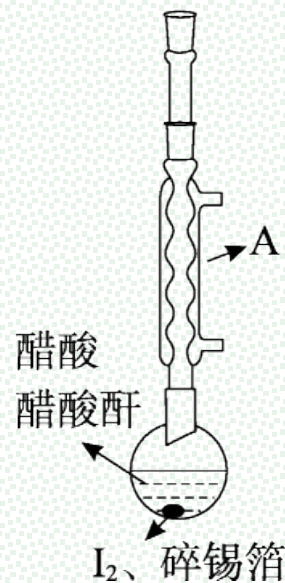


第58讲 以物质制备为主的综合实验

层次1基础性

1. 四碘化锡(SnI_4 , $M=627 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)用作分析试剂,也可用于有机合成,它是一种橙红色针状晶体,遇水易发生水解,其制备实验装置如图(加热装置略去)所示:



实验步骤如下:

组装仪器并加入 I_2 、过量碎锡箔、醋酸和醋酸酐(熔点为 $-73\text{ }^\circ\text{C}$)后,通入冷凝水,水浴加热圆底烧瓶,保持回流状态,直到反应完全,趁热抽滤,将滤液冷却结晶,得到 SnI_4 粗产品。

请回答下列问题:

(1)该实验中醋酸和醋酸酐的作用是作为溶剂。

(2)仪器A的名称为球形冷凝管。回流时,烧瓶内气雾上升高度不宜超过仪器A高度的 $\frac{1}{3}$,若气雾上升过高,可采取的措施是调低热源的加热温度或调快冷凝水流速(合理即可)。

(3)回流结束后,需进行的操作有:a.停止加热,b.关冷凝水,c.移去水浴,正确的顺序为acb(填字母)。

(4)反应完全的现象为烧瓶中无紫色蒸气。

(或烧瓶内溶液的颜色由紫红色变为橙红色)

(5)产品的纯度可用滴定法测定:称取 m g产品加入足量的水,使产品充分水解生成 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,将上层清液全部定容于250 mL容量瓶中,移取25.00 mL置于锥形瓶中,加入少量 CCl_4 和几滴KSCN溶液,用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 FeCl_3 溶液滴定至终点,平行测定三次,平均消耗标准 FeCl_3 溶液的体积为 V mL。(已知: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$)



①写出 SnI_4 水解生成 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的化学方程式_____。

②下列关于滴定分析不正确的是 cd (填字母)。

a.标准 FeCl_3 溶液用酸式滴定管盛装

b.滴定接近终点时,滴定管的尖嘴可以接触锥形瓶的内壁

c.当无机层溶液变为紫红色且半分钟不褪色即为滴定终点

d.若不加 CCl_4 则测得样品的纯度可能偏高

③产品纯度的表达式为 $\frac{627cV}{4m}$ %。

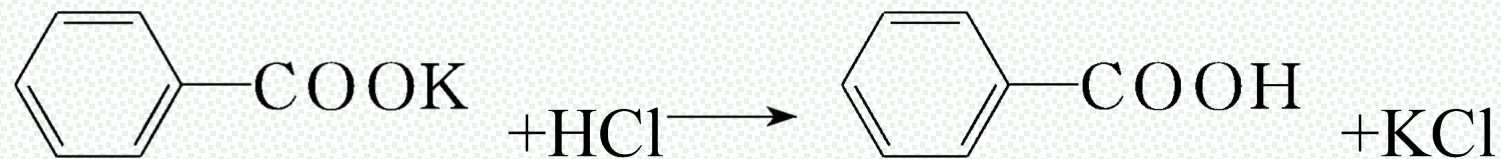
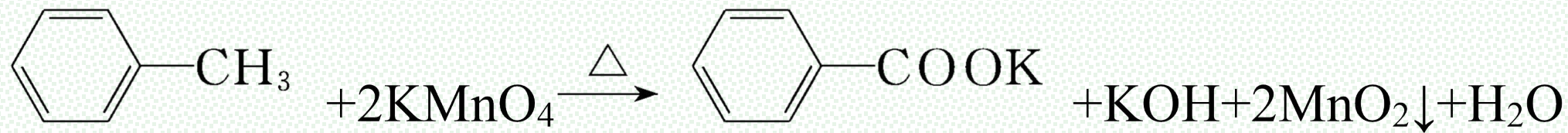
- 解析** (1)由四碘化锡遇水易发生水解可知,制备四碘化锡必须在无水条件下反应,则实验时加入醋酸和醋酸酐是作为溶剂,便于碘和锡充分反应。
- (2)由实验装置图可知,仪器A为球形冷凝管;回流时,烧瓶内气雾上升高度不宜超过仪器A高度的 $\frac{1}{3}$,若气雾上升过高,应迅速调低热源的加热温度或调快冷凝水流速等。
- (3)回流结束后,应先停止加热,再移去水浴,最后关冷凝水,则正确的顺序为acb。
- (4)当烧瓶内溶液的颜色由紫红色变为橙红色,烧瓶中无紫色蒸气说明碘和锡水浴加热生成四碘化锡的反应完全。

