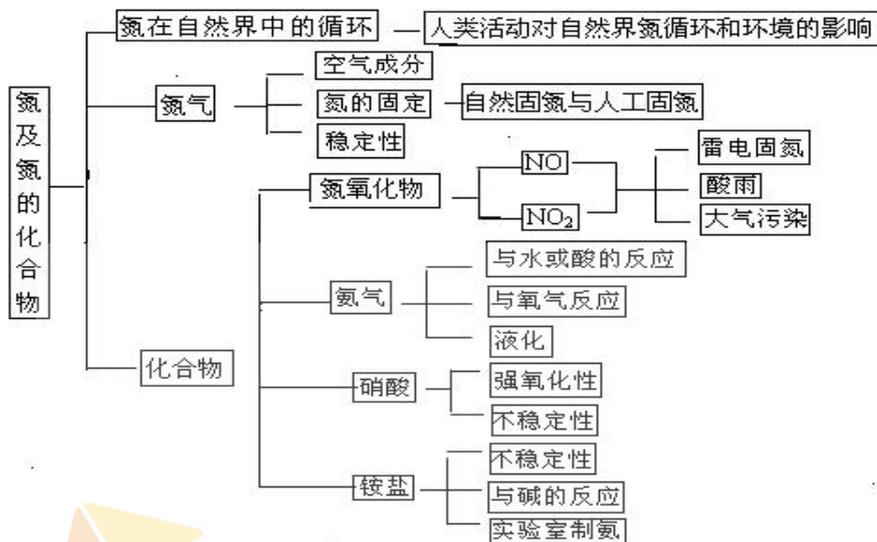




氮族元素及其化合物

◎ 高考怎么考



自检自查必考点

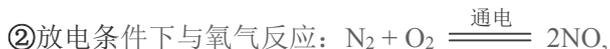
氮单质：

物理性质：无色无味的气体，难溶于水，是空气的主要成分。

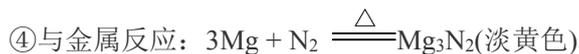
电子式： $\text{N}::\text{N}$

用途：合成氨、保护气

化学性质：①通常情况氮气的性质比较稳定，常用作保护气



自然固氮主要是雷雨和豆科植物的根瘤菌的固氮。



例题讲解

【例 1】氮气与其他单质化合一般需要高温，有时还需高压等条件，但金属锂在常温、常压下就能与氮气化合生成氮化锂，这是因为 ()

①此反应可能是吸热反应



②此反应可能是放热反应

③此反应可能是氮分子不必先分解成为原子④此反应前可能氮分子先分解成为原子

A. ①② B. ②④ C. ②③ D. ①④

【来源】2013年陕西师大附期中

【答案】C

【例2】氮化硅(Si_3N_4)是一种新型陶瓷材料,它可由石英与焦炭在高温的氮气流中,通过以下反应制得:
 $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$ 。下列叙述正确的是 ()

- A. 在氮化硅的合成反应中, N_2 是还原剂, SiO_2 是氧化剂
 B. 上述反应中每生成 $1\text{mol Si}_3\text{N}_4$, N_2 得到 12mol 电子
 C. 若已知上述反应为放热反应, 升高温度, 其平衡常数增大
 D. 若使压强增大, 上述平衡向正反应方向移动

【来源】2011年安徽阜阳

【答案】B

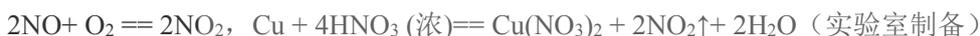
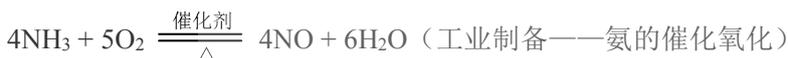
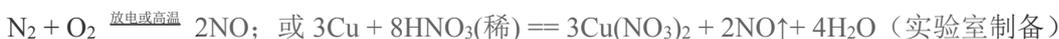


自检自查必考点

氮的氧化物:

