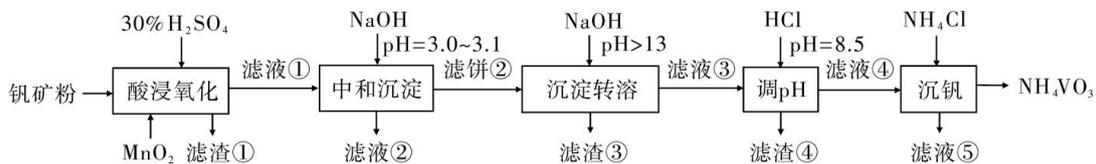




无机化学工艺流程综合题汇编 20200905

1. (2020 全国卷 1) 钒具有广泛用途。黏土钒矿中, 钒以+3、+4、+5 价的化合物存在, 还包括钾、镁的铝硅酸盐, 以及 SiO_2 、 Fe_3O_4 。采用以下工艺流程可由黏土钒矿制备 NH_4VO_3 。



该工艺条件下, 溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 如下表所示:

金属离子	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}
开始沉淀 pH	1.9	7.0	3.0	8.1
完全沉淀 pH	3.2	9.0	4.7	10.1

回答下列问题:

- (1)“酸浸氧化”需要加热, 其原因是_____。
- (2)“酸浸氧化”中, VO^+ 和 VO^{2+} 被氧化成 VO_2^+ , 同时还有_____离子被氧化。写出 VO^+ 转化为 VO_2^+ 反应的离子方程式_____。
- (3)“中和沉淀”中, 钒水解并沉淀为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 随滤液②可除去金属离子 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、_____, 以及部分的_____。
- (4)“沉淀转溶”中, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化为钒酸盐溶解。滤渣③的主要成分是_____。
- (5)“调 pH”中有沉淀生产, 生成沉淀反应的化学方程式是_____。
- (6)“沉钒”中析出 NH_4VO_3 晶体时, 需要加入过量 NH_4Cl , 其原因是_____。

【答案】 (1). 加快酸浸和氧化反应速率(促进氧化完全) (2). Fe^{2+} (3). $\text{VO}^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{VO}_2^+ + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (4). Mn^{2+} (5). Fe^{3+} 、 Al^{3+} (6). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (7). $\text{NaAlO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ 或 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (8). 利用同离子效应, 促进 NH_4VO_3 尽可能析出完全

【分析】





黏土钒矿中, 钒以+3、+4、+5 价的化合物存在, 还包括钾、镁的铝硅酸盐, 以及 SiO_2 、 Fe_3O_4 , 用 $30\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 MnO_2 “酸浸氧化”时 VO^+ 和 VO^{2+} 被氧化成 VO_2^+ , Fe_3O_4 与硫酸反应生成的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , SiO_2 此过程中不反应, 滤液①中含有 VO_2^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} ; 滤液①中加入 NaOH 调节 $\text{pH}=3.0\sim 3.1$, 钒水解并沉淀为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 根据表中提供的溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH , 此过程中 Fe^{3+} 部分转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 部分 Al^{3+} 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 滤液②中含有 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} , 滤饼②中含 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 滤饼②中加入 NaOH 使 $\text{pH}>13$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化为钒酸盐溶解, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化为 NaAlO_2 , 则滤渣③的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 滤液③中含钒酸盐、偏铝酸钠, 加入 HCl 调 $\text{pH}=8.5$, NaAlO_2 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去; 最后向滤液④中加入 NH_4Cl “沉钒”得到 NH_4VO_3 。

【详解】(1)“酸浸氧化”需要加热, 其原因是: 升高温度, 加快酸浸和氧化反应速率(促进氧化完全), 故答案为: 加快酸浸和氧化反应速率(促进氧化完全);

(2)“酸浸氧化”中, 钒矿粉中的 Fe_3O_4 与硫酸反应生成 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和水, MnO_2 具有氧化性, Fe^{2+} 具有还原性, 则 VO^+ 和 VO^{2+} 被氧化成 VO_2^+ 的同时还有 Fe^{2+} 被氧化, 反应的离子方程式为 $\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$; VO^+ 转化为 VO_2^+ 时, 钒元素的化合价由+3 价升至+5 价, 1molVO^+ 失去 2mol 电子, MnO_2 被还原为 Mn^{2+} , Mn 元素的化合价由+4 价降至+2 价, 1molMnO_2 得到 2mol 电子, 根据得失电子守恒、原子守恒和电荷守恒, VO^+ 转化为 VO_2^+ 反应的离子方程式为 $\text{VO}^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{VO}_2^+ + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, 故答案为: Fe^{2+} ,



(3)根据分析, “中和沉淀”中, 钒水解并沉淀为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 随滤液②可除去金属离子 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Mn^{2+} , 以及部分的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 故答案为: Mn^{2+} , Fe^{3+} 、 Al^{3+} ;

(4)根据分析, 滤渣③的主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 故答案为: $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

(5)“调 pH ”中有沉淀生成, 是 NaAlO_2 与 HCl 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 生成沉淀反应的化学方程式是 $\text{NaAlO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ 或 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} =$





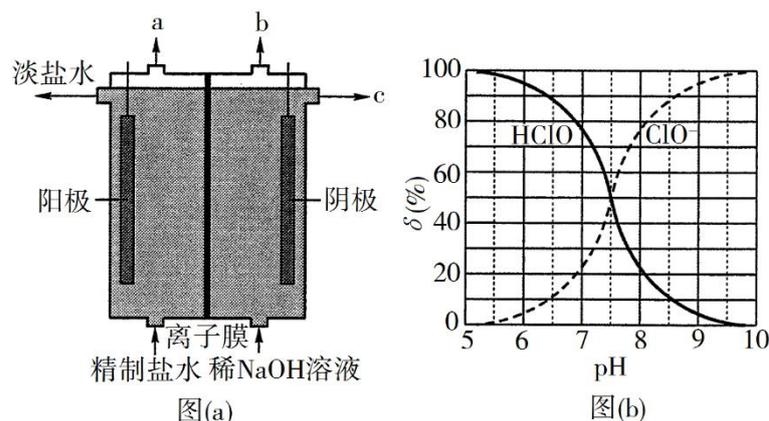
$\text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$, 故答案为: $\text{NaAlO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ 或
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

(6)“沉钒”中析出 NH_4VO_3 晶体时, 需要加入过量 NH_4Cl , 其原因是: 增大 NH_4^+ 离子浓度, 利用同离子效应, 促进 NH_4VO_3 尽可能析出完全, 故答案为: 利用同离子效应, 促进 NH_4VO_3 尽可能析出完全。

【点睛】本题以黏土钒矿制备 NH_4VO_3 的工艺流程为载体, 考查流程的分析、物质的分离和提纯、反应方程式的书写等, 解题的关键是根据物质的流向分析每一步骤的作用和目的。

2. (2020 全国卷 2) 化学工业为疫情防控提供了强有力的物质支撑。氯的许多化合物既是重要化工原料, 又是高效、广谱的灭菌消毒剂。回答下列问题:

(1) 氯气是制备系列含氯化合物的主要原料, 可采用如图(a)所示的装置来制取。装置中的离子膜只允许_____离子通过, 氯气的逸出口是_____ (填标号)。



(2) 次氯酸为一元弱酸, 具有漂白和杀菌作用, 其电离平衡体系中各成分的组成分数 $\delta[\delta(\text{X}) = \frac{c(\text{X})}{c(\text{HClO}) + c(\text{ClO}^-)}$, X 为 HClO 或 ClO^-] 与 pH 的关系如图(b)所示。

HClO 的电离常数 K_a 值为_____。

(3) Cl_2O 为淡棕黄色气体, 是次氯酸的酸酐, 可由新制的 HgO 和 Cl_2 反应来制备, 该反应为歧化反应(氧化剂和还原剂为同一种物质的反应)。上述制备 Cl_2O 的化学方程式为_____。

(4) ClO_2 常温下为黄色气体, 易溶于水, 其水溶液是一种广谱杀菌剂。一种有效成分为 NaClO_2 、 NaHSO_4 、 NaHCO_3 的“二氧化氯泡腾片”, 能快速溶于水, 溢出大量气泡, 得到 ClO_2 溶液。上述过程中, 生成 ClO_2 的反应属于歧化反应,





每生成 1 mol ClO_2 消耗 NaClO_2 的量为_____mol; 产生“气泡”的化学方程式为_____。

(5)“84 消毒液”的有效成分为 NaClO , 不可与酸性清洁剂混用的原因是_____ (用离子方程式表示)。工业上是将氯气通入到 30% 的 NaOH 溶液中来制备 NaClO 溶液, 若 NaClO 溶液中 NaOH 的质量分数为 1%, 则生产 1000 kg 该溶液需消耗氯气的质量为_____kg(保留整数)。

【答案】 (1). Na^+ (2). a (3). $10^{-7.5}$ (4). $2\text{Cl}_2 + \text{HgO} = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$

(5). 1.25 (6). $\text{NaHCO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{CO}_2\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (7).

