

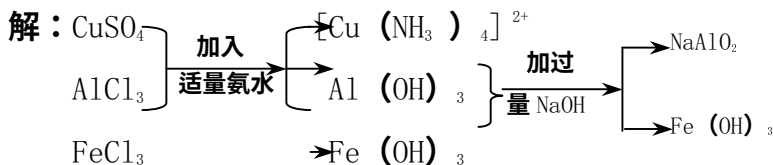
二、作为络合剂以分离物质或制备试剂

适量氨水可使 $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{+}, \text{Zn}^{2+}$ 等离子沉淀，过量氨水又使其沉淀因络合反应而溶解。利用此性质，可制备有机反应中的主要试剂“银氨溶液”。

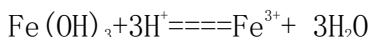
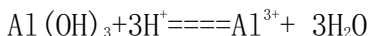
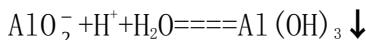
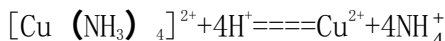


在分离物质时，起关键性作用。

例：有一混和物由 CuSO_4 、 AlCl_3 、 FeCl_3 三种成分组成，试用化学方法将其一一区分开。



物质复原：



三、利用弱碱性制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ：

由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能与强碱作用，所以 AlCl_3 为原料制取

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ，我们采用氨水而不用 NaOH 。

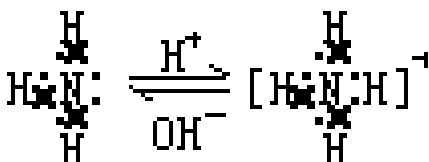
摘自《中学生化学报》作者：吴建国

氨、铵、液氨和氨水

氨是氮的一种气态氢化物，它能单独存在。分子结构中氮原子仍有一个孤对电子。分子形状呈三角锥形，氮原子位于锥顶，三个氢原子位于锥底，N—H键之间键角为 $107^{\circ}18'$ ，属极性分子。

铵是带一个单位正电荷的离子，用 NH_4^+ 表示。它不能单独存在，只有在铵盐或氨水中与另一种阴离子（酸根离子或 OH^- ）同时存在。

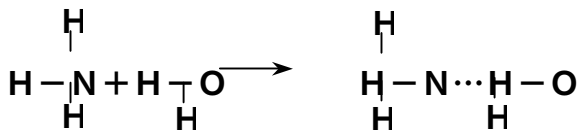
氨和铵离子在酸性或碱性条件下可以互相转化：



氨分子的电子式 NH_4^+ 的电子式

液氨是将气态氨在常压下冷却到 -33.35°C 或常温下加压到 7~8 个大气压后凝结而成的无色液体。它与气态氨是同一种物质。由于氨分子之间易形成氢键，所以易液化。氨气和液氨只是存在状态不同，液氨和氨气一样，都是纯净物，不含水。

氨水是氨气溶于水的水溶液，是混合物。当氨溶于水中时，由于氮原子的电负性较大而原子半径小，能与水分子里的一个氢原子形成氢键，结合成一水合氨：



即： $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

氨溶液在低温时，可析出一水合氨的晶体，它的熔点是一7 9℃，因此 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是氨存在于水溶液里的主要形式。水合氨在水溶液里只能电离出极少量的 NH_4^+ 和 OH^- 。2 0℃时，在 0.1 mol/L 的氨水中只有 1.34% 发生电离，所以氨水表现为弱碱性： $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 。可见氨水里主要成分是氨分子、水分子，一水合氨分子以及少量 NH_4^+ 和 OH^- ，当然还有更少量的 H^+ 。

摘自《中学生化学报》作者：王立民

浓 HNO_3 为何常呈黄色

高二化学必修本第 31 页上讲 HNO_3 呈黄色的原因是： HNO_3 见光分解产生的 NO_2 溶于 HNO_3 所致。对此解释，很多学生不明

白，因为他们知道， NO_2 和 O_2 的混和气体如果按体积比 4:1 收集于试管，倒置水中，试管应充满水，因为： $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ ，而浓 HNO_3 分解产生的 NO_2 和 O_2 也恰好是 4:1，依此推理， HNO_3 分解产生的 CO_2 和 O_2 又会溶于 HNO_3 与水反应，怎会使 HNO_3 呈黄色？其实，浓 HNO_3 常呈黄色应作如下解释： HNO_3 分子与水分子相遇时， HNO_3 分子要带结晶水，通常 68% 的 HNO_3 结合 32% 的水，即 $17 \text{HNO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ，当硝酸很浓时，在 HNO_3 中相对自由的 H_2O 分子少， HNO_3 分解产生的 NO_2 和 O_2 虽是 4:1，但 NO_2 不可能完全又与 O_2 、 H_2O 反应生成 HNO_3 ，而只有溶于 HNO_3 ，不发生化学变化， NO_2 本身为红棕色，溶于 HNO_3 后呈黄色。

摘自《中学生化学报》作者：吴纯良

金属的钝化

有的金属（或合金）由于受某些氧化剂作用后其表面状况发生了改变，使金属（或合金）的化学活动性大大降低，耐腐蚀性大大增强，这种现象称为金属的钝化。

例如： Fe 可与稀 HNO_3 反应而溶解，但是，如果把 Fe 浸在密度大于 1.25 g/cm^3 的浓 HNO_3 中，铁却钝化而不溶。 Fe 在浓

HNO_3 中钝化后，不仅在稀 HNO_3 中也不能再溶解，而且不能从铜盐（如 CuSO_4 ）溶液中置换出铜。

不仅铁，其它多种金属也可以发生钝化。例如： Cr 、 Ni 、 Co 、 Mo 、 Al 、 Ta 、 Nb 和 W 等，其中最易钝化的金属是 Cr 、 Mo 、 Al 、 Ni 。不仅硝酸，其它强氧化剂如浓 H_2SO_4 、氯酸、碘酸、重铬酸钾、高锰酸钾等，都可以使某些金属钝化，甚至空气中的氧气也能使有的金属（如 Al 、 Cr 等）钝化。

有许多因素能破坏钝化状态，或者阻止金属钝态生成。将溶液加热或加入活性离子如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等和还原性气体如 H_2 （特别在加热时）都能使钝态金属活化。

为什么金属会发生钝化现象？现在大多认为金属的钝化是由于金属跟介质作用而生成了一层极薄的肉眼看不见的保护膜的结果。这层薄膜最经常的是金属的氧化物。如铁与浓 HNO_3 作用，铁表面被氧化成结构较复杂，组成为 Fe_8O_{11} 的氧化物。这层氧化膜厚度是 $30 \times 10^{-10} \sim 40 \times 10^{-10} \text{m}$ ，化学性质很不活泼，将 Fe 表面和介质完全隔绝，从而使铁处于钝态。

某些金属的钝化也可由阳极氧化来实现。阳极氧化是将金属制件作阳极利用电解法使其表面上形成氧化物薄膜的过程。像 Al 、 Mg 、 Cu 、钢等制件都可用此法钝化。