氮元素有+1、+2、+3、+4、+5等五种正价态, 对应 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_4 、 N_2O_5 六种氧化物, 其中 N_2O_3 和 N_2O_5 分别是 HNO_2 和 HNO_3 的酸酐。

1. NO 和 NO_2 的生成



2. NO 和 NO_2 的物理性质

NO : 通常为无色无味的有毒气体, 难溶于水, 比空气密度略大。

NO_2 : 通常为红棕色、有刺激性气味的有毒气体, 比空气密度大, 易液化, 易溶于水。

3. NO 和 NO_2 的化学性质

NO : 极易被氧化成红棕色气体 NO_2 ;



NO_2 能使湿润的淀粉-KI 试纸变蓝: $2\text{NO}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KNO}_2 + \text{I}_2$ 。



NO 、 NO_2 均能与 NH_3 发生归中反应生成 N_2 。 $3\text{NO}_x + 2x\text{NH}_3 = (3+2x)/2\text{N}_2 + 3x\text{H}_2\text{O}$ 。

【拓展】有关 NO、NO₂、O₂ 混合气体溶于水的计算，主要化学反应情况：

(1) NO₂ 或 NO₂ 与 N₂ 的混合气体溶于水时，可依据 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ ，利用气体体积变化差值进行计算。

(2) NO₂ 和 O₂ 的混合气体溶于水时，依据如下表格计算

NO ₂ 与 O ₂ 的体积比	发生的化学反应	剩余气体
=4:1	$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$	无
<4:1	$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$	O ₂
>4:1	$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	NO

(3) NO 和 O₂ 的混合气体溶于水时，依据如下表格计算

NO 与 O ₂ 的体积比	发生的化学反应	剩余气体
=4:3	$4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$	无
<4:3	$4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$	O ₂
>4:3	$4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$	NO

(4) NO、NO₂、O₂ 三种混合气体溶于水时，可先按 (1) 求出 NO₂ 与水反应生成 NO 的体积，再加上原混合气体中的 NO 按 (3) 方法进行计算。

化学计算题有时会遇到两个反应（或多个反应）相循环的情况，即两个反应的反应物互为对方的生成物，这种情况如果按实际发生的反应方程式进行计算就会无法求出结果，正确的解法是通过适当的调整反应方程式的化学计量数，将两个方程式合并，消去中间产物，得到初始反应物的总反应化学方程式，并用来进行计算。

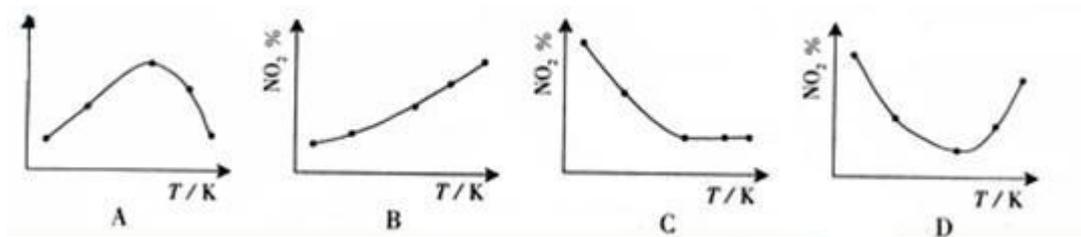
例题讲解

【例 3】同温同压下，在 3 支相同体积的试管中分别充有等体积的 2 种气体，它们是 (1) NO 和 NO₂ (2) NO₂ 和 O₂ (3) NH₃ 和 N₂。现将 3 支试管均倒置于水槽中，充分反应后剩余气体的体积分别是 V₁、V₂、V₃，则下列关系正确的是 ()

- A. V₁>V₂>V₃ B. V₁>V₃>V₂ C. V₂>V₃>V₁ D. V₃>V₁>V₂

【答案】B

【例 4】取五等份 NO₂，分别加入温度不同、容积相同的恒容密闭容器中，发生反应： $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ， $\Delta H < 0$ 反应相同时间后，分别测定体系中 NO₂ 的百分量 (NO₂%)，并作出其随反应温度 (T) 变化的关系图。下列示意图中，可能与实验结果相符的是