(5) ①由题意可知,四碘化锡在溶液中水解生成 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和氢碘酸,反应的化学方程式为 $\text{SnI}_4 + (2+x)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{HI}$ 。②a.氯化铁是强酸弱碱盐,在溶液中水解使溶液呈酸性,所以标准氯化铁溶液应用酸式滴定管盛装,故正确;b.滴定接近终点时,滴定管的尖嘴应接触锥形瓶的内壁,使残余在滴定管的尖嘴的液体进入锥形瓶,故正确;c.若滴定完全,再滴入最后半滴标准氯化铁溶液,无机层溶液中硫氰酸根离子与铁离子反应使溶液变为红色,且半分钟内不褪色说明达到滴定终点,故错误;d.溶液中铁离子与碘离子的反应为可逆反应,加入四氯化碳萃取溶液中生成的碘,使平衡向正反应方向移动,有利于碘离子完全被氧化,则若不加四氯化碳会导致测得样品的纯度偏低,故错误;故选cd。

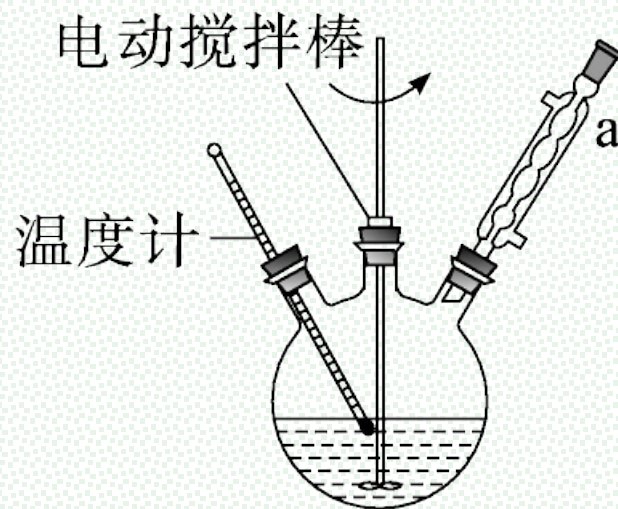
③由题意可知,滴定消耗 V mL c mol·L⁻¹ 氯化铁溶液,则 m g 产品中四碘化锡

的纯度为 $\frac{c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-3} V \text{ L} \times \frac{1}{4} \times 10 \times 627 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{627cV}{4m}\%$ 。

