

## 无机化工流程题解题指导 (6) ——热重分析与计算

### 一、知识总结 & 方法技巧

#### 1. 热重分析方法:

(1) 设晶体为 1 mol。

(2) 失重一般是先失水，再失非金属氧化物(气体)。

(3) 计算每步的  $m$  剩余,  $\frac{m \text{ 剩余}}{m \text{ 1 mol 晶体质量}} \times 100\% = \text{固体残留率}$ 。

(4) 晶体中金属质量不减少，仍在  $m$  剩余中。

(5) 失重最后一般为金属氧化物，由质量守恒得  $m(\text{O})$ ，由  $n(\text{金属}) : n(\text{O})$ ，即可求出失重后物质的化学式。

#### 2. 常用的计算方法

(1) 明确一个中心——“物质的量”——“见量化摩，遇问设摩”。

(2) 掌握两种方法

① 关系式法

在 multi-step 反应中，若第一步反应的产物，是下一步反应的反应物，可以根据化学方程式，将该物质作为“中介”，找出已知物质和所求物质之间量的关系。

② 差量法

· 差量法的应用原理

差量法是指根据化学反应前后物质的量发生的变化，找出“理论差量”。这种差量可以是质量、物质的量、气态物质的体积和压强、反应过程中的热量等。用差量法解题的关键是把化学方程式中的对应差量(理论差量)及差量(实际差量)与未知量列成比例式，然后求解。如：



## · 使用差量法时的注意事项

- 所选用差量要与未知量的数值成正比例或反比例关系。
- 有关物质的物理量及其单位都要正确地使用 and 对应，即“上下一致，左右相当”。



## 3. 巧用“三守恒”

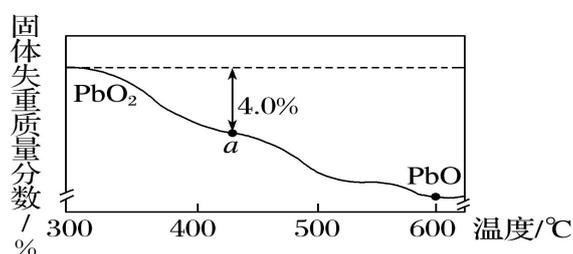
质量守恒——反应前后元素的质量、某原子(离子或原子团)的物质的量相等

电子守恒——氧化还原反应中，氧化剂得电子数=还原剂失电子数

电荷守恒——任何体系中，阳离子带的正电荷数=阴离子带的负电荷数

## 二、巩固提升

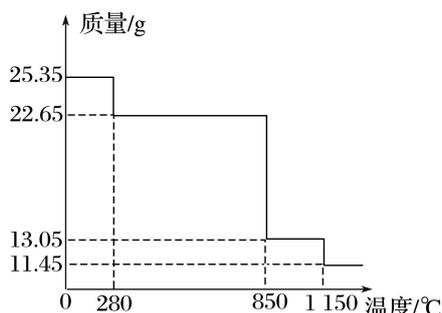
- [2019·全国卷I, 27(5)]采用热重分析法测定硫酸铁铵晶体样品所含结晶水数，将样品加热到 150 °C 时失掉 1.5 个结晶水，失重 5.6%。硫酸铁铵晶体的化学式为\_\_\_\_\_。
- [2014·新课标全国卷II, 27(4)] $\text{PbO}_2$  在加热过程发生分解的失重曲线如下图所示



已知失重曲线上的  $a$  点为样品失重 4.0%(即  $\frac{\text{样品起始质量} - a \text{ 点固体质量}}{\text{样品起始质量}} \times 100\%$ ) 的残留固体。若  $a$  点

固体组成表示为  $\text{PbO}_x$  或  $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{PbO}$ ，列式计算  $x$  值和  $m:n$  值。

- 25.35 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  样品受热分解过程的热重曲线(样品质量随温度变化的曲线)如下图所示:

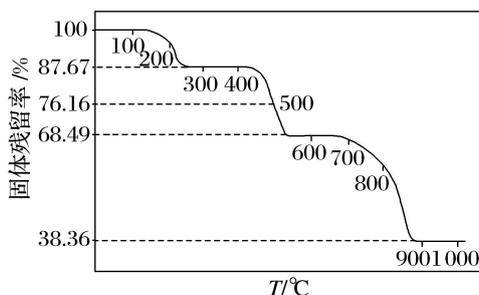


(1) 300 °C时, 所得固体的化学式为\_\_\_\_\_。

(2) 1 150 °C时, 反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

4. 为研究一水草酸钙( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )的热分解性质, 进行如下实验: 准确称取 36.50 g 样品加热, 样品