【答案】BD

【例 5】X、Y、Z、W 为含有相同电子数的分子或离子，均由原子序数小于 10 的元素组成，X 有 5 个原子核。通常状况下，W 为无色液体。已知： $X+Y \xrightarrow{\Delta} Z+W$

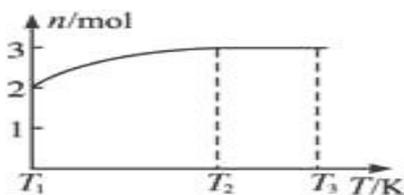
- (1) Y 的电子式是_____。
- (2) 液态 Z 和 W 的电离相似，都可电离出电子数相同的两种离子，液态 Z 的电离方程式是_____。

(3) 用图示装置制备 NO 并验证其还原性。有下列主要操作：

- a. 向广口瓶内注入足量热 NaOH 溶液，将盛有铜片的小烧杯放入瓶中。
- b. 止水夹，点燃红磷，伸入瓶中，塞好胶塞。
- c. 待红磷充分燃烧，一段时间后打开分液漏斗旋塞，向烧杯中滴入少量稀硝酸。



- ① 步骤 c 后还缺少的一步主要操作是_____。
- ② 红磷充分燃烧的产物与 NaOH 溶液反应的离子方程式是_____。
- ③ 步骤 c 滴入稀硝酸后烧杯中的现象是_____。
反应的离子方程式是_____。
- (4) 一定温度下，将 1 mol N₂O₄ 置于密闭容器中，保持压强不变，升高温度至 T₁ 的过程中，气体由无色逐渐变为红棕色。温度由 T₁ 继续升高到 T₂ 的过程中，气体逐渐变为无色。若保持 T₂，增大压强，气体逐渐变为红棕色。气体的物质的量 n 随温度 T 变化的关系如图所示。

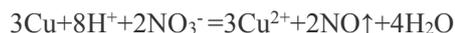


- ① 温度在 T₁~T₂ 之间，反应的化学方程式是_____。
- ② 温度在 T₂~T₃ 之间，气体的平均相对分子质量是（保留 1 位小数）_____。

【答案】(1) $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H}]^+$ (2) $2\text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$

(3) ① 打开止水夹，通入少量氧气 ② $\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{OH}^- = 2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$

③ Cu 片逐渐溶解，有无色气泡产生，溶液由无色变为蓝色

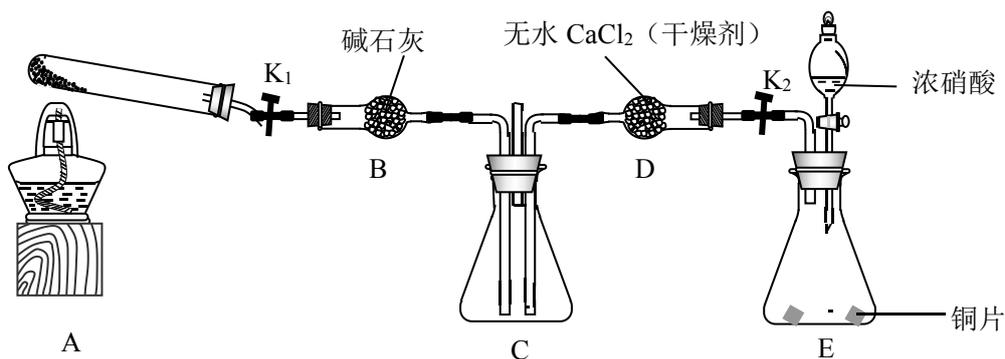


(4) ① $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ ② 30.7

【例 6】某化学课外活动小组通过实验研究 NO₂ 的性质。

已知： $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

任务 1：利用下图所示装置探究 NO₂ 能否被 NH₃ 还原（K₁、K₂ 为止水夹，夹持固定装置略去）。



- (1) E 装置中制取 NO_2 反应的化学方程式是_____。
- (2) 若 NO_2 能够被 NH_3 还原，预期观察到 C 装置中的现象是_____。
- (3) 实验过程中，未能观察到 C 装置中的预期现象。该小组同学从反应原理的角度分析了原因，认为可能是：
- ① NH_3 还原性较弱，不能将 NO_2 还原；② 在此条件下， NO_2 的转化率极低；
- ③ _____。
- (4) 此实验装置存在一个明显的缺陷是_____。

