

无机化工流程题解法探究

山东省滕州市第一中学西校 277500 张 政

无机化工流程题是近几年高考命题的常考题型,为了更好的解答这一题型,下面将其考点总结如下。

一、无机化工流程常见题型

题型一:从混合物中分离、提纯某一物质

其实质是对混合物的除杂、分离、提纯。解答这一类题时,要求学生一定要认真在题目中找出要得到的主要物质是什么,混有的杂质有哪些,认真分析当加入某一试剂后,能与什么物质发生反应,生成了什么产物,要用什么样的方法才能将杂质除去。

例 1 高纯氧化铝可用于制高压钠灯的陶瓷管。实验室制取高纯氧化铝的流程如图 1:

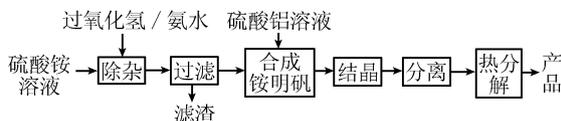


图 1

(1)“除杂”操作是加入过氧化氢后,用氨水调节溶液的 pH 约为 8.0,以除去硫酸铵溶液中的少量 Fe^{2+} 。检验 Fe^{2+} 是否除尽的实验操作是_____。

(2)配制硫酸铝溶液时,需用硫酸酸化,酸化的目的是_____。

(3)上述流程图里,“结晶”这一步操作中,母液经_____得到铵明矾(含结晶水)。

(4)上述流程图里,“分离”这个步骤应包含的是_____。

A. 蒸馏 B. 分液 C. 过滤 D. 洗涤晶体

解析 (1) 由于 Fe^{2+} 的颜色较浅,因此不能根据其颜色直接进行判断,一般利用其还原性来验证。(2) 配制 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液时,如不加 H_2SO_4 ,由于 Al^{3+} 的水解会使溶液浑浊。

答案:(1) 取少量除杂后的滤液,酸化后,滴加酸性 $KMnO_4$ 溶液,若无明显现象,说明 Fe^{2+} 已除尽;(2) 抑制 Al^{3+} 水解;(3) 蒸发浓缩、冷却结晶;(4) CD。

题型二:利用某些物质制备另一物质

(1) 明确题目目的是制什么物质,题目中的信

息往往是制备该物质的关键所在。(2) 寻找在制备过程中所需的原料,写出主要的化学反应方程式或制备原理,从中了解流程图。从近几年的高考题目中发现,大多数题目都会给出制备物质时所需的原料,但一般会涉及物质的分离、提纯的操作。

例 2 酸浸法制取硫酸铜的流程示意图如图 2:

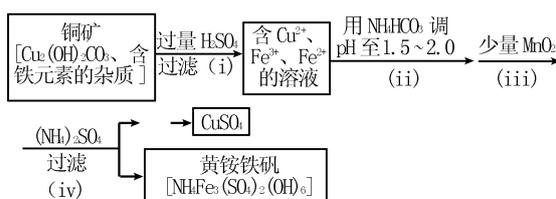


图 2

①步骤(i)中 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 发生反应的化学方程式为_____。②步骤(ii)所加试剂起调节 pH 作用的离子是_____(填离子符号)。③在步骤(iii)发生的反应中,1 mol MnO_2 转移 2 mol 电子,该反应的离子方程式为_____。④步骤(iv)除去杂质的离子方程式可表示为 $3Fe^{3+} + NH_4^+ + 2SO_4^{2-} + 6H_2O = NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 \downarrow + 6H^+$ 。过滤后母液的 $pH = 2.0$, $c(Fe^{3+}) = a \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(NH_4^+) = b \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(SO_4^{2-}) = d \text{ mol} \cdot L^{-1}$,该反应的平衡常数 $K =$ _____(用含 a、b、d 的代数式表示)。

解析 ②抓住信息“提高 pH”,所以加入 NH_4HCO_3 的目的是与 H^+ 反应,减小 H^+ 浓度。 NH_4HCO_3 电离出的离子只有 HCO_3^- 与 H^+ 反应。③溶液中具有还原性的只有 Fe^{2+} ,再根据 1 mol MnO_2 反应转移 2 mol 电子,即可写出相应的离子方程式为: $MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$ 。④依据 $K = \frac{c^6(H^+)}{c^3(Fe^{3+}) \cdot c(NH_4^+) \cdot c^2(SO_4^{2-})}$ 即可求解。

答案:① $Cu_2(OH)_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + CO_2 \uparrow + 3H_2O$ ② HCO_3^- ③ $MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$ ④ $\frac{10^{-12}}{a^3bd^2}$

