

以上海高考题为例再议侯氏制碱法的原理

上海新王牌教育 200011 张顺清 陆荣才

侯氏制碱法,是高中化学的一个重要知识点,也是进行爱国教育的很好素材,在各个省份的高考试题中都是高频考点。因此,这里有必要把侯氏制碱法的原理、原料、设备、优缺点做一个全面而详实的分析,以便为此版块知识的复习提供一些帮助和借鉴。

一、侯氏制碱法(又称联合制碱法)

它是我国化学工程专家侯德榜(1890~1974)于1943年创立的。是将氨碱法和合成氨法(合成氨厂用水煤气制取氢气时的废气: $C + H_2O(g) \xrightarrow{\text{高温}} CO + H_2$ 、 $CO + H_2O(g) \xrightarrow{\text{高温}} CO_2 + H_2$)联合起来生产的。

联合制碱法包括两个过程:第一个过程是将氨通入饱和食盐水而成氨盐水,再通入二氧化碳生成碳酸氢钠沉淀,经过滤、洗涤得 $NaHCO_3$ 微小晶体,再煅烧制得纯碱产品,其滤液是含有氯化铵和氯化钠的溶液。第二个过程是从含有氯化铵和氯化钠的滤液中结晶沉淀出氯化铵晶体。由于氯化铵在常温下的溶解度比氯化钠要大,低温时的溶解度则比氯化钠小,而且氯化铵在氯化钠的浓溶液里的溶解度要比在水里的溶解度小得多。所以在低温条件下,向滤液中加入细粉状的氯化钠,并通入氨,产生同离子效应可以使氯化铵结晶析出,此时通入氨还有一个作用是中和饱和碳酸氢钠生成碳酸钠,防止降温后碳酸氢钠析出,使得到的氯化铵更纯净。经过滤、洗涤和干燥即得氯化铵产品。此时滤出氯化铵沉淀后所得的滤液,已基本被氯化钠饱和,可回收循环使用。其生产流程如图1所示。

上述过程中涉及的化学方程式有:

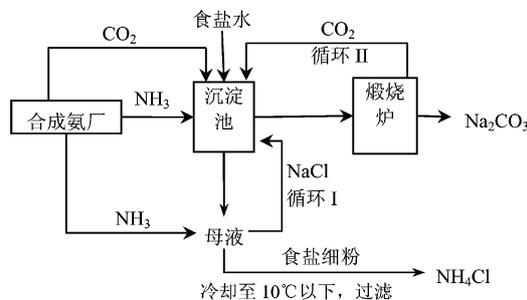
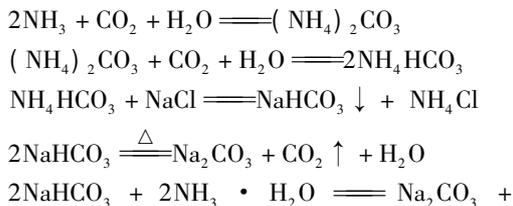


图1



原料有:食盐、 NH_3 、 CO_2 。

循环利用的物质有: $NaCl$ 、 CO_2 。

设备有:吸氨塔、碳酸塔、沉淀池、煅烧炉。

该方法的优点:①原料利用率高, $NaCl$ 利用率可达96%~97%;②省掉了氨碱法中的石灰石原料;③不需要建石灰窑、蒸氨塔,节省基建费;④无大量废渣废液排出,有利于保护环境;⑤同时生产化肥和纯碱,经济效益高。缺点为:需要消耗较大的氨。

二、历年真题赏析

例1 (2012年上海)碳酸氢铵是一种重要的铵盐。实验室中,将二氧化碳通入氨水可制得碳酸氢铵,用碳酸氢铵和氯化钠可制得纯碱。

(1)二氧化碳通入氨水的过程中,先有____晶体(填写化学式)析出,然后晶体溶解,最后析出 NH_4HCO_3 晶体;

(2)含0.800 mol NH_3 的水溶液质量为54.0 g,向该溶液通入二氧化碳至反应完全,过滤,得到滤液31.2 g,则 NH_4HCO_3 的产率为____%;

(3)粗盐(含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})经提纯后,加入碳酸氢铵可制得碳酸钠。实验步骤依次为:①粗盐溶解;②加入试剂至沉淀完全,煮沸;③____;④加入盐酸调pH;⑤加入____;⑥过滤;⑦灼烧,冷却,称重;

(4)上述步骤②中所加入的试剂为____、____;

(5)上述步骤④中加盐酸调 pH 的目的是____;