$\text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (8). 203

【解析】

【分析】

(1) 电解饱和食盐水, 阳极产生氯气, 阳离子移向阴极室;

(2) 由图 $\text{pH}=7.5$ 时, $c(\text{HClO})=c(\text{ClO}^-)$, HClO 的 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{ClO}^-)}{c(\text{HClO})} = c(\text{H}^+)$;

(3) Cl_2 歧化为 Cl_2O 和 Cl^- ;

(4) 根据 $5\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ = 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 计算每生成 1 mol ClO_2 , 消耗的 NaClO_2 ; 碳酸氢钠和硫酸氢钠反应生成硫酸钠、水和二氧化碳;

(5)“84”中的 NaClO 、 NaCl 和酸性清洁剂混合后发生归中反应; 根据 NaOH 质量守恒计算;

【详解】(1) 电解饱和食盐水, 反应的化学方程式为 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

电解 $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$, 阳极氯离子失电子发生氧化反应生成氯气, 氯气从 a 口逸出, 阴极氢离子得到电子发生还原反应生成氢气, 产生 OH^- 与通过离子膜的 Na^+ 在阴极室形成 NaOH , 故答案为: Na^+ ; a;

(2) 由图 $\text{pH}=7.5$ 时, $c(\text{HClO})=c(\text{ClO}^-)$, HClO 的 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{ClO}^-)}{c(\text{HClO})} = c(\text{H}^+) = 10^{-7.5}$;

故答案为: $10^{-7.5}$;

(3) Cl_2 歧化为 Cl_2O 和 Cl^- , HgO 和氯气反应的方程式为:

$2\text{Cl}_2 + \text{HgO} = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$, 故答案为: $2\text{Cl}_2 + \text{HgO} = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$;





(4) $5\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ = 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 每生成 1molClO_2 , 消耗 NaClO_2 为 $\frac{1\text{mol}}{4} \times 5 = 1.25\text{mol}$; 碳酸氢钠和硫酸氢钠反应生成硫酸钠、水和二氧化碳,

方程式为: $\text{NaHCO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, 故答案为: 1.25mol ;

$\text{NaHCO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;

(5)“84”中的 NaClO 、 NaCl 和酸性清洁剂混合后发生归中反应, 离子方程式为:

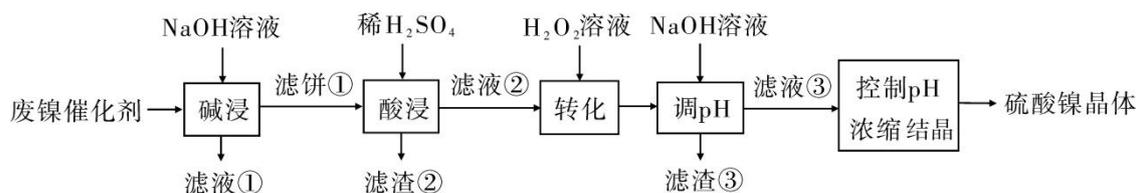
$\text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$; 设氯气为 $x\text{kg}$, 则消耗的 NaOH 为 $\frac{80x}{71}\text{kg}$, 原氢

氧化钠质量为 $\frac{80x}{71} + 1000\text{Kg} \times 0.01$, 由 NaOH 质量守恒: 原溶液为 $1000\text{Kg} - x$, 则

$\frac{80x}{71}\text{Kg} + 1000\text{Kg} \times 0.01 = (1000\text{Kg} - x) \times 0.3$, 解得 $x = 203\text{Kg}$; 故答案为: $\text{ClO}^- +$

$\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$; 203。

3. (2020 全国卷 3) 某油脂厂废弃的油脂加氢镍催化剂主要含金属 Ni 、 Al 、 Fe 及其氧化物, 还有少量其他不溶性物质。采用如下工艺流程回收其中的镍制备硫酸镍晶体 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):



溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 如下表所示:

金属离子	Ni^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
开始沉淀时 ($c=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 pH	7.2	3.7	2.2	7.5
沉淀完全时 ($c=1.0 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 pH	8.7	4.7	3.2	9.0

回答下列问题:

(1) “碱浸”中 NaOH 的两个作用分别是_____。为回收金属, 用稀硫酸将“滤液①”调为中性, 生成沉淀。写出该反应的离子方程式

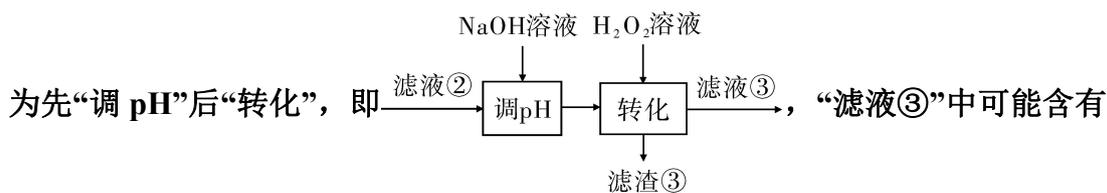
_____。

(2) “滤液②”中含有的金属离子是_____。





(3) “转化”中可替代 H_2O_2 的物质是_____。若工艺流程改



的杂质离子为_____。

(4) 利用上述表格数据，计算 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = \underline{\hspace{2cm}}$ (列出计算式)。如果“转化”后的溶液中 Ni^{2+} 浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则“调 pH”应控制的 pH 范围是_____。

(5) 硫酸镍在强碱溶液中用 NaClO 氧化，可沉淀出能用作镍镉电池正极材料的 NiOOH 。写出该反应的离子方程式_____。

(6) 将分离出硫酸镍晶体后的母液收集、循环使用，其意义是_____。

(1) 除去油脂，溶解铝及其氧化物 $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

(2) Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+}

(3) O_2 或空气 Fe^{3+}

(4) $0.01 \times (10^{7.2-14})^2$ [或 $10^{-5} \times (10^{8.7-14})^2$] $3.2 \sim 6.2$

(5) $2\text{Ni}^{2+} + \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- = 2\text{NiOOH}\downarrow + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

(6) 提高镍回收率

【解析】

【分析】

由工艺流程分析可得，向废镍催化剂中加入 NaOH 溶液进行碱浸，可除去油脂，并发生反应 $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$ 、

$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} = 4\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 将 Al 及其氧化物溶解，得到的滤液①含有

NaAlO_2 ，滤饼①为 Ni 、 Fe 及其氧化物和少量其他不溶性杂质，加稀 H_2SO_4 酸浸后得到含有 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的滤液②， Fe^{2+} 经 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} 后，加入 NaOH 调节 pH 使 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀除去，再控制 pH 浓缩结晶得到硫酸镍的晶体，据此分析解答问题。

【详解】(1) 根据分析可知，向废镍催化剂中加入 NaOH 溶液进行碱浸，可除去油脂，并将 Al 及其氧化物溶解，滤液①中含有 NaAlO_2 (或 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$)，加入





稀硫酸可发生反应 $\text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ 或

$\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$, 故答案为: 除去油脂、溶解铝及其氧化物;

$\text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$;

(2) 加入稀硫酸酸浸, Ni、Fe 及其氧化物溶解, 所以“滤液②”中含有的金属离子是 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 故答案为: Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ;

(3) “转化”在 H_2O_2 的作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 可用 O_2 或空气替代; 若将工艺流程改为先“调 pH”后“转化”, 会使调 pH 过滤后的溶液中含有 Fe^{2+} , 则滤液③中可能含有转化生成的 Fe^{3+} , 故答案为: O_2 或空气; Fe^{3+} ;

(4) 由上述表格可知, Ni^{2+} 完全沉淀时的 $\text{pH}=8.7$, 此时 $c(\text{Ni}^{2+})=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c(\text{H}^+)=1.0 \times 10^{-8.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-)=\frac{K_w}{c(\text{H}^+)}=\frac{10^{-14}}{1.0 \times 10^{-8.7}}=10^{8.7-14}$, 则 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的

$K_{\text{sp}}=c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)=10^{-5} \times (10^{8.7-14})^2$; 或者当 Ni^{2+} 开始沉淀时 $\text{pH}=7.2$, 此时

$c(\text{Ni}^{2+})=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+)=1.0 \times 10^{-7.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-)=\frac{K_w}{c(\text{H}^+)}=\frac{10^{-14}}{1.0 \times 10^{-7.2}}=10^{7.2-14}$,

则 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}=c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)=0.01 \times (10^{7.2-14})^2$; 如果“转化”后的溶液中 Ni^{2+} 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为避免镍离子沉淀, 此时

$c(\text{OH}^-)=\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{c(\text{Ni}^{2+})}}=\sqrt{\frac{0.01 \times (10^{7.2-14})^2}{1.0}}=10^{-7.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+)=\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}=\frac{10^{-14}}{10^{-7.8}}=10^{-6.2}$,

即 $\text{pH}=6.2$; Fe^{3+} 完全沉淀的 pH 为 3.2, 因此“调节 pH”应控制的 pH 范围是

3.2~6.2, 故答案为: $0.01 \times (10^{7.2-14})^2$ 或 $10^{-5} \times (10^{8.7-14})^2$; 3.2~6.2;

(5) 由题干信息, 硫酸镍在强碱中被 NaClO 氧化得到 NiOOH 沉淀, 即反应中 Ni^{2+} 被氧化为 NiOOH 沉淀, ClO^- 被还原为 Cl^- , 则根据氧化还原得失电子守恒可得离子方程式为 $2\text{Ni}^{2+} + \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- = 2\text{NiOOH} \downarrow + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, 故答案为:

$2\text{Ni}^{2+} + \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- = 2\text{NiOOH} \downarrow + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$;

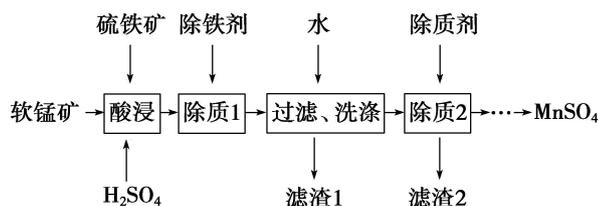
(6) 分离出硫酸镍晶体后的母液中还含有 Ni^{2+} , 可将其收集、循环使用, 从而提高镍的回收率, 故答案为: 提高镍的回收率。





【点睛】 本题主要考查金属及其化合物的性质、沉淀溶解平衡常数 K_{sp} 的计算、氧化还原离子反应方程式的书写等知识点, 需要学生具有很好的综合迁移能力, 解答关键在于正确分析出工艺流程原理, 难点在于 K_{sp} 的计算及“调 pH”时 pH 的范围确定。

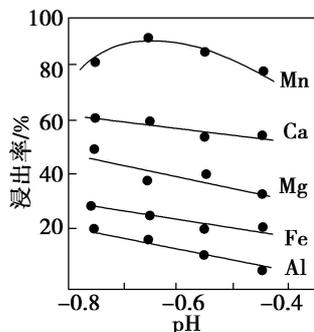
4. 硫酸锰在锰系产品中具有重要地位, 一种由软锰矿(MnO_2)和硫铁矿(FeS_2)制备硫酸锰的流程如下:



回答下列问题:

(1) 将软锰矿、硫铁矿和硫酸按一定比例放入反应釜中, 搅拌, 加热保温反应一定时间, 其中搅拌、加热的目的是_____; 从“除质 2”后的溶液中得到 $MnSO_4$ 固体的操作为_____、降温结晶、过滤和干燥。

(2) 如图是在一定条件下, 不同浓度的硫酸对各元素浸出率的影响, 由此得出的相关结论是①_____; ②_____。



(3) 除铁剂为 H_2SO_5 和氨水。

① H_2SO_5 中 S 的化合价为 +6, 其中过氧键的数目为_____, 加入其目的是_____。

② 写出 Fe^{3+} 生成沉淀黄铵铁矾 $[NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ 的离子方程式:

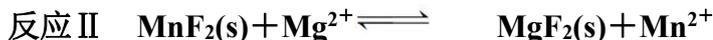
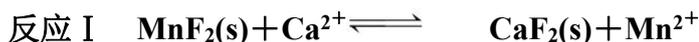
_____。

