

化学蒸气转移法——高考的热点

上海新王牌教育 200030 张顺清

化学蒸气转移法是现代化工生产中一种重要的提纯方法,用于得到高纯度物质。这种方法在近些年的全国所有省市的化学高考中频繁出现,这类试题最早可以追溯到 2005 年的广东高考,2013 年上海卷和山东卷中都进行了考查,在历年高考中已经出现了五次,笔者详尽罗列了这些高考试题,并力求对这种对于高中阶段来看比较新颖的物质分离和提纯的方法做一个全面的归纳和推介。

化学蒸气转移法是指:在一个密闭容器中,固体混合物中需要提纯的成分与加入的某种气体物质在一定温度下反应生成一种气态新物质,这种气态新物质扩散到密闭容器的另一端,在另一端控制一定的温度又重新生成纯净的需要提纯的成分和原来加入的那种气体,加入的那种气体的量不变,它仅仅充当一个“搬运工”的角色,类似于催化剂的作用(如图 1)。

反应装置:

原理:通过控制温度来调节化学平衡移动的方向,在密闭装置一端一定温度下发生正反应,另一端又一个温度下发生逆反应。

注意事项:①需要提纯的成分必须与充入的气态物质反应,如果充入固体物质则在反应的温度下必须成为气态;②需要提纯的成分必须与充入的气态物质反应生成一种新的气态物质,如果生成一种新的固态物质,则无法实现与固体杂质的分离;③密闭容器两端发生的正逆反应的温度

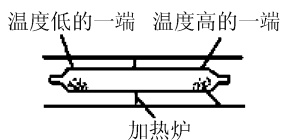


图 1

需相差较大,相差越大越容易控制反应;④充入的气态物质可以循环使用。

例 1 (2005 年广东高考) 图 2 所示的直型石英玻璃封

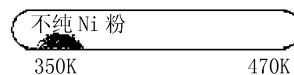
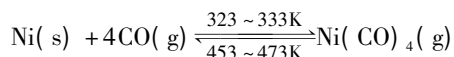


图 2

管中充有 CO 气体,左端放置不纯的镍(Ni)粉。在一定条件下,Ni 可以与 CO(g) 发生如下反应:

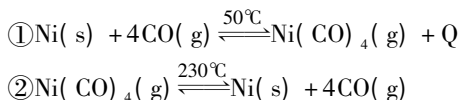


但 Ni 粉中的杂质不与 CO(g) 发生反应。玻璃管内左右两端的温度分别稳定在 350K 和 470K,经过足够长时间后,右端的主要物质是()。

- A. 纯 Ni(s) 和 Ni(CO)₄(g)
- B. 纯 Ni(s) 和 CO(g)
- C. 不纯 Ni(s) 和 CO(g)
- D. 不纯 Ni(s) 和 Ni(CO)₄(g)

解析 左端 350K 时,含有杂质的 Ni 粉中的 Ni 与 CO 反应生成气态 Ni(CO)₄,气态 Ni(CO)₄ 扩散到右端,在 470K 时发生分解反应生成纯净的固态 Ni 和 CO 气体。答案: B。

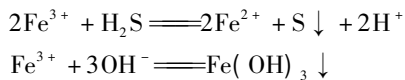
例 2 (2013 年上海) 镍具有优良的物理和化学特性,是许多领域尤其是高技术产业的重要原料。羰基法提纯粗镍涉及的两步反应依次为:



简述羰基法提纯粗镍的操作过程。

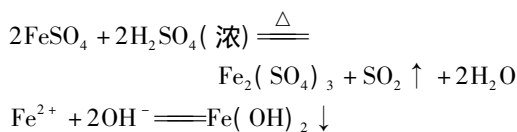
▷ 分解为 Ag₂O)

9. 可溶性铁盐与还原性酸(氢碘酸、氢硫酸)、碱反应。



10. 可溶性亚铁盐与氧化性酸(浓硫酸、硝

酸)、碱反应。



(收稿日期:2014-09-01)

解析 在一个封闭玻璃管内,控制一定温度在一端发生反应①生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$,在另一端控制一定温度发生反应②就可以得到纯净的 Ni 了。