任务 2：探究 NO_2 能否与 Na_2O_2 发生氧化还原反应。

- (5) 实验前，该小组同学提出三种假设。

假设 1：二者不反应；

假设 2： NO_2 能被 Na_2O_2 氧化；

假设 3：_____。

- (6) 为了验证假设 2，该小组同学选用任务 1 中的 B、D、E 装置，将 B 中的药品更换为 Na_2O_2 ，另选 F 装置（如右图所示），重新组装，进行实验。



- ① 装置的合理连接顺序是（某些装置可以重复使用）_____。
- ② 实验过程中，B 装置中淡黄色粉末逐渐变成白色。经检验，该白色物质为纯净物，且无其他物质生成。推测 B 装置中反应的化学方程式为_____。

【来源】2012 年海淀一模

【答案】(1) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) C 装置中混合气体颜色变浅

(3) 在此条件下，该反应的化学反应速率极慢。

(4) 缺少尾气吸收装置

(5) NO_2 能被 Na_2O_2 还原

(6) ① EDBDF 或 EDBF

② $2\text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3$



自检自查必考点

氮的氢化物：

1、NH₃:

物理性质：无色有刺激性味的气体，极易溶于水（1:700），易液化。

分子结构：三角锥形极性分子

氨气的实验室制法： $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

或向浓氨水加入到 CaO 或 NaOH 固体制氨气。

工业制法： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{催化剂}]{\text{高温高压}} 2\text{NH}_3$

干燥：不能用酸性干燥剂和 CaCl₂ 干燥(易形成 CaCl₂ · 8NH₃)

用途：工业原料（生产氮肥、硝酸、铵盐等），有机合成，致冷剂

化学性质：①与水反应： $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,

【拓展】氨溶于水后，大部分氨分子与水反应生成一水合氨分子，一小部分一水合氨分子电离成铵根和氢氧根，因此氨水显碱性。可用湿润的红色石蕊试纸来检验氨气的存在。

②易与酸性物质的反应： $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$,

$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ 可用浓盐酸来检验氨气的存在，现象为白烟；

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_3$ （该反应是侯氏制碱法的第一步）

③催化氧化： $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (是工业生产硝酸的基础反应)。

$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ (纯氧) $\xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

$3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\Delta} 3\text{Cu} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

④与氯气反应： $3\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{HCl}$,

氨气足够时： $3\text{Cl}_2 + 8\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$

⑤与 Ag⁺作用： $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ 络离子

⑥使红色石蕊试纸变蓝

2、N₂H₄:

物理性质：无色油状液体，有刺激性气味，有吸湿性。

化学性质：在空气中发烟，燃烧时呈紫色火焰；液体中分子以二聚体存在；有强还原性和腐蚀性。

① 在碱性溶液中，N₂H₄ 是个强还原剂：能将 AgNO₃ 还原成单质银；

它也可以被卤素氧化： $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{X}_2 \rightleftharpoons 4\text{HX} + \text{N}_2$

② N₂H₄ 在空气中燃烧或与过氧化氢 H₂O₂ 反应时，都能放出大量的热，因此可用作火箭燃料，做火箭的推进剂有强还原性和腐蚀性。

高温加热时分解为氮气、氢气和氨气。 $2\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\uparrow + \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2$

3、铵盐

(1) 铵盐的生成——氨气与酸生成铵盐： $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3$

(2) 铵盐的化学性质

① 铵盐受热分解： $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3\uparrow + \text{HCl}\uparrow$ （并不是所有铵盐分解生成氨气， NH_4NO_3 ）

② 铵盐与碱反应： $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3\uparrow + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(3) 铵盐的检验