(4) 工业除质剂为 MnF_2 , 发生反应为(已知, 该温度下





MnF_2 、 CaF_2 和 MgF_2 的 K_{sp} 分别为 5.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-10} 、 8.0×10^{-11});



若滤液中 $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 $\text{MnF}_2(\text{s})$, 使 Ca^{2+} 恰好沉淀完全, 即溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时是否有 MgF_2 沉淀生成? _____ (填“是”或“否”), 原因是

(结合计算解释)。

1. 解析: (1)从“除质 2”后的溶液中得到 MnSO_4 固体, 是由溶液得到固体的过程, 实验操作为蒸发浓缩、降温结晶、过滤和干燥。(2)根据图示, pH 越大, 即硫酸浓度越小, 各元素的浸出率越低, 但锰元素有反常, 即硫酸浓度与锰的浸出率相关性不完全一致。(3)①根据化合物中各元素的正负化合价的代数和为 0 可知, H_2SO_5 中 5 个 O 总化合价为 -8。设 -2 价氧个数为 x , -1 价氧个数为 y , 则 $x + y = 5$, $-2x - y = -8$, 解得 $x = 3$, $y = 2$ 。2 个 -1 价氧形成一个过氧键。 H_2SO_5 含有过氧键, 具有强氧化性, 加入的目的是氧化亚铁离子, 便于之后除去。②向溶液中加入氨水生成沉淀黄铵铁矾, 离子方程式为 $6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \downarrow + 5\text{NH}_4^+$ 。(4)根据 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$, Ca^{2+} 恰好沉淀完全时, $c^2(\text{F}^-) = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, 此时 $c(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-) > K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)$, 因此会生成 MgF_2 沉淀。

答案: (1)使反应物充分接触, 加快反应速率 蒸发浓缩

(2)①除锰外, 硫酸浓度越低(高), 浸出率越低(高)

②硫酸浓度与锰的浸出率相关性不完全一致

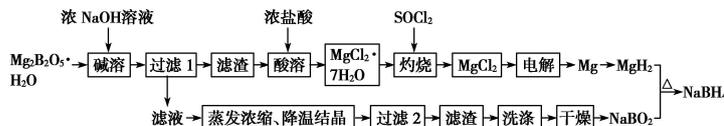
(3)①1 氧化亚铁离子, 便于之后除去 ② $6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \downarrow + 5\text{NH}_4^+$

(4)是 Ca^{2+} 恰好沉淀完全时, $c^2(\text{F}^-) = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, $c(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-) > K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)$, 因此会生成 MgF_2 沉淀





5. 硼氢化钠(NaBH_4)是有机合成中常用的还原剂。一种制备工艺如下(部分条件和产物省略):



回答下列问题:

(1) MgH_2 和 NaBO_2 合成硼氢化钠的化学方程式为

_____。

(2) 难溶的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 与浓氢氧化钠溶液反应的离子方程式为

_____。

(3) SOCl_2 溶于水能产生两种气体, 其中一种气体能使品红溶液褪色, 则灼烧时加入 SOCl_2 的目的是

_____。

(4) 已知镁- H_2O_2 酸性燃料电池反应为 $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。常温下, 电解质溶液为 $200 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液。

① 写出正极的电极反应式: _____。

② 若电路转移 0.038 mol 电子时, 溶液 pH 为 _____ (忽略溶液体积变化, 不考虑 H_2O_2 电离)。

(5) “有效氢含量”是衡量含氢还原剂的还原能力指标, 定义为每克含氢还原剂的还原能力与多少克 H_2 的还原能力相当。则 NaBH_4 的“有效氢含量”为 _____ (结果保留两位小数)。

(6) 工业上, 也可以利用 NaBO_2 、 HCHO 和生石灰在加热条件下制备 NaBH_4 , 并得到副产物 CaCO_3 , 该反应中氧化产物与还原产物的物质的量之比为 _____。

5. 解析: (1) 根据原子守恒, 配平 MgH_2 和 NaBO_2 合成硼氢化钠的化学方程式: $2\text{MgH}_2 + \text{NaBO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO}$ 。(2) 滤液最终提取出溶质 NaBO_2 , 碱性条件下 Mg^{2+} 形成滤渣氢氧化镁。(3) 依题意, 其中一种气体为 SO_2 , 结合原子守恒以及 Mg^{2+} 水解的特性, 可推测另一产物为 HCl , 反应为 $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{HCl} \uparrow$, 产生的氯化氢可抑制氯化镁水解。(4) ① 根据电池反应可知, 电池正极发生 H_2O_2 的还原反应: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ 。② $n(\text{H}^+) =$





0.04 mol, 由电极反应式知, 转移 1 mol 电子消耗 1 mol H^+ , 转移 0.038 mol 电子时溶液中 $c(H^+) = \frac{0.04 \text{ mol} - 0.038 \text{ mol}}{0.2 \text{ L}} = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $pH=2$ 。(5) 1 mol (即 38 g) $NaBH_4$ 做还原剂时, H 元素由 -1 价被氧化为 +1 价, 失去 8 mol 电子, 与 4 mol (即 8 g) H_2 做还原剂时转移电子数相等, 故 $NaBH_4$ 的“有效氢含量”为 $\frac{8}{38}$

0.21。(6) 该反应的化学方程式为 $NaBO_2 + 2HCHO + 2CaO \xrightarrow{\Delta} NaBH_4 + 2CaCO_3$, 甲醛中的 C 为 0 价, 被氧化为 $CaCO_3$ 中的 +4 价, $CaCO_3$ 为氧化产物, 甲醛中的 H 为 +1 价, 被还原为 $NaBH_4$ 中的 -1 价, $NaBH_4$ 为还原产物, 故氧化产物与还原产物的物质的量之比为 2 : 1。

答案: (1) $2MgH_2 + NaBO_2 \xrightarrow{\Delta} NaBH_4 + 2MgO$

(2) $Mg_2B_2O_5 + H_2O + 2OH^- \rightleftharpoons 2Mg(OH)_2 + 2BO_2^-$

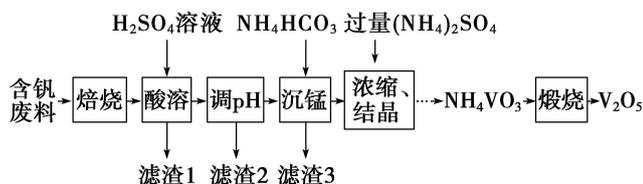
(3) 提供 HCl 抑制 $MgCl_2$ 水解

(4) ① $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$ ② 2 (5) 0.21

(6) 2 : 1



6. 五氧化二钒(V_2O_5)在冶金、搪瓷、磁性材料等领域有重要应用。实验室以含钒废料(含 V_2O_3 、 CuO 、 MnO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、有机物)为原料制备 V_2O_5 的一种流程如下:



已知 I. 含钒离子在溶液中的主要存在形式与溶液 pH 的关系如表所示:

pH	4~6	6~8	8~10	10~12
含钒离子	VO_2^+	VO_3^-	$V_2O_4^{2-}$	VO_4^{3-}

II. 25°C 时, 难溶电解质的溶度积常数如表所示:

难溶电解质	$Cu(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Al(OH)_3$
K_{sp}	2.2×10^{-20}	4×10^{-14}	1.9×10^{-33}

III. NH_4VO_3 在水中的溶解度: 20 °C、 $4.8 \text{ g} \cdot L^{-1}$; 60 °C、 $24.2 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 。

回答下列问题:

(1) “焙烧”的目的是_____。





(2) “滤渣 1” 的用途为_____ (写出一种即可)。

(3) 通过计算说明, 常温下, 若 “调 pH” 为 7, Cu^{2+} 是否沉淀完全

_____。

(溶液中离子浓度小于 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 认为该离子沉淀完全)

(4) “沉锰” 需将温度控制在 70°C 左右, 温度不能过高或过低的原因

_____。

(5) 结晶所得 NH_4VO_3 需进行洗涤、干燥。合适的洗涤试剂为_____;
证明 NH_4VO_3 已洗涤干净的实验操作及现象为

_____。

(6) “煅烧” 时生成两种能参与大气循环的气体, 该反应的化学方程式为

_____。

6. 解析: (1) 由含钒废料成分和流程图中物质转化关系知, “焙烧” 的目的是除去有机物杂质, 将 V_2O_3 氧化为 V_2O_5 。(2) “滤渣 1” 为 SiO_2 , 可用于制光导纤维、制玻璃、制硅胶等。(3) 由流程中信息知, “调 pH” 的目的是将 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 分别转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 并使含钒离子主要以 VO_3^- 形式存在, 常温下, 若 “调 pH” 为 7, 溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cu}^{2+}) =$

$$\frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{(10^{-7})^2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.2 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{Cu}^{2+} \text{沉}$$

淀完全。(4) “沉锰” 所用试剂为 NH_4HCO_3 , 若温度过低, 反应速率慢, NH_4VO_3 可能提前结晶析出导致产率低; 温度过高, NH_4HCO_3 分解导致原料利用率低。

(5) 由 NH_4VO_3 的溶解度数据知, 洗涤 NH_4VO_3 晶体可用冷水。 NH_4VO_3 上可能附着 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等, 故证明 NH_4VO_3 已洗涤干净的实验操作及现象为取少量最后一次洗涤液于洁净的试管中, 滴加 BaCl_2 溶液, 无明显现象, 证明 NH_4VO_3 已洗涤干净。(6) 由 NH_4VO_3 的组成和题给信息知, “煅烧” 时生成的两种能参与大气循环的气体为 N_2 和 H_2O , “煅烧” 时有 O_2 参加反应, 反应的化学

方程式为 $4\text{NH}_4\text{VO}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 。





答案: (1)除去有机物杂质, 将 V_2O_3 氧化为 V_2O_5

(2)制光导纤维、制玻璃、制硅胶(任写一种即可)

(3)“调 pH”为 7, 溶液中 $c(Cu^{2+}) = \frac{K_{sp}[Cu(OH)_2]}{c^2(OH^-)} = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{(10^{-7})^2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

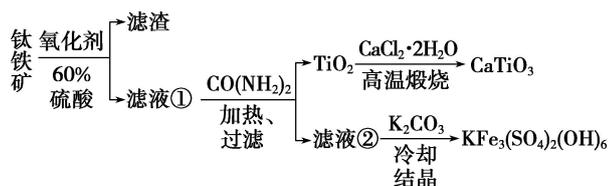
$2.2 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} 沉淀完全