(6)为探究 NH_4HCO_3 和 NaOH 的反应,设计实验方案如下:含 $0.1 \text{ mol NH}_4\text{HCO}_3$ 的溶液中加入 0.1 mol NaOH ,反应完全后,滴加氯化钙稀溶液。

若有沉淀,则 NH_4HCO_3 与 NaOH 的反应可能为____(写离子方程式);

若无沉淀,则 NH_4HCO_3 与 NaOH 的反应可能为____(写离子方程式);

该实验方案有无不妥之处?若有,提出修正意见。

解析 将 CO_2 通入氨水中首先生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 晶体析出,随 CO_2 不断通入, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 CO_2 作用转化为 NH_4HCO_3 晶体,最终析出 NH_4HCO_3 晶体。该氨水完全反应需通入 0.8 mol CO_2 ,过滤得到 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 54.0 \text{ g} + 0.8 \times 44 \text{ g} - 31.2 \text{ g} = 58 \text{ g}$,理论上应得到 $m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0.8 \times 79 \text{ g} = 63.2 \text{ g}$,故实验 NH_4HCO_3 的产率为: $58 \text{ g} / 63.2 \text{ g} = 92\%$ 。粗盐提纯步骤应是向粗盐溶液中加入沉淀剂、过滤(除去沉淀),然后加入盐酸,调 pH(除去前面加入沉淀剂引入的 OH^- 与 CO_3^{2-}),此时溶液为纯净的 NaCl 溶液,再向该溶液中加入碳酸氢铵,即可析出溶解度较小的碳酸氢钠,然后过滤、洗涤得到纯净 NaHCO_3 ,将 NaHCO_3 加热得到 Na_2CO_3 。步骤②中加入沉淀剂为 NaOH (用来除去 Mg^{2+})、碳酸钠(用来除去 Ca^{2+})。因向 NH_4HCO_3 溶液中加入 NaOH 时,发生的离子反应可能有:



若 NaOH 量不足,则两反应存在先后次序问题,故实验中若产生沉淀,说明反应后溶液中含有 CO_3^{2-} ,证明先发生



否则先发生



如果 NH_4^+ 先与 OH^- 反应,生成的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会与 HCO_3^- 发生:



依旧会生成碳酸钙沉淀,所以要证明 NH_4^+ 先与

OH^- 反应时,需先煮沸溶液让生成的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解,就可以防止生成沉淀。

答案: (1) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; (2) 92% ; (3) 过滤、碳酸氢铵; (4) 氢氧化钠、碳酸钠; (5) 中和和过量的氢氧化钠和碳酸钠; (6) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$,需先煮沸,然后滴加氯化钙稀溶液。

例 2 (2010 年上海) 工业生产纯碱的工艺流程如图 2 所示。

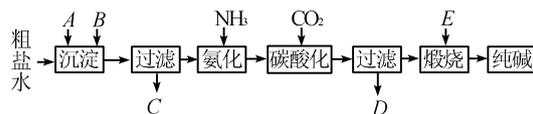


图 2

完成下列填空:

(1)粗盐水加入沉淀剂 A、B 除杂质(沉淀剂 A 来源于石灰窑厂),写出 A、B 的化学式。

(2)实验室提纯粗盐的实验操作依次为:取样、____、沉淀、____、____、冷却结晶、____、烘干;

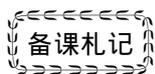
(3)工业生产纯碱工艺流程中,碳酸化时产生的现象是____。碳酸化时没有析出碳酸钠晶体,其原因是____;

(4)碳酸化后过滤,滤液 D 最主要的成分是什么(填写化学式) 检验这一成分的阴离子的具体方法是:____;

(5)氨碱法流程中氨是循环使用的,为此,滤液 D 加入石灰水产生氨。加石灰水后所发生的反应的离子方程式为:____ 滤液 D 加石灰水前先要加热,原因是____;

(6)产品纯碱中含有碳酸氢钠。如果用加热分解的方法测定纯碱中碳酸氢钠的质量分数,纯碱中碳酸氢钠的质量分数可表示为:____(注明你的表达式中所用的有关符号的含义)

解析 沉淀剂 A 源于石灰窑,说明其是生石灰或熟石灰;粗盐中的镁离子和钙离子一般用碳酸钠除去;实验室提纯粗盐的整个操作过程为:取样、溶解、沉淀、过滤、蒸发、冷却结晶、过滤、烘干几步;纯碱生产中碳酸化时,会看到溶液中析出晶体,这是由于碳酸钠溶解度比碳酸氢钠大;根据操作过程,碳酸化后溶液中主要是 NH_4Cl ;检验其中的氯离子时,要经过取样,加硝酸酸化,加硝酸



