

多步反应中的“多率”问题突破策略

黑龙江省大庆市第五十六中学 (163813) 卢国锋

新课程中最接地气的试题是有关化学工业生产流程问题,它常常涉及连续多步反应,将“节约能源、减少环境污染”等“绿色化学”思想,与生产过程中原料的纯度、利用率、损失率,原料的分配比率有机融合,考查学生用中学所学化学知识,解决生产生活中的“实际问题”的能力.本文梳理概念,点拨方法,总结题型突破多步反应中的“多率”难点.

一、解读“三率一度”概念

$$1. \text{纯度}\% = \frac{\text{纯物质质量}}{\text{不纯物质}} \times 100\%$$

隐含关系: 纯度 + 杂质的质量分数 = 1

$$2. \text{原料利用率}(\%) = \frac{\text{原料理论用量}}{\text{原料实际加入量}} \times 100\%$$

$$\text{原料损耗率}(\%) = \frac{\text{原料损耗量}}{\text{原料实际用量}} \times 100\%$$

$$\text{产品产率}(\%) = \frac{\text{产品实际产量}}{\text{产品理论产量}} \times 100\%$$

①利用率或转化率对原料或中间生成物而言,产率是对产品而言.

②原料利用率 + 原料损耗率 = 1

③对于每一步反应,转化率 = 产率 = 利用率

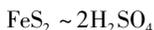
④百分率都是部分量与总量之比,其值总是小于 1

二、归纳解题技巧

1. 多步反应关系式的确定技巧

①守恒法: 特定元素在整体生产中原子守恒.

黄铁矿(FeS_2)制硫酸是硫原子守恒:



氨氧化制硝酸是氮原子守恒: $\text{NH}_3 \sim \text{HNO}_3$

尽管 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$,但反应中 NO 是被循环利用的,即 NO 又被氧化成 NO_2 ,再与水作用生成 HNO_3 ,所以氨氧化制硝酸的关系式如下: $\text{NH}_3 \sim \text{NO} \sim \text{NO}_2 \sim \text{HNO}_3$ (NH_3 全部转化成 HNO_3).

②关系式法: 正确写出各步反应的化学方程式; 根据化学方程式找出可以作为中介的物质,并确定最初反应物、中间物、最终生成物之间的量的关系; 确定最初反应物和最终生成物之间的量的关系; 根据所找关系及已知条件进行计算.

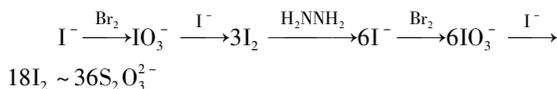
例 1 对少量的碘化物可利用“化学放大”反应

进行测定.其步骤如下:在中性或酸性介质中先用 Br_2 将试样中的 I^- 定量地氧化成碘酸盐,然后加入过量的 KI,用 CCl_4 萃取生成的 I_2 (萃取率为 100%).分去水层后,用肼(即联氨 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) 的水溶液将 I_2 反萃取至水层中($\text{H}_2\text{NNH}_2 + 2\text{I}_2 = 4\text{I}^- + \text{N}_2 + 4\text{H}^+$),再用过量的 Br_2 氧化,除去剩余的 Br_2 后加入过量的 KI,酸化,以淀粉作指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定(反应式为 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$),求得 I^- 的含量.

(1)上述过程中有一些化学反应的方程式在题中未给出,请写出它们的离子方程式.

(2)根据有关反应的化学计量关系说明经上述步骤后试样中 1mol I^- 可消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量是多少?

解析 解题时必须理清题中思路,把握住化学变化的脉络,找出相关物质之间的物质的量的关系,列出关系式即可.第一步 $\text{I}^- + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- + 6\text{Br}^- + 6\text{H}^+$,第二步 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,第三步 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$,此题的信息源是定量分析中的测定微量 I^- 的一种方法,即“化学放大法”.由题中提供的思路可得如下关系:



很显然, 1mol I^- 最终生成 18mol I_2 (含 36mol I) 相当于放大 36 倍,耗 $36\text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2. 多率的简化技巧

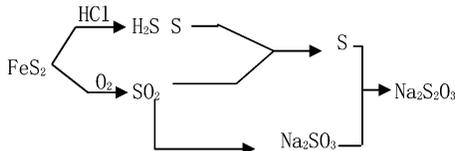
①累积简化: 多步反应的总利用率等于各步反应利用率之积,即总产率 = 各步转化率的乘积 = 总转化率.工业生产中间过程中各步的转化率、产率等可累积到原料或产物上,计算结果不受影响.累积时,习惯上尽量用乘不用除.