(4)温度过低, 反应速率慢, NH_4VO_3 可能提前结晶析出导致产率低; 温度过高, NH_4HCO_3 分解导致原料利用率低

(5)冷水 取少量最后一次洗涤液于洁净的试管中, 滴加 $BaCl_2$ 溶液, 无明显现象, 证明 NH_4VO_3 已洗涤干净

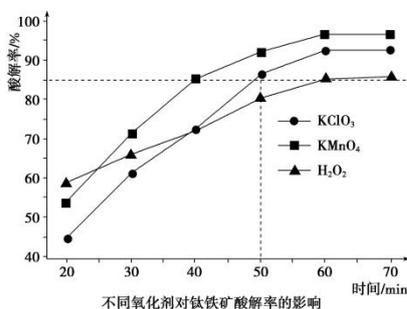
(6) $4NH_4VO_3 + 3O_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2V_2O_5 + 2N_2 + 8H_2O$

7. TiO_2 和 $CaTiO_3$ 都是光电转化材料, 某研究小组利用钛铁矿(主要成分为 $FeTiO_3$, 还含有少量 SiO_2 等杂质)来制备, 并利用黄钾矾 [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$] 回收铁的工艺流程如下:



回答下列问题:

(1)“氧化酸解”的实验中, 控制反应温度为 150°C , 不同氧化剂对钛铁矿酸解率的影响如图所示。50 min 时, 要求酸解率大于 85%, 所选氧化剂应为 _____; 采用 H_2O_2 做氧化剂时, 其效率低的原因可能是 _____。



(2)“氧化酸解”的滤液①中加入尿素 $[CO(NH_2)_2]$, TiO^{2+} 转化为 TiO_2 , 写出相应的离子方程式: _____, 使用尿素而不直接通入 NH_3 的原因是 _____。





(3)写出“高温煅烧”中由 TiO_2 制备 CaTiO_3 的化学方程式:

_____。

(4)使 Fe^{3+} 恰好沉淀完全时, 溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算此时溶液的 $\text{pH} \approx$ _____。 [$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-39}$ 、水的 $K_{\text{w}}=1.0 \times 10^{-14}$]

(5)黄钾矾沉淀为晶体, 含水量很少。回收 Fe^{3+} 时, 不采用加入氨水调节 pH 制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的原因是_____。

7. 解析: (1)根据题目要求, 结合图像在 50 min 时酸解率大于 85% 的氧化剂有 KMnO_4 和 KClO_3 , 但 KMnO_4 做氧化剂引入 Mn^{2+} , 对后续的物质分离造成干扰, 故选用 KClO_3 做氧化剂。产物中的 Fe^{3+} 可以催化 H_2O_2 的分解, 所以采用 H_2O_2 做氧化剂时效率低。

(2)由题中信息可知 Ti 元素的化合价并没有发生改变, 该反应为非氧化还原反应, 在酸性环境中, C、N 元素的产物为 CO_2 、 NH_4^+ , 反应的离子方程式是 $\text{TiO}^{2+} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{NH}_4^+$ 。由于 Fe^{3+} 开始沉淀需要的溶液 pH 很小, 直接通入 NH_3 会使溶液 pH 快速增大, 容易使 Fe^{3+} 沉淀, 所以使用尿素而不直接通入 NH_3 。

(3)由题中信息可知, 制备 CaTiO_3 为非氧化还原反应, 根据元素守恒, 剩余产物为 HCl 、 H_2O , 反应的化学方程式是 $\text{TiO}_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaTiO}_3 + 2\text{HCl} \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 。

(4)根据 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-39}$ 和溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 OH^- 的浓度为 $\sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 pH 约为 3。

(5)氢氧化铁为絮状沉淀不易从溶液中分离, 所以不采用加入氨水调节 pH 制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

答案: (1) KClO_3 在温度较高时 H_2O_2 易分解(或产物中的 Fe^{3+} 可以催化 H_2O_2 的分解或 H_2O_2 氧化能力弱, 其他答案合理也可)

(2) $\text{TiO}^{2+} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{NH}_4^+$ 避免将溶液中的 Fe^{3+} 沉淀

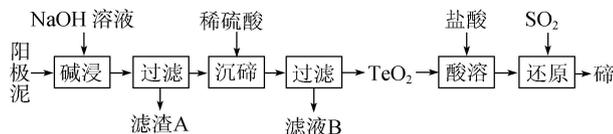
(3) $\text{TiO}_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaTiO}_3 + 2\text{HCl} \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

(4)3



**(5)Fe(OH)₃絮状沉淀不容易分离**

8. 碲(Te)常用于冶金工业,也是石油裂解的催化剂。工业上用精炼铜的阳极泥(主要含有 TeO₂, 还含有少量 Ag、Au)为原料制备单质碲的一种工艺流程如下:



已知 TeO₂ 微溶于水, 易溶于较浓的强酸和强碱。

(1)从滤渣 A 中分离出 Au 的方法是

_____。

(2)“沉碲”时控制溶液的 pH 为 4.5~5.0, 生成 TeO₂ 沉淀。防止溶液局部酸性过强的操作是

_____。

(3)写出“碱浸”时发生反应的离子方程式:

_____。滤液 B 经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥, 得到的副产品是_____ (填化学式)。

(4)为了提高“碱浸”的浸出率, 宜采取的措施有

_____ (写两条即可)。“酸溶”时要控制温度, 温度不宜过高, 原因是_____。

(5)写出“还原”中发生反应的化学方程式:

_____。

5. 解析: (1)滤渣 A 的主要成分是金、银, 金不溶于硝酸。(2)为了避免溶液局部酸性过强, 应缓慢加入稀硫酸, 同时搅拌, 并检测溶液的 pH。(3)二氧化碲类似 SO₂, 与氢氧化钠反应生成亚碲酸钠。“碱浸”时加入 NaOH 溶液, “沉碲”时加入稀硫酸, 故滤液 B 中所得副产品是 Na₂SO₄。(4)从影响化学反应速率的因素角度考虑, 即从增大接触面积、升温、增大浓度等角度分析。“酸溶”时用到盐酸, 温度高, 盐酸挥发快。(5)二氧化硫是还原剂, 还原四氯化碲生成碲、硫酸和盐酸。

答案: (1)加稀硝酸充分反应, 过滤、洗涤、干燥





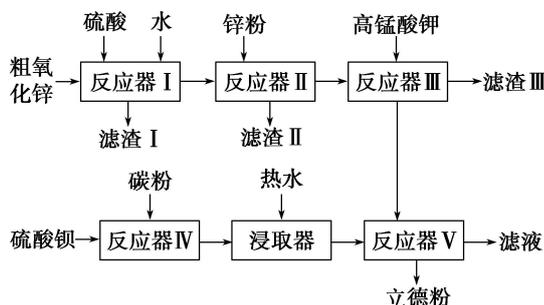
(2)缓慢加入稀硫酸,同时搅拌,并检测溶液的 pH



(4)粉碎阳极泥、加热、增大氢氧化钠溶液的浓度、搅拌等(任选两条) 温度过高,加快盐酸挥发,降低原料的利用率



9. (2020·山东等级考模拟)普通立德粉($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$)广泛用于工业生产中,可利用 ZnSO_4 和 BaS 共沉淀法制备。以粗氧化锌(含 Zn 、 CuO 、 FeO 等杂质)和 BaSO_4 为原料制备立德粉的流程如下:



(1)生产 ZnSO_4 的过程中, 反应器 I 要保持强制通风, 原因是

_____。

(2)加入锌粉的主要目的是_____ (用离子方程式表示)。

(3)已知 KMnO_4 在酸性溶液中被还原为 Mn^{2+} , 在弱酸性、弱碱性溶液中被还原为 MnO_2 , 在碱性溶液中被还原为 MnO_4^{2-} 。据流程判断, 加入 KMnO_4 时溶液的 pH 应调至_____;

- a. 2.2~2.4
- b. 5.2~5.4
- c. 12.2~12.4

滤渣 III 的成分为_____。

(4)制备 BaS 时, 按物质的量之比计算, BaSO_4 和碳粉的投料比要大于 1 : 2, 目的是

_____;

生产过程中会有少量氧气进入反应器 IV, 反应器 IV 中产生的尾气需用碱液吸收, 原因是

_____。





(5)普通立德粉($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$)中 ZnS 含量为 29.4%, 高品质银印级立德粉中 ZnS 含量为 62.5%。在 ZnSO_4 、 BaS 、 Na_2SO_4 、 Na_2S 中选取三种试剂制备银印级立德粉, 所选试剂为_____ , 反应的化学方程式为_____

(已知 BaSO_4 相对分子质量为 233, ZnS 相对分子质量为 97)。

9. 解析: 反应器 I 中粗氧化锌中所含 ZnO 以及 Zn 、 CuO 、 FeO 杂质与硫酸反应, 不溶性杂质以滤渣 I 的形式过滤分离; 反应器 II 中用 Zn 置换溶液中 Cu^{2+} ; 反应器 III 中用 KMnO_4 氧化 Fe^{2+} , 同时控制 pH, 在弱酸性、弱碱性环境中, 产生 MnO_2 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 过滤得到净化的 ZnSO_4 溶液; 反应器 IV 中制备 BaS : $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \xrightarrow{\quad} \text{BaS} + 2\text{CO}_2 \uparrow$; 反应器 V 用 ZnSO_4 和 BaS 共沉淀制备立德粉。反应器 I 中 Zn 与硫酸反应产生氢气, 应保持强制通风, 避免氢气浓度过大而发生爆炸, 出现危险。反应器 II 除 Cu^{2+} : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\quad} \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 。反应器 III 除 Fe^{2+} , 同时在弱酸性环境中 KMnO_4 被还原为 MnO_2 , 以滤渣形式分离。反应器 IV 中发生反应 $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \xrightarrow{\quad} \text{BaS} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ (可能的副反应 $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{\quad} \text{BaS} + 4\text{CO} \uparrow$), 则投料比要大于 1 : 2, 避免产生 CO 等有毒气体; 生产过程中会有少量氧气进入反应器 IV, 将 BaS 氧化产生 SO_2 等有毒气体, 需用碱液吸收。已知 BaSO_4 的相对分子质量为 233, ZnS 的相对分子质量为 97, ZnS 含量为 29.4%, 立德粉为 $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$; ZnS 含量为 62.5%, 立德粉为 $\text{BaSO}_4 \cdot 4\text{ZnS}$; 则需选用的三种试剂为 ZnSO_4 、 BaS 和 Na_2S ; 故反应的化学方程式为 $4\text{ZnSO}_4 + \text{BaS} + 3\text{Na}_2\text{S} \xrightarrow{\quad} \text{BaSO}_4 \cdot 4\text{ZnS} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