解题提示 熟悉工业流程的几个常用的关键词

(1) 浸出: 向固体混合物中加入合适的溶剂 (通常为水、酸或碱溶液) 使可溶金属离子进入溶液, 不溶物通过过滤除去溶解过程。

(2) 水洗: 水洗通常是为了除去水溶性的杂质。有机物洗涤: 减少晶体损失。

(3) 灼烧(煅烧): 原料的预处理, 不易转化的物质转为容易提取的物质。如海带中提取碘等。

(4) 酸化: 溶解、去氧化物(膜)、调节 pH、促进水解(沉淀)。

(5) 碱化: 去油污、去铝片氧化膜、溶解铝、二氧化硅、调节 pH 促进水解(沉淀)。

(6) 煮沸: 促进水解, 聚沉后利于过滤分离; 除去溶解在溶液中的气体, 如氧气。

例 3 以硫铁矿(主要成分为 FeS_2) 为原料制备氯化铁晶体 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的工艺流程如图 3:

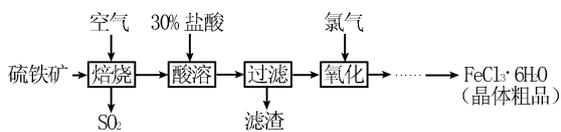


图 3

回答下列问题:

(1) 在一定条件下, SO_2 转化为 SO_3 的反应为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$, 该反应的平衡常数表达式为 $K = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{SO}_2)}$; 过量的 SO_2 与 NaOH 溶液反应的化学方程式为_____。

(2) 酸溶及后续过程中均需保持盐酸过量, 其目的是_____、_____。

(3) 通氯气氧化时, 发生主要反应的离子方程式为_____; 该过程产生的尾气可用碱溶液吸收, 尾气中污染空气的气体为_____ (写化学式)。

解析 硫铁矿焙烧后得到的固体的主要成分是 Fe_2O_3 , 同时还含有少量没有反应的 FeS_2 ; 酸溶后溶液中含有大量的 Fe^{3+} 和少量的 Fe^{2+} , 为了得到纯净的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 需要将 Fe^{2+} 氧化。因在酸溶时所加的盐酸是过量的, 所以尾气中除了 Cl_2 外, 还会有 HCl 。

答案: (1) $\frac{c^2(\text{SO}_3)}{c(\text{O}_2) \cdot c^2(\text{SO}_2)}$ $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$ (2) 提高铁元素的浸出率 抑制 Fe^{3+} 水解 (3) $\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$

Cl_2 、 HCl

二、无机化工流程题常见解法

1. 获取信息法

(1) 从题干中获取有用信息, 了解生产的产品。

(2) 流程每一步骤中的反应或操作都是为获得产品而服务。

(3) 从问题中获取信息, 帮助解题。

例 4 亚硫酸盐是一种常见食品添加剂。为检测某食品中亚硫酸盐含量(通常以 1 kg 样品中含 SO_2 的质量计), 某研究小组设计了图 4 所示两种实验流程:

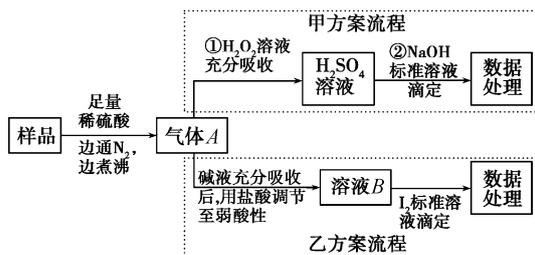


图 4

(1) 气体 A 的主要成分是_____。为防止煮沸时发生暴沸, 必须先向烧瓶中加入_____; 通入 N_2 的目的是_____。

(2) 写出甲方案第①步反应的离子方程式: _____。

(3) 甲方案第②步滴定前, 滴定管需用 NaOH 标准溶液润洗。其操作方法是_____。

(4) 若用盐酸代替稀硫酸处理样品, 则按乙方案实验测定的结果_____ (填“偏高”“偏低”或“无影响”)。

(5) 若取样品 w g, 按乙方案测得消耗 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 溶液 V mL, 则 1 kg 样品中含 SO_2 的质量是_____ g (用含 w 、 V 的代数式表示)。

解析 (1) 亚硫酸盐与稀硫酸反应生成 SO_2 气体, 因同时通入了 N_2 , 所以气体 A 的主要成分为 N_2 和 SO_2 。为防止煮沸时发生暴沸, 必须先向烧瓶中加入碎瓷片; 为了减小实验操作误差, 通入 N_2 可使生成的 SO_2 全部逸出, 保证被吸收液全部吸收。(2) SO_2 具有还原性, 可被氧化剂 H_2O_2 氧化, 即: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 。(3) 用 NaOH 标准溶液润洗滴定管的操作为: 滴定管用蒸馏水洗涤干净后, 加入少量 NaOH 标准液, 将滴定管横放, 轻轻转动, 均匀润洗滴定管内壁, 然后