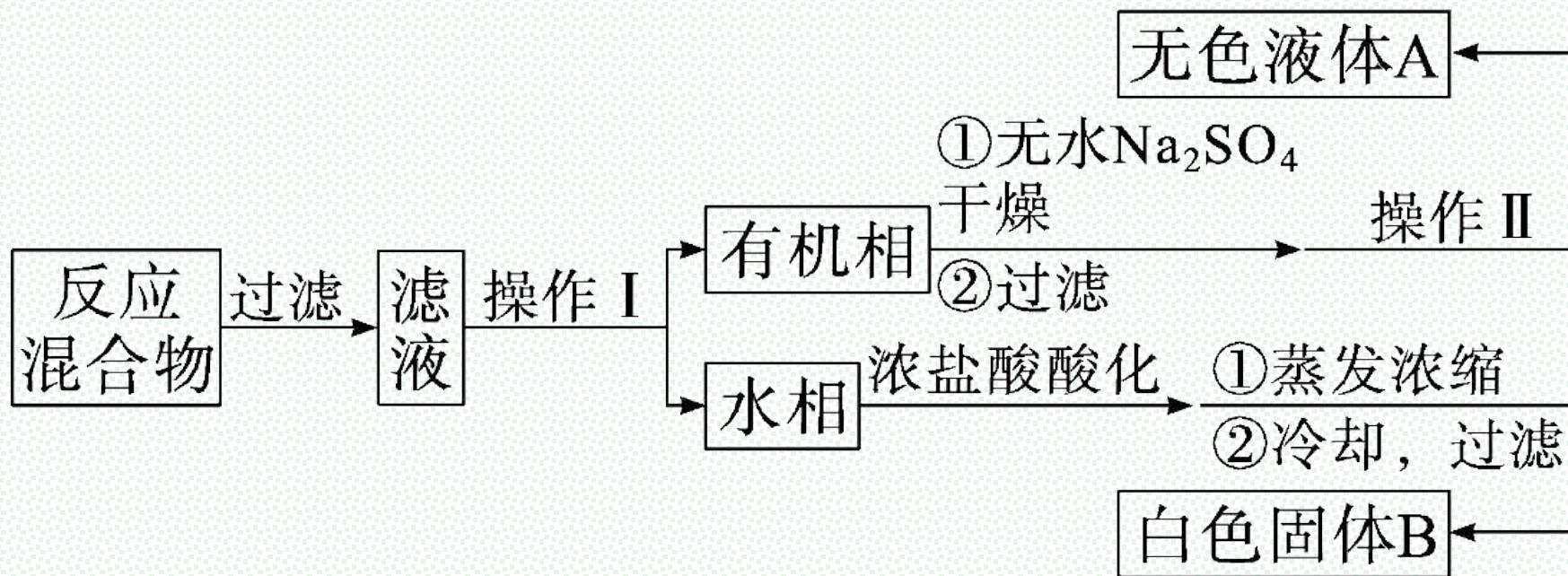
2.(2023·广东中山统考)苯甲酸广泛应用于制药和化工行业,实验室可通过甲苯氧化制苯甲酸。反应原理:



实验装置:制备装置图如图所示。



实验方法:将甲苯和 KMnO_4 溶液加热回流一段时间后停止反应,按如下流程分离出苯甲酸和回收未反应的甲苯。



已知:苯甲酸的相对分子质量为122,熔点为 $122.4\text{ }^\circ\text{C}$,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 时溶解度分别为 0.3 g 和 6.9 g ;纯净固体有机物都有固定熔点。

- (1)实验装置图1中仪器a的名称为球形冷凝管,其主要作用是冷凝回流。
- (2)操作 I 为分液,操作 II 为蒸馏,无色液体A是甲苯。
- (3)测定白色固体B的熔点,发现其在115 °C开始熔化,达到130 °C时仍有少量不熔,推测白色固体B是苯甲酸与KCl (填写化学式)的混合物,可通过在水中重结晶的方法进一步提纯苯甲酸。
- (4)提纯时,往往要洗涤苯甲酸,检验苯甲酸是否洗涤干净的操作:
取最后一次洗涤液少许,加入硝酸酸化,再滴加AgNO₃溶液,若生成白色沉淀,说明没有洗干净,反之则洗干净

解析 一定量的甲苯和适量的 KMnO_4 溶液在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应一段时间后停止反应,按如图流程分离出苯甲酸和回收未反应的甲苯,苯甲酸能溶于水,甲苯不溶于水,互不相溶的液体采用分液方法分离,根据实验目的知,从而得到有机相和水相,有机相中含有甲苯、水相中含有苯甲酸,有机相中的甲苯采用蒸馏方法得到无色液体A,A是甲苯,水相为 KOH 和苯甲酸钾的混合液,加入浓盐酸,经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得白色固体B为苯甲酸和 KCl 的混合物。