① NaOH 溶液法：把 NaOH 溶液加到某物质的固体或溶液里，加热后产生的气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝（或蘸有浓盐酸的玻璃棒相互靠近有白烟），据此可以判断该物质是铵盐。

② 碱石灰法：把碱石灰与某物质的固体混合在研钵里研磨，生成的气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝，就可以判断该物质是铵盐。

【总结】都是利用铵盐与强碱反应生成氨气，氨气可以使湿润的红色石蕊试纸变蓝来证明。

例题讲解

【例 7】氢化铵（ NH_4H ）与氯化铵结构相似，又已知 NH_4H 与水反应有氢气产生，下列叙述不正确的是

A NH_4H 的电子式是： $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ [\text{H} : \text{N} : \text{H}]^+ [\text{H}]^- \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$

B NH_4H 固体投入少量水中，有两种气体产生

C NH_4H 中的 H^- 离子半径比锂离子半径大

D NH_4H 溶于水后，形成的溶液呈酸性

【答案】D

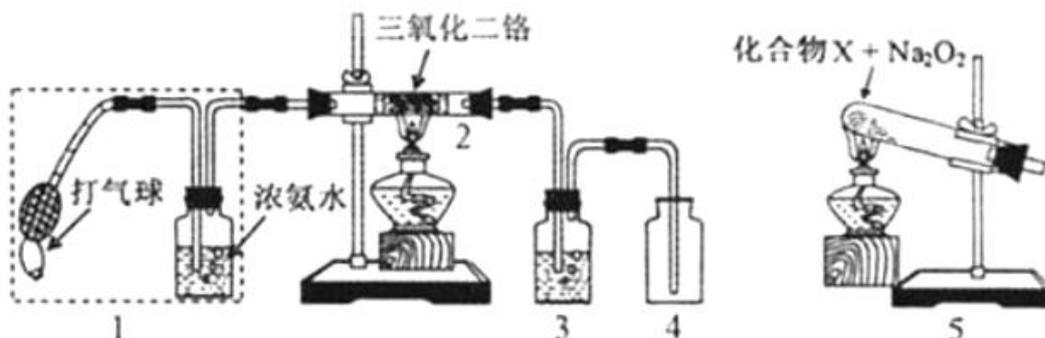
【例 8】对于铵盐的描述都正确的是

- ① 都溶于水 ② 都是白色晶体 ③ 都有刺激性气味 ④ 加热后都有 NH_3 放出
⑤ 与碱混合后加热都有 NH_3 放出 ⑥ 都能使石蕊试纸变蓝

A. 全部 B. ①②⑤⑥ C. ①②⑤ D. ③④⑤

【答案】C

【例 9】某兴趣小组用题 27 图装置探究氨的催化氧化。



(1) 氨催化氧化的化学方程式为_____。

(2) 加热玻璃管 2 一段时间后，挤压 1 中打气球鼓入空气，观察到 2 中物质呈红热状态；停止加热后仍能保持红热，该反应是_____反应（填“吸热”或“放热”）。

(3) 为保证在装置 4 中观察到红棕色气体, 装置 3 应装入_____ ; 若取消 3, 在 4 中仅观察到大量白烟, 原因是_____ .

(4) 为实现氨催化氧化, 也可用装置 5 替换装置_____ (填装置代号); 化合物 X 为_____ (只写一种), Na_2O_2 的作用是_____ .

【解析】 本题考查氨的催化氧化。(1) NH_3 和 O_2 氧化生成 NO 。(2) 该反应为放热, 故不加热后仍能保持红热状态。(3) 产物中有 NO 和 NH_3 , NO 会被 O_2 氧化生成 NO_2 , 在于空气中的水蒸气反应生成 HNO_3 , 而 HNO_3 与 NH_3 会产生白烟。(4) 装置 5 与 1 均产生氨气。 NH_4Cl 加热分解可得 NH_3 和 HCl 而 HCl 与 Na_2O_2 可生成 O_2 。