“嫦娥三号”登月之旅知识链接

湖北省巴东县第二高级中学 444324 田宗学

2013 年 12 月 2 日 01 时 30 分,我国探月卫星“嫦娥三号”在西昌卫星发射中心升空成功。“嫦娥三号”的成功运行、保障能量供给与化学、物理学、电磁学等知识有着紧密的联系,是 2014 年高考测试的热点背景内容。笔者根据相关资料编撰几道原创试题,供高考复习参考。

阅读下列有关我国探月工程的信息资料,请回答相关的问题:

材料一:聚焦航天的化学动力——燃料,“嫦娥三号”探月卫星搭载着长征三号乙运载火箭发射,长征三号乙运载火箭(CZ-3B),简称长三乙,是中国目前运载能力最大、技术最先进、构成最复杂的运载火箭,代表中国目前运载火最高水平,在世界航天界也居前列。火箭共有三级,头两级用的是常规燃料四氧化二氮,作为燃料的氧化剂,四氧化二氮是一种有污染性的液体燃料,第三级用的是低温液态燃料液氢,液氢属于新一代无污染的火箭燃料。运载火箭需要的液氢、液氧推进剂对保存温度都有一定的要求。保存液氢须在 -253°C 的温度,而保存液氧须在 -183°C 的温度,只有达到他们要求的温度,才有利于保存。由于在加注的过程中,很难避免燃料的挥发,因此要求精确计算燃料的加注量。同时,要避免液氢、液氧溢出导致保温箱损坏,从而引起意外爆炸。

材料二:聚焦 21 世纪的波斯湾——月球,月球上有两种资源将会给地球带来重大贡献:一是月球上可以接受到丰富的太阳能。理论上可以在

►银,有白色沉淀,该阴离子是氯离子;滤液中主要含有的是氯化铵,其和石灰水反应时:

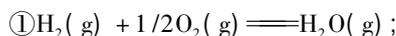


由于滤液中还溶有一定的 CO_2 ,故加石灰水前先加热,是为了排除溶液中溶解的 CO_2 防止产生碳酸钙沉淀;设加热前纯碱的质量为 m_1 ,加热后的质量为 m_2 ,则加热损失的质量为: $m_1 - m_2$,则纯碱中碳酸氢钠的质量为: $84(m_1 - m_2) / 31$ 。

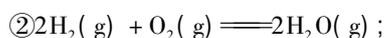
月球表面无限制地铺设太阳能电池板,获得丰富而稳定的太阳能。二是月球矿藏资源丰富,尤其是富含核聚变燃料氦-3。氦-3 主要来源于太阳风,而地球上非常缺乏。据估计,月球土壤里含有大约 100 万吨~500 万吨氦-3,10 万吨氦-3 所发的电就可以满足我国一年的用电量。

1. 由火箭燃料链接热化学方程式

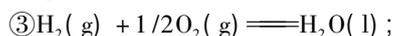
例 1 “嫦娥三号”使用燃料是液氢燃料。液氢燃料作为清洁能源,在许多领域有广泛的应用。已知:



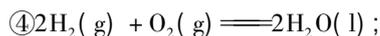
$$\Delta H_1 = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_3 = c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_4 = d \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

下列关系正确的是()。

A. $a < c < 0$ B. $b > d > 0$

C. $2a = b < 0$ D. $2c = d > 0$

解析 本题考查燃烧热概念及热化学方程式书写。在给出的 4 个热化学方程式中 $b = 2a$ $d = 2c$ 。由于从气态水转化成液态水要放出热量,又由于反应均为放热反应, a, b, c, d 均小于 0, 故只有 C 正确。

评析 热化学是高考重点内容。燃烧热、中和热概念是热化学的基础。

答案: (1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 CaO ; Na_2CO_3 ; (2) 溶解; 过滤; 蒸发; 过滤; (3) 有晶体析出(或出现浑浊); 碳酸钠溶解度比碳酸氢钠大; (4) NH_4Cl ; 取样, 加硝酸酸化, 加硝酸银, 有白色沉淀, 该阴离子是氯离子; (5) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$; 防止加石灰水时产生碳酸钙沉淀; (6) $w(\text{NaHCO}_3) = \frac{84(m_1 - m_2)}{31m_1}$ 。

(收稿日期: 2013-12-21)