的固体残留率( $\frac{\text{固体样品的剩余质量}}{\text{固体样品的起始质量}} \times 100\%$ )随温度的变化如下图所示:



(1) 300 °C时残留固体的成分为\_\_\_\_\_, 900 °C时残留固体的成分为\_\_\_\_\_。

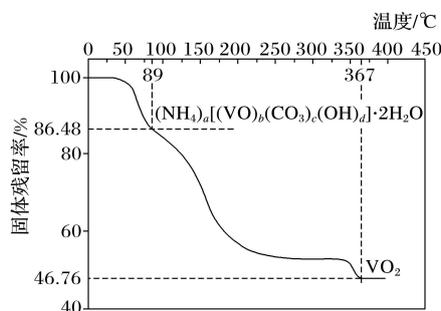
(2) 通过计算求出 500 °C时固体的成分及质量(写出计算过程)。

5. 为确定 NVCO {化学式可表示为 $(\text{NH}_4)_a[(\text{VO})_b(\text{CO}_3)_c(\text{OH})_d] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ } 的组成, 进行如下实验:

① 称取 2.130 g 样品与足量 NaOH 充分反应, 生成  $\text{NH}_3$  0.224 L(已换算成标准状况下)。

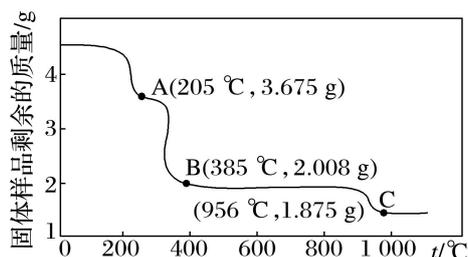
② 另取一定量样品在氮气氛围中加热, 样品的固体残留率( $\frac{\text{固体样品的剩余质量}}{\text{固体样品的起始质量}} \times 100\%$ )随温度的变化

如下图所示(分解过程中各元素的化合价不变)。



根据以上实验数据计算确定 NVCO 的化学式(写出计算过程)。

6. 为确定由  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  获得  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的最佳煅烧温度, 准确称取 4.575 g 的  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  样品, 在空气中加热, 固体样品的剩余质量随温度的变化如图所示(已知 385 °C 以上残留固体均为金属氧化物)



(1) B 处的物质为 \_\_\_\_\_ (填化学式)。

(2) 经测定, 205 ~ 385 °C 的煅烧过程中, 产生的气体为  $\text{CO}_2$ , 计算 AB 段消耗  $\text{O}_2$  在标准状况下的体积。(写出计算过程, 结果保留 2 位有效数字)。

7. 一种测定硫酸锰铵晶体[设为:  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_y(\text{SO}_4)_z \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ]组成的方法如下:

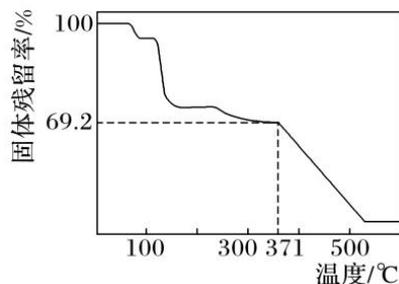
① 称取一定量的硫酸锰铵晶体配成 250 mL 溶液 A。

② 取 25.00 mL 溶液 A 加入足量的  $\text{BaCl}_2$  溶液得  $\text{BaSO}_4$  0.512 6 g。

③ 另取 25.00 mL 溶液 A 加入 10 mL 20% 的中性甲醛溶液, 摇匀、静置 5 min [ $4\text{NH}_4^+ + 6\text{HCHO} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ , 滴定时, 1 mol  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$  与 1 mol  $\text{H}^+$  相当], 加入 1 ~ 2 滴酚酞溶液, 用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定至终点(在该过程中  $\text{Mn}^{2+}$  不沉淀), 消耗 NaOH 溶液 22.00 mL。

④ 取一定量样品在空气中加热, 样品的固体残留率( $\frac{\text{固体样品的剩余质量}}{\text{固体样品的起始质量}} \times 100\%$ )随温度的变化如图所示