(1)由仪器的外形可知,a的名称为球形冷凝管,作用是冷凝回流。

(2)根据分析,操作I是分离出有机相与水相,为分液法;操作II是蒸馏的方法分离甲苯、苯甲酸;无色液体A是甲苯。

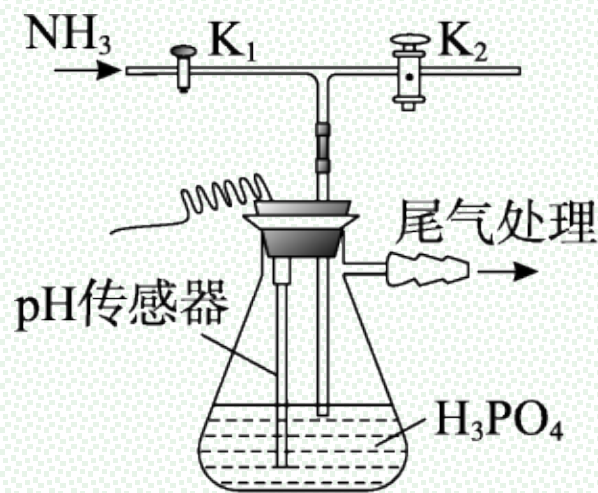
(3)根据分析,白色固体B是苯甲酸与KCl的化合物;将白色固体B加入水中,加热溶解,冷却,过滤,得到白色晶体和无色溶液,该方法为重结晶。

(4)苯甲酸固体上可能残留KCl,通过检验是否有Cl⁻来判断是否洗涤干净,方法为取最后一次洗涤液少许,加入硝酸酸化,再滴加AgNO₃溶液,若生成白色沉淀,说明没有洗干净,反之则洗干净。

(5)称取 1.220 g 产品,配成 100 mL 甲醇溶液,移取 25.00 mL 滴定,消耗 KOH 的物质的量为 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 0.02325 \text{ L}=2.325\times 10^{-3} \text{ mol}$,苯甲酸是一元弱酸,和氢氧化钾 1:1 反应,所以物质的量相同,实验样品中苯甲酸的物质的量为 $2.325\times 10^{-3} \text{ mol}\times \frac{100}{25.00}=9.3\times 10^{-3} \text{ mol}$,样品中苯甲酸质量分数为 $\frac{9.3\times 10^{-3} \text{ mol}\times 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1.220 \text{ g}}\times 100\%=93\%$ 。

(6)苯甲酸易溶于乙醇,将苯甲酸加入乙醇与水的混合溶剂中,可促进苯甲酸的溶解,使反应更充分。

3.(2022·海南卷)磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 常用于干粉灭火剂。某研究小组用磷酸吸收氨气制备 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,装置如图所示(夹持和搅拌装置已省略)。回答问题:



(1)实验室用 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 制备氨气的化学方程式为



(2)现有浓磷酸质量分数为85%,密度为 $1.7 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。若实验需 $100 \text{ mL } 1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液,则需浓磷酸 11.5 mL(保留一位小数)。

1 2 **3** 4 5 6 7

(3)装置中活塞 K_2 的作用为平衡气压防倒吸。实验过程中,当出现倒吸现象时,应及时关闭 K_1 ,打开 K_2 。

(4)当溶液pH为8.0~9.0时,停止通 NH_3 ,即可制得 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液。若继续通入 NH_3 ,当pH>10.0时,溶液中 OH^- 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} (填离子符号)浓度明显增加。

(5)若本实验不选用pH传感器,还可选用酚酞作指示剂,当溶液颜色由无色变为浅红色时,停止通 NH_3 。

解析 (1)实验室用 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 在加热的条件下制备氨气,反应的化学方程式为 $2\text{NH}_4\text{Cl}+\text{Ca}(\text{OH})_2\stackrel{\Delta}{=} \text{CaCl}_2+2\text{H}_2\text{O}+2\text{NH}_3\uparrow$ 。

(2)浓磷酸的浓度 $c=\frac{1\ 000\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}\times 1.7\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\times 85\%}{98\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\approx 14.74\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液稀释前后

溶质的物质的量不变,因此配制 $100\ \text{mL}\ 1.7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液,需要浓磷

酸的体积 $V=\frac{0.1\ \text{L}\times 1.7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{14.74\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}\approx 0.011\ 5\ \text{L}=11.5\ \text{mL}$ 。