答案: (1)反应中产生氢气, 达到一定浓度后易爆炸, 出现危险, 需要通风

(2) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\quad} \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

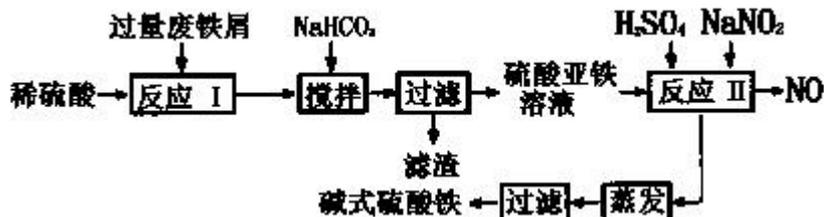
(3)b MnO_2 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

(4)避免产生 CO 等有毒气体 尾气中含有 SO_2 等有毒气体

(5) ZnSO_4 、 BaS 、 Na_2S $4\text{ZnSO}_4 + \text{BaS} + 3\text{Na}_2\text{S} \xrightarrow{\quad} \text{BaSO}_4 \cdot 4\text{ZnS} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

10. (2020·湖湘名校高三线上自主联合检测)绿水青山是习近平总书记构建美丽中国的伟大构想, 可用化学实现“化废为宝”。工业上利用废铁屑(含少量氧化铝、铁的氧化物等)生产碱式硫酸铁 (是一种用于污水处理的新型高效絮凝剂) 工艺流程如下:





已知: 部分阳离子以氢氧化物形式沉淀时溶液的pH 见下表:

沉淀物	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Al(OH) ₃
开始沉淀	2.3	7.5	3.4
完全沉淀	3.2	9.7	4.4

回答下列问题:

(1)用稀硫酸浸废铁屑后溶液中主要的金属阳离子有_____。

(2)写出酸浸过程中 Fe₃O₄ 发生的离子反应方程式:

_____。

(3)加入少量 NaHCO₃ 的目的是调节 pH 在_____范围内。

(4)已知室温下, Al(OH)₃ 的 $K_{sp}=1.3 \times 10^{-33}$, 在 pH=5 时, 溶液中的 $c(\text{Al}^{3+})=_____$ 。

(5)反应 II 中入 NaNO₂ 的目的是氧化亚铁离子, 写出该反应的离子方程式为_____。

(6)碱式硫酸铁溶于水后生成的 Fe(OH)²⁺ 离子可部分水解生成 Fe₂(OH)₄²⁺ 聚合离子, 该水解反应的离子方程式为_____。

(7)为测定含 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 溶液中铁元素的总含量, 实验操作如下: 准确量取 20.00 mL 溶液于带塞锥形瓶中, 加入足量 H₂O₂, 调节 pH<2, 加热除去过量 H₂O₂; 加入过量 KI 充分反应后, 再用 0.1000 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至终点, 消耗标准溶液 20.00 mL。已知: $2\text{Fe}^{3+}+2\text{I}^{-}=2\text{Fe}^{2+}+\text{I}_2$, $\text{I}_2+2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}=2\text{I}^{-}+\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 则溶液中铁元素的总含量为_____g·L⁻¹。

【答案】 (1) Fe²⁺、Al³⁺ (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4+8\text{H}^{+}=2\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$ (3)

4.4≤pH<7.5

(4) 1.3×10^{-6} (5) $2\text{H}^{+}+\text{Fe}^{2+}+\text{NO}_2^{-}=\text{Fe}^{3+}+\text{NO}\uparrow+\text{H}_2\text{O}$

(6) $2\text{Fe}(\text{OH})^{2+}+2\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}+2\text{H}^{+}$ (7) 5.6





【解析】废铁屑中含少量氧化铝、铁的氧化物等，将过量废铁屑加入稀硫酸中，氧化铝反应生成硫酸铝，铁的氧化物反应生成硫酸铁和硫酸亚铁，过量的铁屑与三价铁离子反应生成亚铁离子，若还有铁屑剩余则与硫酸反应生成硫酸亚铁和氢气，然后加入 NaHCO_3 并搅拌，调节溶液的 pH，将铝离子沉淀，所以滤渣中成分是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，过滤得到硫酸亚铁，向硫酸亚铁溶液中加入稀硫酸和 NaNO_2 ，酸性条件下， NaNO_2 和 FeSO_4 发生氧化还原反应生成铁离子、 NO ，将溶液蒸发浓缩、过滤得到碱式硫酸铁。(1)根据分析可知用稀硫酸浸废铁屑后溶液中主要的金属阳离子有 Fe^{2+} 、 Al^{3+} ；(2) Fe_3O_4 与氢离子反应生成三价铁离子、亚铁离子和水，离子方程式为： $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ；(3)制备硫酸亚铁，应与硫酸铝分离，应调节溶液 pH 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，要避免生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀，根据氢氧化物沉淀需要的 pH 知，在 pH 在 4.4-7.5 之间将铝离子转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，而亚铁离子不能生成沉淀，所以控制 pH 在 4.4~7.5 之间；

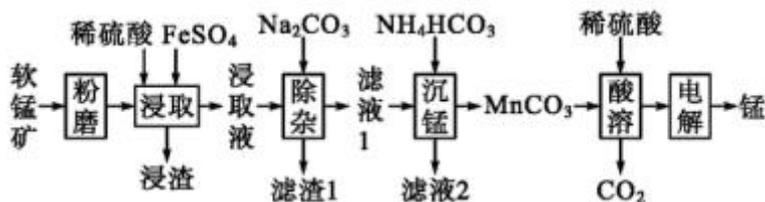
(4) $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c(\text{OH}^-)^3 = 1.3 \times 10^{-33}$ ，pH=5 时， $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ，所以

$c(\text{Al}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}}{c(\text{OH}^-)^3} = \frac{1.3 \times 10^{-33}}{(1 \times 10^{-9})^3} = 1.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ；(5)酸性条件下，亚硝酸钠具有氧化性，能将亚铁离子氧化为铁离子，自身被还原生成 NO ，所以反应 II 中加入 NaNO_2 的目的是氧化 Fe^{2+} ，发生反应的离子方程式为

$2\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_2^- = \text{Fe}^{3+} + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ；(6) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 离子可部分水解生成 $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 聚合离子，根据电荷守恒和质量守恒可写出反应的离子方程式为： $2\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+} + 2\text{H}^+$ ；(7)根据所给反应可得关系式 $\text{Fe}^{3+} \sim \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，所以

$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000 \text{ mol/L} \times 0.020 \text{ L} = 0.0020 \text{ mol}$ ，溶液中铁元素的总含量为 $\frac{0.0020 \text{ mol} \times 56 \text{ g/mol}}{0.020 \text{ L}} = 5.6 \text{ g/L}$ 。

11. (2020·驻马店市高三年级线上模拟测试理科综合能力测试)工业上以软锰矿(主要成分为 MnO_2 ，另含有少量 FeCO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2)为原料制取金属锰的工艺流程如下：





(1)写出“浸渣”中主要成分的用途

_____ (写出两条)。

(2)滤渣 1 的主要成分是 _____ (用化学式表示)

(3)经检测“浸取液”中无 Fe^{2+} ，“浸取”时 MnO_2 发生反应的离子方程式为

_____。

(4)写出“沉锰”操作中发生反应的离子方程式: _____。

(5)将“酸溶”后的溶液作为电解液,用下图 1 装置电解,应采用 _____ (填“阴”或“阳”)离子交换膜,阳极的电极反应式为 _____。

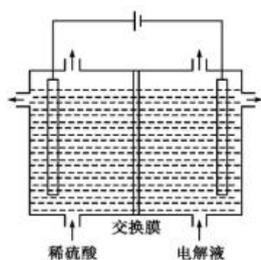


图 1

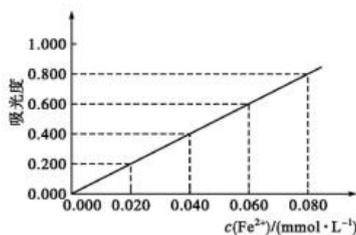


图 2

(6)为充分利用“滤渣 1”,需测定滤渣中铝元素的含量,设计以下方案。

①将 $a\text{g}$ 滤渣处理成 $x\text{mL}$ 溶液。

②取少量①中溶液用 EDTA 滴定测得溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的浓度之和为 $y\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

③另取少量①中溶液将 Fe^{3+} 用盐酸羟胺(在溶液中可完全电离出 NH_3OH^+ 与 Cl^-)还原为 Fe^{2+} ,离子方程式为 _____;

④将③所得溶液利用吸光度法测得其吸光度为 0.400(吸光度与 Fe^{2+} 的浓度关系如上图 2 所示)。该样品中铝元素的质量分数为 _____ (用含字母的表达式表示)。

【答案】(1) 制造玻璃、光导纤维; (2) $\text{Al}(\text{OH})_3$

(3) $\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ (5) 阴 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$

(6) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{NH}_3\text{OH}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{27a(b-0.04)\times 10^{-6}}{m} \times 100\%$ 。

【解析】(1)“浸渣”中主要成分为二氧化硅,所以用途为制造玻璃、光导纤维;(2)浸取液中含有 Al^{3+} ,加入碳酸钠,碳酸根和铝离子发生双水解,产生氢

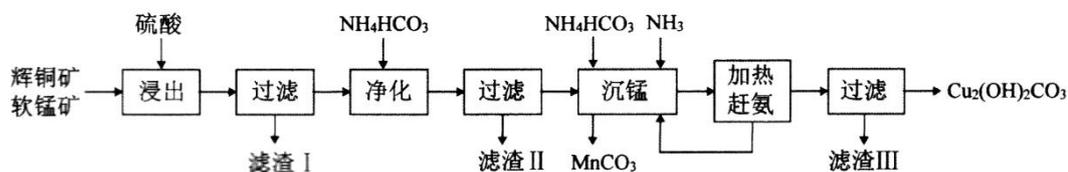




氧化铝沉淀, 所以滤渣 1 的主要成分是 $\text{Al}(\text{OH})_3$; (3)经检测“浸取液”中无 Fe^{2+} , 则在“浸取”过程中 Fe^{3+} 与 MnO_2 发生了反应, 离子方程式为 $\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$; (4)滤液 1 中主要含有硫酸锰, 加入碳酸氢铵, 发生反应的离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$; (5)酸溶后的溶液中含有 MnSO_4 , 左侧是阳极, 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$; 右侧是阴极, 电极反应式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$, 为维持交换膜两侧电解质溶液电荷守恒, 且使电解生成 Mn 的反应持续进行, SO_4^{2-} 需要透过交换膜向左例移动, 故交换膜是阴离子交换膜; (6) ③盐酸羟胺在溶液中可完全电离出 NH_2OH^+ 与 Cl^- , 将 Fe^{3+} 用盐酸羟胺还原为 Fe^{2+} , NH_2OH 被氧化生成 N_2 , 离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{NH}_2\text{OH}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; ④由题图乙可知, 吸光度为 0.400 时, 溶液中 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.040 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 EDTA 标准溶液滴定测得溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的浓度之和为 $b \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有 $c(\text{Al}^{3+}) = (b - 0.04) \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = (b - 0.04) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 样品中 Al 元素的质量 $m(\text{Al}) = (b - 0.04) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 27 \text{ g/mol} =$