【答案】 (1) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$; (2) 放热
 (3) 浓 H_2SO_4 ; 生成的 NO 与 O_2 反应生成 NO_2 , NO_2 与水反应生成 HNO_3 , NH_3 与 HNO_3 反应生成 NH_4NO_3
 (4) I; NH_4Cl 与 HCl 反应生成氧气 (合理答案均给分)

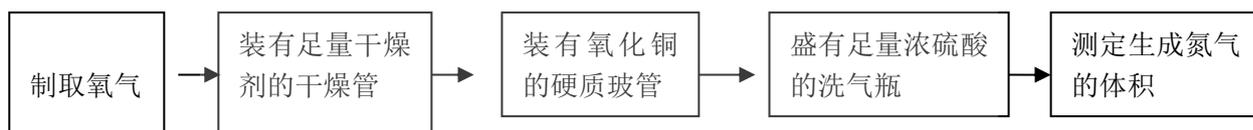
【例 10】 用浓氯化铵溶液处理过的舞台幕布不易着火。其原因是()

- ①幕布的着火点升高 ②幕布的质量增加
 ③氯化铵分解吸收热量, 降低了温度 ④氯化铵分解产生的气体隔绝了空气
- A. ①② B. ③④ C. ①③ D. ②④

【解析】 氯化铵分解吸收热量, 能降低火焰温度, 并且分解产物氯化氢和氨气, 能隔绝空气, 使幕布不易着火。

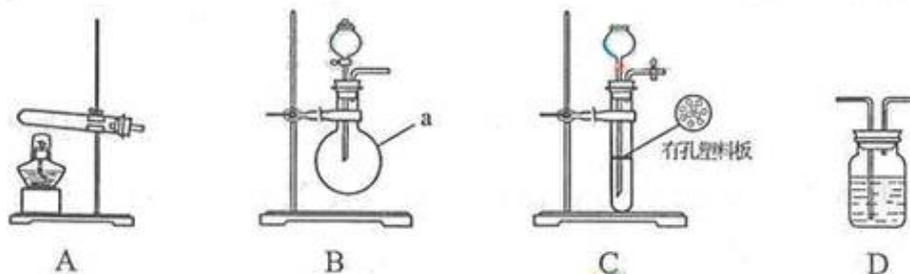
【答案】 B

【例 11】 甲、乙两个研究性学习小组为测定氨分子中氮、氢原子个数比, 设计了如下实验流程:



实验中, 先用制得的氨气排尽洗气瓶前所有装置中的空气, 再连接洗气瓶和气体收集装置, 立即加热氧化铜。反应完成后, 黑色的氧化铜转化为红色的铜。

下图 A、B、C 为甲、乙两小组制取氨气时可能用到的装置, D 为盛有浓硫酸的洗气瓶。



甲小组测得：反应前氧化铜的质量为 m_1g 、氧化铜反应后剩余固体的质量为 m_2g 、生成氮气在标准状况下的体积 V_1L 。

乙小组测得：洗气前装置 D 的质量 m_3g 、洗气后装置后 D 的质量 m_4g 、生成氮气在标准状况下的体积 V_2L 。

请回答下列问题：

- (1) 写出仪器 a 的名称：_____。
- (2) 检查 A 装置气密性的操作时_____。
- (3) 甲、乙两小组选择了不同方法制取氨气，请将实验装置的字母编号和制备原理填写在下表空格中。

	实验装置	实验药品	制备原理
甲小组	A_____	氢氧化钙、硫酸铵	反应的化学方程式为 ①_____
乙小组	②_____	浓氨水、氢氧化钠	用化学平衡原理分析氢氧化钠的作用： ③_____

- (4) 甲小组用所测数据计算出氨分子中氮、氢的原子个数之比为_____。
- (5) 乙小组用所测数据计算出氨分子中氮、氢的原子个数比明显小于理论值，其原因是_____。为此，乙小组在原有实验的基础上增加了一个装有某药品的实验仪器，重新实验。根据实验前后该药品的质量变化及生成氮气的体积，得出合理的实验结果。该药品的名称是_____。

【来源】2012·四川高考

【答案】(1) 圆底烧瓶 (2分)