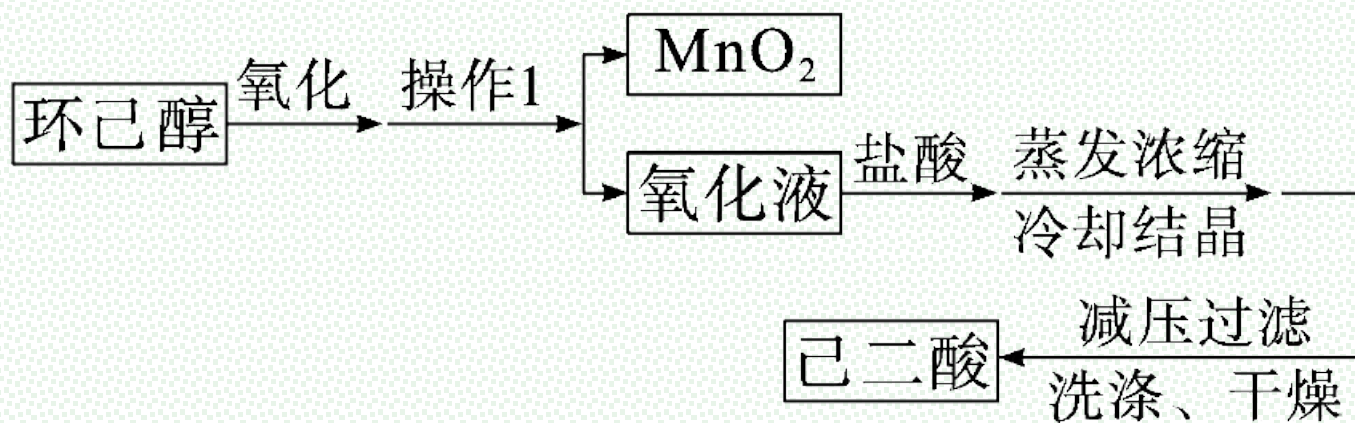
(3)由于 NH_3 极易溶于水,因此可选择打开活塞 K_2 以平衡气压,防止发生倒吸所以实验过程中,当出现倒吸现象时,应及时关闭 K_1 ,打开 K_2 。

(4)继续通入 NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 继续反应生成 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$,当 $\text{pH}>10.0$ 时,溶液中 OH^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的浓度明显增加。

(5)由(4)小问可知,当pH为8.0~9.0时,可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,说明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液显碱性,因此若不选用pH传感器,还可以选用酚酞作指示剂,当溶液颜色由无色变为浅红色时,停止通入 NH_3 ,即可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液。

层次2综合性

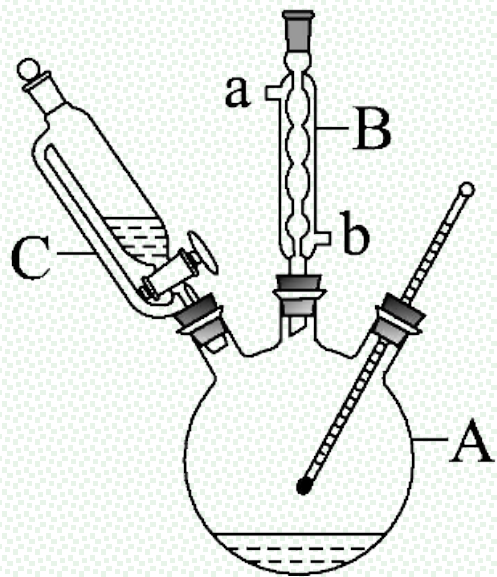
4.(2023·广东江门统考)己二酸[HOOC(CH₂)₄COOH]是一种重要的工业原料,通常为白色晶体,微溶于冷水,易溶于热水和乙醇。实验室以环己醇()为原料制取己二酸实验流程如图:



已知:“氧化”过程发生的主要反应为

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \xrightarrow[\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3]{<50\text{ }^\circ\text{C}} \text{KOO}(\text{CH}_2)_4\text{COOK} \quad \Delta H < 0$$