$27a(b - 0.04) \times 10^{-10} \text{ g}$, 故样品中 A 元素的质量分数为 $\frac{27a(b - 0.04) \times 10^{-6}}{m} \times 100\%$ 。

12. (2020·山东省烟台市栖霞市 3 月网上统一月考)辉铜矿的主要成分是 Cu_2S , 含较多的 Fe_2O_3 、 SiO_2 杂质; 软锰矿的主要成分是 MnO_2 , 含有较多的 SiO_2 杂质。辉铜矿的湿法冶炼, 目前国内外都处于探索之中。自氧化还原氨分离法是一种较为理想的湿法冶炼方法, 工艺流程如下:



回答下列问题:

(1)“浸出”时, 为提高矿石的浸出率, 下列措施可采取的是_____。(填标号)

- A 适当提高浸出温度 B 适当延长浸出时间 C 增大矿石的粒度





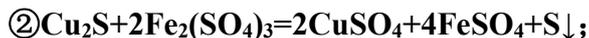
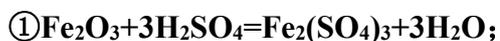
(2)将 100g 辉铜矿和 40g 98% 的浓硫酸混合, 在 80~90℃ 条件下浸出 2.5h, 铜的浸出率随软锰矿用量的变化如下:

锰矿用量 (g)	15	20	25	30	35
铜浸出率 (%)	84.0	86.5	89.8	89.9	89.9

则浸出 100g 辉铜矿, 软锰矿的最适宜用量为_____g。

(3)“浸出”后的浸出液中含有 CuSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等溶质, “滤渣 I” 中含有淡黄色固体单质, 则“浸出”时产生淡黄色固体的化学方程式为_____。

(4)研究表明矿物中 Fe_2O_3 在“浸出”反应中起着重要的媒介作用, 促进 Cu_2S 与 MnO_2 的溶解, 其反应过程如下:



(5)“滤渣 II”的主要成分是_____; “沉锰”后, 得到的深蓝色溶液中除 NH_4^+ 、 H^+ 外, 还含有的阳离子为_____。(写化学式)

(6)“滤液 III”经结晶可得到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体。结晶时, 当_____时, 即可停止加热。

【答案】 (1) AB (2) 25



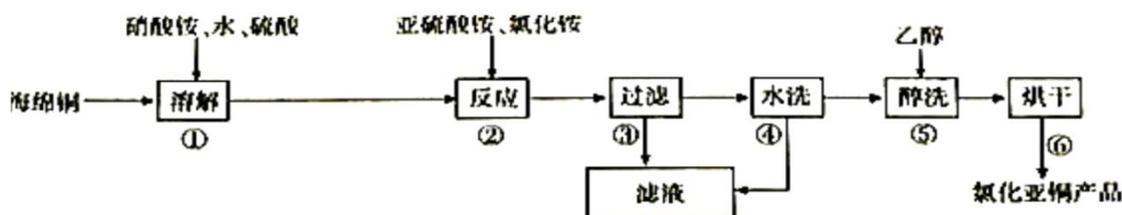
【解析】 (1)A 项, 适当提高浸出温度, 反应速率加快, 浸出率提高, A 符合题意; B 项, 适当延长浸出时间, 使矿粉充分与酸接触, 提高浸出率, B 符合题意; C 项, 增大矿石的粒度, 减少接触面积, 浸出率降低, C 与题意不符; 故选 AB。(2)根据表中数据, 加入 25g 软锰矿时, 铜的浸出率即为 89.9%, 再增加浸出率不再提高, 则选用 25g 为宜; (3)硫化亚铜与二氧化锰在酸性条件下生成硫酸锰、硫酸铜、淡黄色的沉淀硫和水, 方程式为 $2\text{MnO}_2 + \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + 2\text{CuSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; (4)③硫酸亚铁与二氧化锰、硫酸作用生成硫酸铁、硫酸锰和水, 方程式为





$2\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; (5)分析可知,“滤渣 II”的主要成分是氢氧化铁;“沉锰”后,得到的深蓝色溶液中除 NH_4^+ 、 H^+ 外,溶液中的铜离子以与氨形成的配离子的形式存在,即 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; (6)“滤液 III”经结晶可得到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体。硫酸铵受热易分解,则在溶液中出现晶体时停止加热。

13. (2020·山东省六地市部分学校 2020 届高三下学期 3 月 2 日线上考试)氯化亚铜(CuCl)在化工、印染、电镀等行业应用广泛。 CuCl 微溶于水,不溶于醇和稀酸,可溶于 Cl^- 浓度较大的溶液,在潮湿空气中易水解氧化。以海绵铜(主要成分是 Cu 和少量 CuO)为原料,采用硝酸铵氧化分解技术生产 CuCl 的工艺流程如图。回答下列问题:



(1)步骤①中 N 元素被还原为最低价,写出此反应的离子方程式_____。

(2)步骤②中,亚硫酸铵要略保持过量,原因是____,滤液中可循环利用的物质是_____。

(3)步骤⑤中,用“醇洗”可快速去除滤渣表面的水,防止滤渣被空气氧化为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。 CuCl 被氧化为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的化学方程式为_____。

(4)用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液测定氯化亚铜样品纯度(假设杂质不参与反应),步骤如下:准确称取所制备的氯化亚铜样品 10.00g,将其置于过量的 FeCl_3 溶液中,待样品完全溶解后,加入适量稀硫酸配成 100mL 溶液,取溶液 10.00mL 用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液进行滴定,反应中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原成 Cr^{3+} ,相关数据记录如表所示:该样品中 CuCl 的质量分数_____。

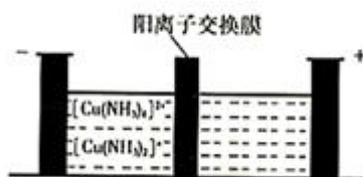
实验编号	1	2	3
消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积 /mL	14.98	16.03	15.02

(5)制造印刷电路板产生的废液中含大量 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等离子,利用膜电解技术对此废液进行电解,电解装置如图所示。电解后的阴极液中加入适量盐酸并





用水稀释可得到 CuCl , 电解时阴极的电极反应式为__, 生成 CuCl 的离子方程式为_____。



【答案】 (1) $4\text{Cu} + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ = 4\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$

(2) 使 Cu^{2+} 完全反应, 阻止生成 CuCl 被氧化 硫酸

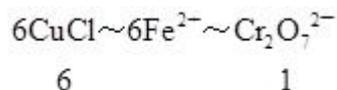
(3) $4\text{CuCl} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + 2\text{HCl}$ (4) 89.55%

(5) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}^+ = \text{CuCl} + 2\text{NH}_4^+$

【解析】 酸性条件下 NO_3^- 具有氧化性, 可氧化海绵铜(主要成分是 Cu 和少量的 CuO) 生成 CuSO_4 , 过滤后在滤液中加入亚硫酸铵发生氧化还原反应生成 CuCl , 发生 $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, 得到 CuCl 经水洗、乙醇洗涤, 可快速除去固体表面的水分, 防止水解、氧化, 烘干得到 CuCl 。

(1) ① NO_3^- 在酸性条件下具有强氧化性, 能与 Cu 发生反应, N 转化成 NH_4^+ , 其离子反应方程式为 $4\text{Cu} + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ = 4\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$; ② 根据流程的目的是制备 CuCl , 根据流程, 反应②得到 CuCl , 发生 $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, CuCl 在潮湿空气中易水解氧化, 因此亚硫酸铵要保持过量的目的为使 Cu^{2+} 完全反应, 阻止生成 CuCl 被氧化; 滤液中可循环利用的物质是硫酸; (3) CuCl 容易被潮湿空气中易水解氧化, 因此该反应的化学方程式为 $4\text{CuCl} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + 2\text{HCl}$; (4) 氯化亚铜与氯化铁反应: $\text{Fe}^{3+} + \text{CuCl} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$, 加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 发生 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, 反应的关系是为 $6\text{CuCl} \sim 6\text{Fe}^{2+} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 第二次试验误差较大, 可舍去, 消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积为 15mL,



6

1

$$n(\text{CuCl}_2) = 15 \times 10^{-3} \text{L} \times 0.1 \text{mol/L} \times \frac{100 \text{mL}}{10 \text{mL}}$$



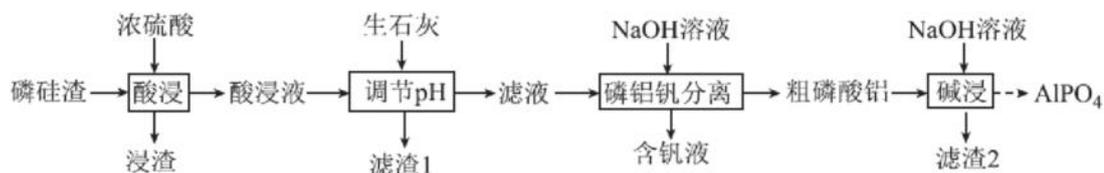


, $n(\text{CuCl})=9 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 则 $m(\text{CuCl})=9 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 99.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}=8.955 \text{ g}$,

则 CuCl 质量分数 $= \frac{8.955 \text{ g}}{10.00 \text{ g}} \times 100\% = 89.55\%$; (5) 阴极上发生还原反应, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

得电子生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, 阴极反应式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + e^- + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 生成 CuCl 的离子方程式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}^+ = \text{CuCl} + 2\text{NH}_4^+$ 。