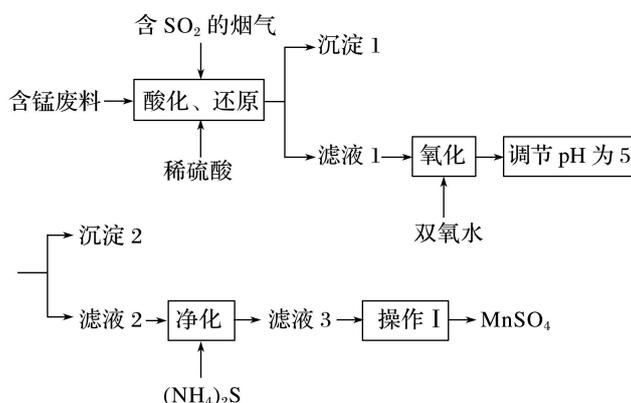
(样品在 371 °C 时已完全失去结晶水)。根据以上实验数据计算确定硫酸锰铵晶体的化学式(写出计算过程)。



8. 在空气中煅烧  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  生成钴氧化物和  $\text{CO}_2$ , 测得充分煅烧后固体质量为 2.41 g,  $\text{CO}_2$  的体积为 1.344 L(标准状况), 则钴氧化物的化学式为\_\_\_\_\_。

9. 化合物甲和  $\text{NaAlH}_4$  都是重要的还原剂。一定条件下金属钠和  $\text{H}_2$  反应生成甲。甲与水反应可产生  $\text{H}_2$ , 甲与  $\text{AlCl}_3$  反应可得到  $\text{NaAlH}_4$ 。将 4.80 g 甲加热至完全分解, 得到金属钠和 2.24 L(已折算成标准状况)的  $\text{H}_2$ 。甲的化学式\_\_\_\_\_。

10. (2019·大庆调研)工业上用含锰废料(主要成分  $\text{MnO}_2$ , 含有少量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CaO}$  等)与烟气脱硫进行联合处理并制备  $\text{MnSO}_4$  的流程如下:



25 °C时, 几种离子沉淀时数据信息如下:

离子	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
开始沉淀时 pH	7.6	2.7	3.8	8.3	5.9
完全沉淀时 pH	9.7	4.0	4.7	9.8	6.9

(1) 沉淀 1 的化学式为\_\_\_\_\_, 沉淀 2 为\_\_\_\_\_。

(2) “净化”时, 加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  的作用为: \_\_\_\_\_。

(3) “酸化、还原”中, 发生的所有氧化还原反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(4) 已知: 滤液 3 中除  $\text{MnSO}_4$  外, 还含有少量  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$  的溶解度曲线如图 1 所示。据此判断, “操作 I”应为蒸发浓缩、\_\_\_\_\_、洗涤、干燥。

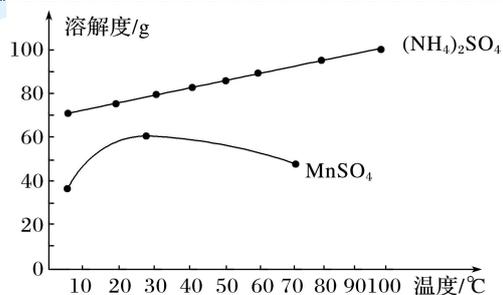


图 1

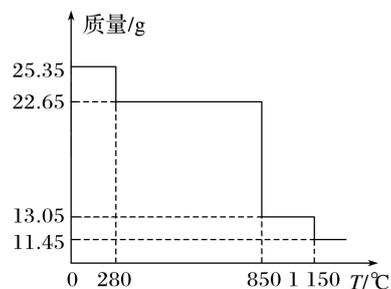


图 2

(5) 25.35 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  样品受热分解过程的热重曲线(样品质量随温度变化的曲线)如图 2 所示。

- ① 300 °C 时, 所得固体的化学式为\_\_\_\_\_。
- ② 1 150 °C 时, 反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

## 参考答案:

1.  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 2. 根据  $\text{PbO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PbO}_x + \frac{2-x}{2} \text{O}_2 \uparrow$ , 有  $\frac{2-x}{2} \times 32 = 239 \times 4.0\%$ , 解得  $x = 2 - \frac{239 \times 4.0\%}{16} \approx 1.4$ , 根据  $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{PbO}$ ,

$$\text{有} \frac{2m+n}{m+n} = 1.4, \text{得} \frac{m}{n} = \frac{0.4}{0.6} = \frac{2}{3}.$$