该反应装置如图所示。



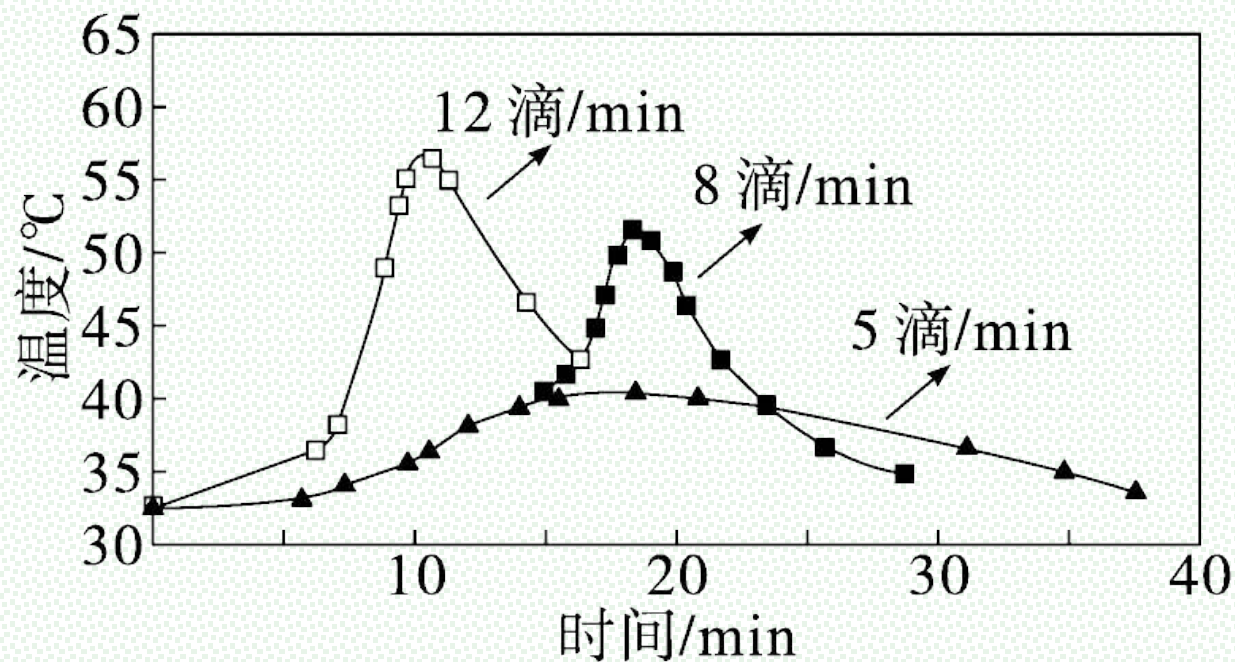
回答下列问题:

(1)装置图中仪器A的名称为三颈烧瓶。

(2)“氧化”过程应采用B加热(填字母)。

A.酒精灯 B.水浴 C.油浴 D.电炉

(3)“氧化”过程中,当环己醇滴速不同时,溶液温度随时间变化曲线如图所示,实验过程中应选择环己醇滴速为 5 滴/min。



(4)“氧化液”中加浓盐酸酸化时有气泡产生,推测该气体的成分有 Cl₂、CO₂ (填化学式)。

(5)已知:不同温度下,相关物质在水中的溶解度如下表:

物质	己二酸	氯化钠	氯化钾
25 °C时溶解度/g	2.1	36.1	34.3
70 °C时溶解度/g	68	37.8	48
100 °C时溶解度/g	160	39.5	56.3

①己二酸晶体“洗涤”的方法为 C (填字母)。

A.用乙醇洗涤

B.用热水洗涤

C.用冷水洗涤

②除去己二酸晶体中含有的氯化钠杂质通常采取的实验方法为 重结晶。

(6)实验时称取10.0 g环己醇($M=100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$),最终得到纯净的己二酸($M=146 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)晶体11.68 g,则该实验中己二酸的产率为 80% (保留两位有效数字)。

解析 环己醇中加入高锰酸钾、碳酸钠水浴加热生成 $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOK}$ 和二氧化锰,过滤,滤液中加入盐酸酸化后,蒸发浓缩、冷却结晶、减压过滤、洗涤干燥得到己二酸。

(1)装置图中仪器A的名称为三颈烧瓶。

(2)“氧化”过程需要加热的温度低于 $50\text{ }^\circ\text{C}$,低于水的沸点,故选择水浴加热,选B。

(3)由图可知,实验过程中应选择的环己醇滴速为 $5\text{ 滴}/\text{min}$,此时反应速率较平和,反应温度低于要求温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(4)“氧化液”含有碳酸钠、高锰酸钾,加浓盐酸酸化时,碳酸钠和盐酸生成二氧化碳、高锰酸钾和盐酸发生氧化还原反应生成氯气,故推测该气体的成分有 Cl_2 、 CO_2 。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/926020242054011003>