答案:把粗镍和 CO 放于一个水平放置的密闭的玻璃容器的一端,然后在低温下(50℃左右)反应,一段时间后在容器的另一端加热(230℃左右)。

例 3 (2013 年山东) 化学反应原理在科研和生产

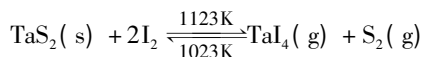
中有广泛应用,利用“化学蒸气转移法”制备 TaS_2 晶体,发生如下反应: $\text{TaS}_2(\text{s}) + 2\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TaI}_4(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$ 。如图 3 所示,反应在石英真空管中进行,先在温度为 T_2 的一端放入未提纯的 TaS_2 粉末和少量 $\text{I}_2(\text{g})$,一段时间后,在温度为 T_1 的一端得到了纯净的 TaS_2 晶体,则温度 T_1 _____ T_2 (填“>”、“<”或“=”)。上述反应体系中循环使用的物质是_____。

解析 右边一端是含有杂质的 TaS_2 ,左边一端得到的是纯净的 TaS_2 ,在右边要让 TaS_2 粉末与 $\text{I}_2(\text{g})$ 反应,由于正反应是吸热反应,升高温度有利于反应正向进行,故 T_2 温度较高。生成的 $\text{TaI}_4(\text{g})$ 和 $\text{S}_2(\text{g})$ 扩散到左端,因为逆反应是放热反应,低温有利于反应逆向进行,故 T_1 温度较低。 I_2 的量保持不变,可以循环使用。

答案: <; I_2 。

例 4 (2009 年广东) 难挥发性二硫化钽(TaS_2)可

采用如图 4 装置提纯。将不纯的 TaS_2 粉末装入石英管一端,抽真空后引入适量碘并封管,置于加热炉中。反应如下:



下列说法正确的是()。

- A. 在不同温度区域, TaI_4 的量保持不变
- B. 在提纯过程中, I_2 的量不断减少
- C. 在提纯过程中, I_2 的作用是将 TaS_2 从高温

区转移到低温区

D. 该反应的平衡常数与 TaI_4 和 S_2 的浓度乘积成反比

解析 根据可逆反应进行的不同温度可知,高温区让 TaS_2 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{TaI}_4(\text{g})$ 和 $\text{S}_2(\text{g})$,低温区让 $\text{TaI}_4(\text{g})$ 与 $\text{S}_2(\text{g})$ 反应生成固体 TaS_2 和 $\text{I}_2(\text{g})$ 。因此,在不同温度区域, TaI_4 的量不同,选项 A 错误;在提纯过程中 I_2 的量保持不变,选项 B 错误; I_2 的作用是将 TaS_2 从高温区转移到低温区,选项 C 正确;该反应的平衡常数只与温度有关,与浓度无关,选项 D 错误。

答案: C。

例 5 (2012 年天津) 钨丝灯管中的 W 在使用过程中缓慢挥发,使灯丝变细,加入 I_2 可延长灯管的使用寿命,其工作原理为: $\text{W}(\text{s}) + 2\text{I}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[约 3000^\circ\text{C}]{1400^\circ\text{C}} \text{WI}_4(\text{g})$ 。下列说法正确的有()。

- A. 灯管内的 I_2 可循环使用
- B. WI_4 在灯丝上分解,产生的 W 又沉积在灯丝上
- C. WI_4 在灯管壁上分解,使灯管的寿命延长
- D. 温度升高时, WI_4 的分解速率加快, W 和 I_2 的化合速率减慢

解析 由方程式知,挥发的 W 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 结合成 $\text{WI}_4(\text{g})$,在高温下 WI_4 分解生成的 W 附着在还没有挥发的 W 上,使灯丝上 W 的质量保持不变。随着灯管中温度的变化,碘在单质和化合物之间转化, I_2 的量保持不变,可以循环使用,故选项 A、B 正确;灯管壁的温度较低,发生题干中的正反应生成 WI_4 ,选项 C 错误;升高温度,也能加快 W 与 I_2 化合的速率,选项 D 错误。

答案: AB。

通过以上几个高考题的分析,不难发现,2013 年上海高考题以 2005 年广东高考为母题进行了情景变化,2013 年山东高考题以 2009 年广东高考题为母题进行了设问变化,它们涉及的基本原理都是化学平衡移动原理,都用到了化学蒸气转移法的提纯思路。因此,只要把化学蒸气转移法的原理给学生讲清讲透,不管高考试题的背景材料如何变化,学生都能迎刃而解。

(收稿日期:2014-07-15)

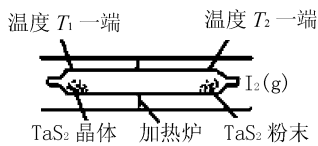


图 3



图 4