3. (1)  $\text{MnSO}_4$  (2)  $3\text{MnO}_2 \xrightarrow{1150^\circ\text{C}} \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$ 4. (1)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$   $\text{CaO}$ (2) 在  $600^\circ\text{C}$  时,  $\frac{m_{\text{剩余}}}{m_{\text{起始}}} \times 100\% = 68.49\%$ ,  $m(\text{剩余}) = 36.50 \text{ g} \times 68.49\% \approx 25 \text{ g}$ , 从  $300^\circ\text{C}$  至  $600^\circ\text{C}$  时,失去的总质量为  $32 \text{ g} - 25 \text{ g} = 7 \text{ g}$ , 失去物质的摩尔质量为  $\frac{7 \text{ g}}{0.25 \text{ mol}} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $500^\circ\text{C}$  时残留固体的成分为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  和  $\text{CaCO}_3$  的混合物, 样品中  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的物质的量  $n(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{36.50 \text{ g}}{146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} =$  $0.25 \text{ mol}$ , 设混合物中  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  和  $\text{CaCO}_3$  的物质的量分别为 $x \text{ mol}$  和  $y \text{ mol}$ , 根据  $500^\circ\text{C}$  时固体总质量可得  $128x + 100y = 36.50 \text{ g} \times 76.16\%$ , 根据钙元素守恒可得  $x + y = 0.25$ , 解得  $x \approx 0.10$ ,  $y \approx 0.15$ ,  $m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 0.10 \text{ mol} \times 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 12.80 \text{ g}$ ,  $m(\text{CaCO}_3) = 0.15 \text{ mol} \times 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.0 \text{ g}$ ,  $500^\circ\text{C}$  时固体的成分为  $12.8 \text{ g CaC}_2\text{O}_4$  和  $15.0 \text{ g CaCO}_3$ 。5. 设  $\text{NVCO}$  的摩尔质量为  $M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由  $\frac{M - 18 \times 8}{M} = 0.8648$ , 可得  $M \approx 1065$ , 由  $\frac{b \cdot 51 + 32}{M} = 0.467$ 6 可得  $b = 6$ ; 由  $\frac{2.130 \text{ g}}{1065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times a = n(\text{NH}_3) = \frac{0.224 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$ , 解得  $a = 5$ , 由最后产物为  $\text{VO}_2$ ,则  $\text{VO}$  为  $+2$  价,  $2c + d = 5 \times 1 + 2 \times 6 = 17$ , 由化合物的相对分子质量  $18a + 67b + 60c + 17d + 180 = 1065$ 可知  $60c + 17d = 393$ , 解得  $c = 4$ ,  $d = 9$ , 将  $a = 5$ ,  $b = 6$ ,  $c = 4$ ,  $d = 9$  代入化学表达式, 可得化学式为  $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。6. (1)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (2)  $n(\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{4.575 \text{ g}}{183 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.025 \text{ mol}$ 

$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $m(\text{H}_2\text{O}) = 0.025 \text{ mol} \times 2 \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.9 \text{ g}$

$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $m(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 4.575 \text{ g} - 0.9 \text{ g} = 3.675 \text{ g}$

根据图中 A 点数据可知, A 为  $\text{CoC}_2\text{O}_4$

AB 段发生反应的化学方程式为  $3\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\quad} \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$

$V(\text{O}_2) = \frac{2}{3} \times 0.025 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.37 \text{ L}$ 。

7.  $n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.5126 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,  $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NaOH}) = 0.1000 \text{ mol}$ 。

$\text{L}^{-1} \times 22.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1} = 2.200 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , 由电荷守恒可得  $n(\text{Mn}^{2+}) = \frac{1}{2}[2n(\text{SO}_4^{2-}) - n(\text{NH}_4^+)] =$

$1.100 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,  $x : y : z = 2 : 1 : 2$ , 化学式为  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ,  $\frac{283}{283 + 18w} = 69.2\%$ ,  $w \approx 7$ , 化

学式为  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

8.  $\text{Co}_3\text{O}_4$

9.  $\text{NaH}$

10. (1)  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$

(2) 使  $\text{Cu}^{2+}$  转化为  $\text{CuS}$  沉淀

(3)  $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 \xrightarrow{\quad} \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\quad} 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

(4) 趁热过滤

(5) ①  $\text{MnSO}_4$  ②  $3\text{MnO}_2 \xrightarrow{1150^\circ\text{C}} \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$