(2) 连接导管，将导管插入水中；加热试管，导管口有气泡产生；停止加热，导管内有水回流并形成一段稳定的水柱 (3分)

(3) ① $(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} 2NH_3\uparrow + 2H_2O + CaSO_4$ (2分)

②B (2分)

③氢氧化钠溶于氨水后放热，增加氢氧根浓度，使 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ 向逆方向移动，加快氨气逸出 (2分)

(4) $5V_1 : 7(m_1 - m_2)$ (2分)

(5) 浓硫酸吸收了未反应的氨气，从而使计算的氢的量偏高 (2分)

碱石灰 (氢氧化钠、氧化钙等) (2分)

【解析】实验室制备氨气常用两种方法其原理分别是：铵盐与碱释放出氨气和浓氨水中加入强碱导致氨水的电离平衡向左移动，溢出氨气。实验测氨气中氮元素与氢元素的个数比是通过测量反应后生成水的量来测氢元素的量，反应后生成氮气的量来测定氮元素的量，如果用直接称量浓硫酸的质量改变来计算水的量时，注意浓硫酸对氨气的吸收。



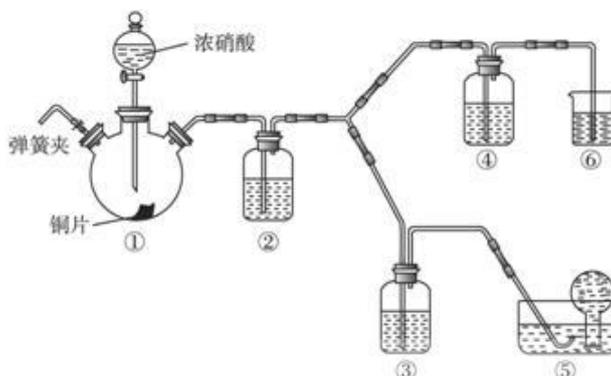
自检自查必考点

硝酸：

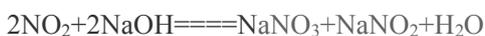
物理性质：纯的硝酸是无色，易挥发的液体，常见的浓硝酸浓度一般是 69% 左右，浓硝酸久置变黄色，是因为硝酸见光分解产生的二氧化氮溶在其中。

用途：硝酸是重要的化工原料，也是化学实验室里必备的重要试剂，在工业上可用于制化肥、农药、炸药、

【例 13】 某学习小组探究浓、稀硝酸氧化性的相对强弱，按下图装置进行实验（夹持仪器已略去）。实验表明浓硝酸能将 NO 氧化成 NO₂，而稀硝酸不能氧化 NO。由此得出的结论是浓硝酸的氧化性强于稀硝酸。



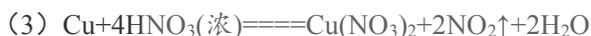
可选药品：浓硝酸、3 mol/L 稀硝酸、蒸馏水、浓硫酸、氢氧化钠溶液及二氧化碳。已知：氢氧化钠溶液不与 NO 反应，能与 NO₂ 反应。



- (1) 实验应避免有害气体排放到空气中。装置③④⑥中盛放的药品依次是_____。
- (2) 滴加浓硝酸之前的操作是检验装置的气密性，加入药品，打开弹簧夹后_____。
- (3) 装置①中发生反应的化学方程式是_____。
- (4) 装置②的作用是_____，发生反应的化学方程式是_____。
- (5) 该小组得出的结论所依据的实验现象是_____。
- (6) 实验结束后，同学们发现装置①中溶液呈绿色，而不显蓝色。甲同学认为是该溶液中硝酸铜的质量分数较高所致，而乙同学认为是该溶液中溶解了生成的气体。同学们分别设计了以下 4 个实验来判断两种看法是否正确。这些方案中可行的是（选填序号字母）_____。
 - a. 加热该绿色溶液，观察颜色变化
 - b. 加水稀释该绿色溶液，观察绿色变化
 - c. 向该绿色溶液中通入氮气，观察颜色变化
 - d. 向饱和硝酸铜溶液中通入浓硝酸与铜反应产生的气体，观察颜色变化