14. (2020·长沙一中长郡中学师大附中雅礼中学高三四校(线上)联考)磷酸铝(AlPO_4)是一种用途广泛的材料, 在建筑、耐火材料、化工等方面具有广泛的应用前景。以磷硅渣[主要成分为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 V_2O_5 等]为原料制备磷酸铝的工艺流程如图所示:



请回答下列问题:

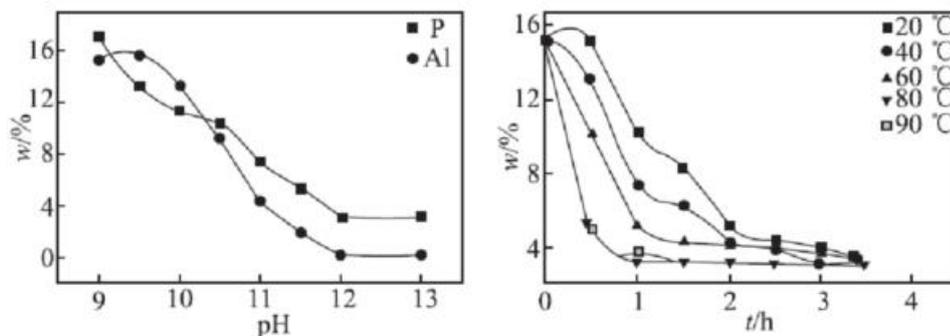
(1) 酸浸液中含磷元素的主要粒子是_____ (填化学式, 下同), 浸渣中的主要化学成分是_____。

(2) 生石灰除了调节 pH 外, 另一作用是_____。

(3) 滤液中钒元素以 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 形式存在, $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 易水解为 $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$, 该水解反应的离子方程式为_____。

(4) 碱浸时, 粗磷酸铝转化为可溶性溶质, 则可溶性溶质分别是_____ (填化学式)。

(5) 实验测得 pH、反应温度与时间对碱浸时固相中 P、Al 含量的影响如图所示:



则最优反应条件是_____。





(6)固相反应制备磷酸铝的方法之一是在 900℃ 的焙烧炉内加热磷酸二氢铵与氧化铝混合物, 写出该反应的化学方程式: _____。

(7)已知: $K_{sp}(\text{AlPO}_4)=6.3 \times 10^{-19}$ 、 $K_{sp}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]=2.0 \times 10^{-29}$ 。在物质的量浓度分别为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 和 AlCl_3 的混合溶液中加入等体积的 Na_3PO_4 溶液, 若使 Al^{3+} 恰好沉淀完全, 即溶液中 $c(\text{Al}^{3+})=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时是否有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀生成: _____ (列式计算)。

【答案】 (1) H_3PO_4 SiO_2 、 CaSO_4 (2) 除去过量的 SO_4^{2-}

(3) $\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-} + 3\text{H}^+$ (4) NaAlO_2 、 Na_3PO_4

(5) $\text{pH}=12$ 、温度为 80°C 、时间为 1h

(6) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{900^\circ\text{C}} 2\text{AlPO}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ \

(7) Al^{3+} 恰好沉淀完全时, $c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_{sp}(\text{AlPO}_4)}{c(\text{Al}^{3+})} = \frac{6.3 \times 10^{-19}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.3 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$Q_c[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = \left(\frac{0.01 \text{ mol/L}}{2}\right)^3 \times (6.3 \times 10^{-14})^2 \approx 5 \times 10^{-34} < 2.0 \times 10^{-29}$, 因此不会生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

沉淀

【解析】 (1) 酸浸时, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 发生反应

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$, SiO_2 不与硫酸反应, 故酸浸液中含磷元素

的主要粒子是 H_3PO_4 ; 浸渣中含有 SiO_2 、 CaSO_4 ; (2) 用生石灰除了调节 pH 外,

同时起到脱硫的作用, 生成 CaSO_4 , 故答案为: 除去过量的 SO_4^{2-} ; (3) $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 易

水解为 $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$, 水解反应的离子方程式为 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-} +$

$3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-} + 3\text{H}^+$; (4) 碱浸时, 粗磷酸铝发生的反应为

$\text{AlPO}_4 + 4\text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 则可溶性溶质分别是 NaAlO_2 、 Na_3PO_4 ;

(5) 由流程可知, 碱浸时, 固相中 P、Al 含量要低, 故最优反应条件是 $\text{pH}=12$ 、

温度为 80°C 、时间为 1h ; (6) 由信息可知, 该反应无化合价变化, 故生成氨气,

由元素守恒配平, 可得该反应的化学方程式 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{900^\circ\text{C}}$

$2\text{AlPO}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$; (7) Al^{3+} 恰好沉淀完全时,

$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_{sp}(\text{AlPO}_4)}{c(\text{Al}^{3+})} = \frac{6.3 \times 10^{-19}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.3 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

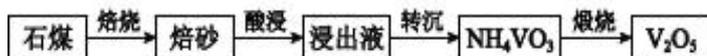
$Q_c[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = \left(\frac{0.01 \text{ mol/L}}{2}\right)^3 \times (6.3 \times 10^{-14})^2 \approx 5 \times 10^{-34} < 2.0 \times 10^{-29}$, 因此不会生成

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。





15. (2020·四川省绵阳南山中学高三下学期3月网络考试)业上用含三价钒(V_2O_3)为主的某石煤为原料(含有 Al_2O_3 、 CaO 等杂质), 钙化法焙烧制备 V_2O_5 , 其流程如下:



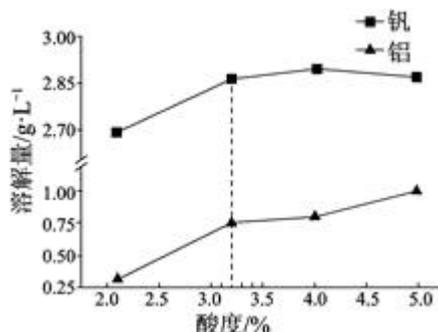
资料: +5 价钒在溶液中的主要存在形式与溶液 pH 的关系:

pH	4~6	6~8	8~10	10~12
主要离子	VO_2^+	VO_3^-	$V_2O_7^{4-}$	VO_4^{3-}

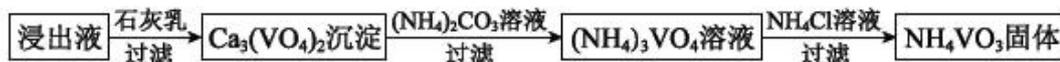
(1)焙烧: 向石煤中加生石灰焙烧, 将 V_2O_3 转化为 $Ca(VO_3)_2$ 的化学方程式是_____。

(2)酸浸: ① $Ca(VO_3)_2$ 难溶于水, 可溶于盐酸。若焙砂酸浸时溶液的 pH=4, $Ca(VO_3)_2$ 溶于盐酸的离子方程式是_____。

②酸度对钒和铝的溶解量的影响如图所示: 酸浸时溶液的酸度控制在大约 3.2%, 根据下图推测, 酸浸时不选择更高酸度的原因是_____。



(3)转沉: 将浸出液中的钒转化为 NH_4VO_3 固体, 其流程如下:



①浸出液中加入石灰乳的作用是_____。

②已知常温下 $CaCO_3$ 的溶度积常数为 K_{sp1} , $Ca_3(VO_4)_2$ 溶度积常数为 K_{sp2} . 过滤后的 $(NH_4)_3VO_4$ 溶液中 VO_4^{3-} 的浓度为 $cmol/L$, 该溶液中 CO_3^{2-} 的浓度为_____ mol/L

③向 $(NH_4)_3VO_4$ 溶液中加入 NH_4Cl 溶液, 控制溶液的 pH=7.5。当 pH>8 时, NH_4VO_3 的产量明显降低, 原因是_____。





(4)测定产品中 V_2O_5 的纯度: 称取 a g 产品, 先用硫酸溶解, 得到 $(VO_2)_2SO_4$ 溶液。再加入 b_1 mL $1\text{mol/L}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 $(\text{VO}_2^++2\text{H}^++\text{Fe}^{2+}=\text{VO}^{2+}+\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O})$ 最后用 $c_2\text{mol/LKMnO}_4$ 溶液滴定过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 至终点, 消耗 KMnO_4 溶液的体积为 $b_2\text{mL}$ 。

已知 MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} , 假设杂质不参与反应。则产品中 V_2O_5 的质量分数是_____。(V_2O_5 的摩尔质量: 182g/mol)

【答案】 (1) $\text{CaO}+\text{O}_2+\text{V}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (2) ① $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2+4\text{H}^+=2\text{VO}_2^++\text{Ca}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$

②酸度大于 3.2% 时, 钒的溶解量增大不明显, 而铝的溶解量增大程度更大

(4) ①调节溶液的 pH, 并提供 Ca^{2+} , 形成 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 沉淀 ② $K_{\text{SP1}} \times 3 \sqrt[3]{\frac{c^2}{K_{\text{SP2}}}}$

③当 $\text{pH}>8$ 时, 钒的主要存在形式不是 VO_3^- (4) $\frac{91(b_1c_1-5b_2c_2)}{1000a} \times 100\%$

【解析】 焙烧过程将 V_2O_3 转化为 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, 用盐酸酸浸, 浸出液中含有 VO_2^+ 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 H^+ , 加入石灰乳调节 pH 得到 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 沉淀, 由表中数据, 可知应控制 pH 范围为 10~12, 由 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, 可知氢氧化钙还提供 Ca^{2+} 。过滤分离, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 与碳酸铵反应转化为更难溶的 CaCO_3 沉淀, $c(\text{Ca}^{2+})$ 降低, 使钒从沉淀中转移到溶液中形成 $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ 溶液, 溶液中加入 NH_4Cl , 调节溶液 pH, 同时溶液中 NH_4^+ 增大, 有利于析出 $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_3$ 。(1) 焙烧过程将 V_2O_3 转化为 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, CaO 参与反应, V 元素化合价升高, 需要氧气参加反应, 反应方程式为: $\text{CaO}+\text{O}_2+\text{V}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$; (2) ① $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 难溶于水, 可溶于盐酸, 若焙砂酸浸时溶液的 $\text{pH}=4$, 由表中数据可知, $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ 溶于盐酸转化为 VO_2^+ , 反应离子方程式为: $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2+4\text{H}^+=2\text{VO}_2^++\text{Ca}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$; ② 根据如图推测, 酸浸时不选择更高酸度的原因是: 酸度大于 3.2% 时, 钒的溶解量增大不明显, 而铝的溶解量增大程度更大; (3) 焙烧过程将 V_2O_3 转化为 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, 用盐酸酸浸, 浸出液中含有 VO_2^+ 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 H^+ , 加入石灰乳调节 pH 得到 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 沉淀, 由表中数据, 可知应控制 pH 范围为 10~12, 由 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, 可知氢氧化钙还提供 Ca^{2+} 。过滤分离, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 与碳酸铵反应转化为更难溶的 CaCO_3 沉淀, $c(\text{Ca}^{2+})$ 降低, 使钒从沉淀中转移到溶