②转化简化“整体”即原料或中间产物中某元素的损失率 = “整体”即原料的损失率.原料损失率、中间产物的利用率、产率、转化率、损失率、吸收率等也可按一定方式转化为原料的利用率.

例 2 利用含 FeS_2 80% 的黄铁矿 6000t 生产硫酸.生产过程中, FeS_2 焙烧时硫元素损失率 2%, SO_2

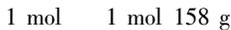
硫元素守恒, 可知 $\text{FeS}_2 \sim \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 合成 1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 其质量理论最大值为 158 g.

制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 流程图如下:



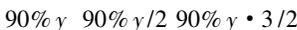
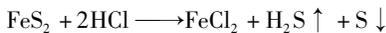
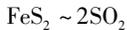
FeS_2 的物质的量 1mol, 用于制 SO_2 物质的量 x ,

则 Na_2SO_3 为 $90\% x$,



$$x = 2/1.9 \text{ mol} \quad y = 149.7 \text{ g}$$

设用于①的 FeS_2 物质的量 x 用于② FeS_2 物质的量 y



$$(2x - 90\% y/2) 90\% \quad (90\% y \cdot 3/2 + 90\% y)$$

$$(2x - 90\% y/2) 90\% = (90\% y \cdot 3/2 + 90\% y)$$

$$\text{解得 } x/y = 1.475.$$

四、动感地带反馈训练

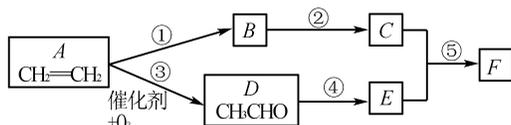
练习 1 某化肥厂用 NH_3 制 HNO_3 , 再进一步制

NH_4NO_3 . 已知: 由 NH_3 制 HNO_3 时的产率为 88%;

由 NH_3 与 HNO_3 反应制 NH_4NO_3 时的产率为 98%.

若用 100 t NH_3 制 NH_4NO_3 时, 用于制 HNO_3 的氨为 _____ t, 可制出 NH_4NO_3 _____ t.

练习 2 由乙烯合成有机物 F (二乙酸乙酯) 采用下列合成路线:



(1) 已知有机物 $\begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$ 的名称为二乙酸二甲酯. 请写出 F 的结构简式 _____.

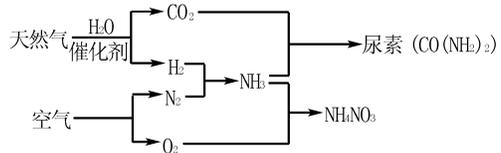
(2) 在上述反应中属于取代反应的有 _____ (填反应代号).

(3) A 、 D 、 E 、 F 中能引入 C 中官能团的物质有

_____ (填反应代号), 其反应的化学方程式分别为 _____.

(4) 若各步反应产率分别为①80%、②85%、③87%、④90%. 现有 14 Kg 乙烯, 若要获得最多的二乙酸乙酯, 则用于制 C 的乙烯质量为 _____ kg.

练习 3 以天然气为原料合成氨是新的生产氮肥的方法, 它具有污染小、成本低等诸多特点, 其过程大体如下:



某工厂以标准状况下的含 CH_4 89.6% 的天然气 100 m^3 为原料经过上述过程, 生产尿素和硝酸铵.

(1) 合成氨生产过程中氨的产率为 60%, 假设其它各步反应均完全且不考虑副反应, 求 100 m^3 的天然气可生产尿素的质量. (注: 产率为实际产量与理论产量之比)

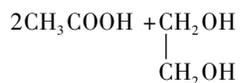
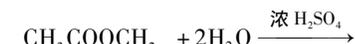
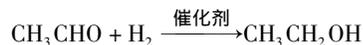
(2) 为使硝酸生产过程中不再补充空气, 假设各步反应均完全且氨中氮元素全部转化为 HNO_3 , 空气中氧气的体积分数设为 20%, 求由氨气和空气组成的原料气中 (不包含被硝酸吸收的氨气) 氨气与空气的体积比.

(3) 实际生产中, 若氨的产率为 60%, 硝酸的产率为 80%, 求 100 m^3 的天然气最多可生产硝酸铵的质量.

答案 练习 1 53.2 215.8

练习 2 (1) $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{COOCH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{COOCH}_2 \end{matrix}$ (2) ②和⑤

(3) A 、 D 、 F



(4) 5.11

练习 3 (1) 192 kg (2) 1: 10 (3) 227.6 kg

(收稿日期: 2014-08-10)