【答案】 (1) 3 mol/L 稀硝酸、浓硝酸、氢氧化钠溶液

(2) 通入 CO₂ 一段时间，弹簧夹，将装置⑤中导管末端伸入倒置的烧瓶内



(5) 装置③中液面上方气体仍为无色，装置④中液面上方气体由无色变为红棕色

(6) a c d

【例 14】 某小组对 Cu 与浓 HNO₃ 的反应进行研究。记录如下：

	装置	药品	现象
实验 1	尾气处理	0.64 g Cu 片(0.01 mol) 和 20.0 mL 浓 HNO ₃	Cu 片消失，得到绿色溶液 A，放置较长时间后得到蓝色溶液 B，……

I. Cu 与浓 HNO₃ 反应的化学方程式是_____。

II. 探究实验 1 中溶液 A 呈绿色而不是蓝色的原因。

(1) 甲认为溶液呈绿色是由 Cu^{2+} 离子浓度较大引起的。

乙根据实验记录，认为此观点不正确，乙的依据是_____。

(2) 乙认为溶液呈绿色是由溶解的 NO_2 引起的。

进行实验 2：先将 NO_2 通入 B 中，再鼓入 N_2 。结果证实假设成立。

则以上两步操作对应的现象分别是_____、_____。

(3) 为深入研究，丙查阅资料，有如下信息：

i. 溶有 NO_2 的、浓 HNO_3 呈黄色；水或稀 HNO_3 中通少量 NO_2 溶液呈无色。

ii. NO_2 溶于水，会发生反应 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

HNO_2 是弱酸，只能稳定存在于冷、稀的溶液中，否则易分解。

iii. NO_2^- 能与 Cu^{2+} 反应： $\text{Cu}^{2+}(\text{蓝色}) + 4\text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_2)_4^{2-}(\text{绿色})$

据此，丙进一步假设：

① 可能是 A 中剩余的浓 HNO_3 溶解了 NO_2 得到的黄色溶液与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的蓝色溶液混合而形成的绿色；

② 可能是 A 中生成了 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ 使溶液呈绿色。

丙进行如下实验：

	操作	现象
实验 3	i 配制与溶液 A 的 $c(\text{H}^+)$ 相同的 HNO_3 溶液，取 20.0ml，通入 NO_2 气体。	溶液呈黄色
	ii 再加 0.01mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 固体搅拌至完全溶解	溶液变为绿色
	iii 加水稀释	溶液立即变蓝
实验 4	i 向 20.0ml 0.5mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 蓝色溶液中通入少量 NO_2	溶液呈绿色
	ii 加入稀 H_2SO_4	有无色气体放出，与空气变红棕色，溶液很快变为蓝色

① 亚硝酸分解的化学方程式是_____。

② 请用平衡原理解释加入稀 H_2SO_4 后绿色溶液变蓝的原因：_____。

(4) 根据实验得出结论：实验 1 中溶液 A 呈绿色的主要原因是_____，请依据实验现象阐述理由：_____。

【2014 年西城一模】

【答案】 I $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

II (1) 溶液 A 和溶液 B 中， $c(\text{Cu}^{2+})$ 基本相同 (2 分)

(2) 溶液由蓝变绿 (1 分)；溶液由绿变蓝 (1 分)，有红棕色气体逸出 (1 分)

(3) ① $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (2分)

② 加入稀硫酸, 抑制 HNO_2 的电离, 并使 HNO_2 分解, 降低 $c(\text{NO}_2^-)$, $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ 平衡向逆反应移动, 绿色变蓝色 (2分)

(4) A 中剩余的浓 HNO_3 溶解了 NO_2 得到的黄色溶液与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的蓝色溶液混合而形成的绿色;

实验 4 中加稀硫酸, 溶液变成蓝色, 说明酸性较强的 A 溶液中 NO_2^- 不能大量存在。因此在 A 溶液中, 绿色的 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ 不能大量存在, Cu^{2+} 与 NO_2^- 反应生成 $\text{Cu}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ 不是使溶液呈绿色的主要原因。(2分)