将润洗液从下端尖嘴处放出,重复操作 2~3 次。

(4) 若用盐酸代替硫酸,生成的 SO_2 气体中混有少量 HCl ,因 SO_2 用碱液吸收后需再用盐酸调节溶液至弱酸性,因此混合气体中含有 HCl ,对实验结果无影响。(5) 反应为 $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$, $n(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_3^{2-}) = n(\text{I}_2) = 0.01000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times 10^{-3} \text{ L} = V \times 10^{-5} \text{ mol}$, 因此 1 kg 样品中含 SO_2 的质量为:

$$\frac{V \times 10^{-5} \text{ mol} \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{w \text{ g}} \times 1000 \text{ g} = \frac{0.64V}{w} \text{ g}$$

答案: (1) N_2 和 SO_2 碎瓷片(或沸石) 使产生的 SO_2 全部逸出 (2) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (3) 向滴定管注入少量标准液,倾斜(或平放)转动滴定管润洗全部内壁后从尖嘴放出液体,重复操作 2~3 次 (4) 无影响 (5) $\frac{0.64V}{w}$

2. 流程主线法

工业流程的主线一般为原料→核心化学反应→所需产品,必须掌握物质间的反应、产物分离提纯的方法、除杂试剂的选择以及反应条件的控制等。

例 5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 广泛用于医药和工业领域,图 5 是 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的实验室制备流程图。根据题意完成下列填空:

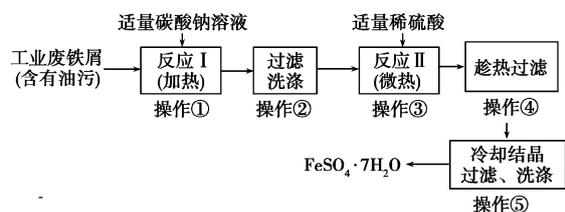


图 5

(1) 操作①中碳酸钠溶液能除去油污,原因是____(用离子方程式表示)。

(2) 下列物质分离方法的原理与过滤相同的是_____。

- a. 蒸馏 b. 分液 c. 渗析 d. 重结晶

解析 (1) 碳酸钠溶液能去除油污是因为其 CO_3^{2-} 水解显碱性,生成 OH^- 。

(2) 过滤的依据是滤纸对物质的渗透性。

答案: (1) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

(2) c

3. 截段分析法

当前的化工流程题,大都设计成综合利用原材料,生产多种产品的工艺生产线。截段分析法一般以生产的产品为准点,但特殊情况也很多,必须具体情况作具体分析。

例 6 以氯化钾和钛白厂的副产品硫酸亚铁为原料生产硫酸钾、过二硫酸铵和氧化铁红颜料,原料的综合利用率较高。其主要流程如图 6:

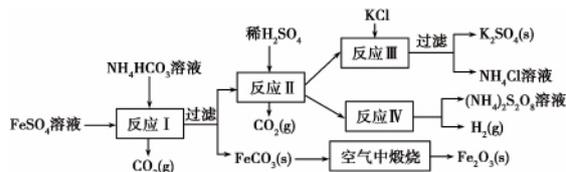


图 6

(1) 反应 I 前需在 FeSO_4 溶液中加入____(填字母),以除去溶液中的 Fe^{3+} 。

- A. 锌粉 B. 铁屑 C. KI 溶液 D. H_2

(2) 反应 I 需控制反应温度低于 35°C ,其目的是_____。

(3) 工业生产上常在反应 III 的过程中加入一定量的醇类溶剂,其目的是_____。

解析 (1) 为了除去 FeSO_4 溶液中的 Fe^{3+} ,无疑应加入铁。(2) 将 FeSO_4 溶液与 NH_4HCO_3 溶液混合,由框图可知:反应 I 是复杂的,但过滤后得到 FeCO_3 固体,这就不难看出,主要是 HCO_3^- 电离出 CO_3^{2-} 与 Fe^{2+} 结合生成 FeCO_3 ;但是 HCO_3^- 和 Fe^{2+} 都能水解,且温度越高,水解程度越大,这就势必影响 FeCO_3 的生成,故为了防止 NH_4HCO_3 分解(或减少 Fe^{2+} 的水解),应将温度降低。(3) 从反应 II 可知:反应后溶液中主要成分是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中加入 KCl 和一定量的醇类溶剂,本身没有发生化学反应,但却得到 K_2SO_4 固体,不难联想到:醇类溶剂的加入,使整体溶剂极性减弱,必然导致某些离子化合物的溶解度下降,从结果来看,加入醇类溶剂后,能降低 K_2SO_4 的溶解度,有利于 K_2SO_4 析出。

答案: (1) B

(2) 防止 NH_4HCO_3 分解(或减少 Fe^{2+} 的水解)

(3) 降低 K_2SO_4 的溶解度,有利于 K_2SO_4 析出

(收稿日期:2014-11-14)