液中形成 $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ 溶液, 溶液中加入 NH_4Cl , 调节溶液 pH, 同时溶液中 NH_4^+ 增大, 有利于析出 $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_3$; ①浸出液中加入石灰乳的作用是: 调节溶液的 pH, 并提供 Ca^{2+} , 形成 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 沉淀; 故答案为: 调节溶液的 pH, 并提供 Ca^{2+} , 形成 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ 沉淀; ②根据 K_{sp} 的表达式计算得:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{sp1}}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_{sp1}}{\sqrt[3]{\frac{K_{sp2}}{c^2(\text{VO}_4^{3-})}}} = K_{sp1} \times \sqrt[3]{\frac{c^2}{K_{sp2}}}; \text{③当 pH} > 8 \text{ 时, 钒的主要存在}$$

形式不是 VO_3^- , NH_4VO_3 的产量明显降低; (4)加入高锰酸钾发生反应:

$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$, 反应消耗 KMnO_4 为:

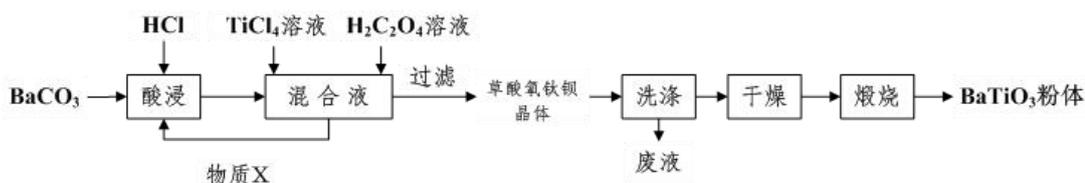
$b_2 \times 10^{-3} \text{L} \times c_2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = b_2 c_2 \times 10^{-3} \text{mol}$, 剩余的 Fe^{2+} 物质的量为: $5b_2 c_2 \times 10^{-3} \text{mol}$, 与 VO_2^+ 反应 Fe^{2+} 物质的量为: $b_1 \times 10^{-3} \text{L} \times c_1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} - 5$

$b_2 c_2 \times 10^{-3} \text{mol} = (b_1 c_1 - 5b_2 c_2) \times 10^{-3} \text{mol}$, 由关系式: $\text{V}_2\text{O}_5 \sim 2\text{NH}_4\text{VO}_3 \sim 2\text{VO}_2^+ \sim 2\text{Fe}^{2+}$,

可知 $n(\text{V}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2} (b_1 c_1 - 5b_2 c_2) \times 10^{-3} \text{mol}$, 故产品中 V_2O_5 的质量分数为:

$$\frac{\frac{1}{2} \times (b_1 c_1 - 5b_2 c_2) \times 10^{-3} \text{mol} \times 182 \text{g/mol}}{a \text{g}} \times 100\% = \frac{91(b_1 c_1 - 5b_2 c_2)}{1000a} \times 100\%$$

16. (2020·四川省泸州市泸县第一中学高三下学期第一次在线月考理综)钛酸钡被誉为“电子陶瓷工业的支柱”。工业制取方法如图, 先获得不溶性草酸氧钛钡晶体 $[\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 煅烧后可获得钛酸钡粉体。



(1)酸浸时发生的反应的离子方程式为_____。

(2)配制 TiCl_4 溶液时通常将 TiCl_4 固体溶于浓盐酸再加水稀释, 其目的是_____。

(3)加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液时, 发生反应的化学方程式为_____。

可循环使用的物质 X 是_____ (填化学式), 设计实验方案验证草酸氧钛钡晶体是否洗涤干净: _____。





(4)煅烧草酸氧钛钡晶体得到 BaTiO_3 的同时,生成高温下的气态产物有 CO 、___。

(5)工业上用饱和 Na_2CO_3 溶液处理重晶石(主要成分是 BaSO_4),待达到平衡后,移走上层清液,重复多次操作,将其转化为易溶于酸的 BaCO_3 ,再由 BaCO_3 制备其它钡盐。已知常温下: $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=1.0\times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)=2.59\times 10^{-9}$,请问至少需要_____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液浸泡才能实现上述转化(忽略 CO_3^{2-} 的水解)。

【答案】 (1) $\text{BaCO}_3+2\text{H}^+=\text{Ba}^{2+}+\text{CO}_2\uparrow+\text{H}_2\text{O}$ (2)抑制 TiCl_4 的水解

(3) $\text{BaCl}_2+\text{TiCl}_4+2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4+5\text{H}_2\text{O}=\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\downarrow+6\text{HCl}$ HCl

取最后一次洗涤液少许,滴入硝酸酸化的硝酸银,若无沉淀生成,则说明晶体已经洗涤干净

(4) CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (5) 2.59×10^{-4}

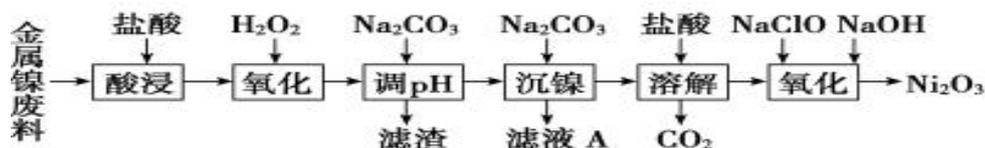
【解析】 (1)碳酸钡与盐酸反应生成氯化钡、水、二氧化碳,离子反应为 $\text{BaCO}_3+2\text{H}^+=\text{Ba}^{2+}+\text{CO}_2\uparrow+\text{H}_2\text{O}$; (2) TiCl_4 可发生水解反应,则通常将 TiCl_4 溶于浓盐酸,目的是抑制 TiCl_4 的水解; (3)加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液生成草酸氧钛钡晶体,反应为 $\text{BaCl}_2+\text{TiCl}_4+2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4+5\text{H}_2\text{O}=\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}\downarrow+6\text{HCl}$,同时生成 HCl (或盐酸)可循环使用,检验沉淀是否洗涤干净,可取最后一次洗涤液少许,滴入硝酸酸化的硝酸银,若无沉淀生成,则说明晶体已经洗涤干净;

(4) $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 煅烧,发生分解反应,由元素守恒可知,生成高温下的气态产物有 CO 、 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (5)已知 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=1.0\times 10^{-10}$,则饱和硫酸钡溶液中硫酸根离子的浓度 $c(\text{SO}_4^{2-})=\sqrt{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}=1.0\times 10^{-5}\text{mol/L}$,则 $c(\text{CO}_3^{2-})=$

$$\frac{2.59\times 10^{-9}}{1.0\times 10^{-5}}\text{mol/L}=2.59\times 10^{-4}\text{mol/L}。$$

17. (2020·四川省泸州市泸县第一中学高三下学期第一次在线月考理综)三氧化二镍(Ni_2O_3)是一种灰黑色无气味有光泽的块状物,易碎成细粉末,常用于制造高能电池。工业上以金属镍废料生产 NiCl_2 ,继而生产 Ni_2O_3 的工艺流程如下:





下表列出了相关金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH(开始沉淀的 pH 按金属离子浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 计算)。

氢氧化物	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Al(OH) ₃	Ni(OH) ₂
开始沉淀的 pH	1.8	5.8	3.0	7.1
沉淀完全的 pH	3.2	8.8	5.0	9.2

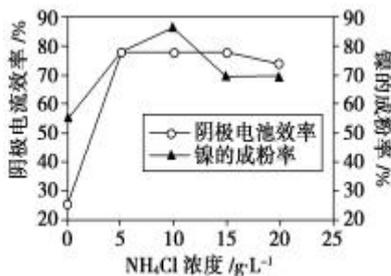
(1)为了提高金属镍废料浸出的速率,在“酸浸”时可采取的措施有①适当升高温度;②搅拌;③_____等。

(2)酸浸后的酸性溶液中含有 Ni²⁺、Cl⁻,另含有少量 Fe²⁺、Fe³⁺、Al³⁺等。沉镍前需加 Na₂CO₃ 控制溶液 pH 范围为_____。

(3)从滤液 A 中可回收利用的主要物质是 Na₂CO₃ 和_____。

(4)“氧化”生成 Ni₂O₃ 的离子方程式为_____。

(5)工业上用镍为阳极,电解 $0.05\sim 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NiCl₂ 溶液与一定量 NH₄Cl 组成的混合溶液,可得到高纯度、球形的超细镍粉。当其他条件一定时,NH₄Cl 的浓度对阴极电流效率及镍的成粉率的影响如图所示,则①NH₄Cl 的浓度最好控制为_____。



②当 NH₄Cl 的浓度大于 $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,阴极有气体生成,导致阴极电流效率降低,写出相应的电极反应式:_____。





(6)如果在“沉镍”步骤把 Na_2CO_3 改为加草酸,则可以制得草酸镍晶体 ($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。草酸镍晶体在热空气中干燥脱水后在高温下煅烧三小时,可以制得 Ni_2O_3 ,同时获得混合气体。草酸镍晶体受热分解的化学方程式为

【答案】(1)增大盐酸的浓度(或将镍废料研成粉末等) (2)5.0~7.1

(3) NaCl (4) $2\text{Ni}^{2+} + \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- = \text{Ni}_2\text{O}_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

(5) ①10g/L ② $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ (或 $2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$)

(6) $2[\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \xrightarrow{\text{高温}} \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

【解析】酸浸后的酸性溶液中含有 Ni^{2+} 、 Cl^- ,另含有少量 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等,加入过氧化氢可以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,加入 Na_2CO_3 溶液调节溶液的 pH,使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 全部形成沉淀,向过滤后的滤液中再加入碳酸钠可以形成 NiCO_3 沉淀,滤液 A 中含有 NaCl 等物质,将 NiCO_3 溶于盐酸,得 NiCl_2 溶液,向其中加入次氯酸钠和氢氧化钠溶液可得 Ni_2O_3 。(1)用盐酸溶解镍金属废料时,为了提高金属镍废料浸出的速率,在“酸浸”时可采取的措施有①适当升高温度;②搅拌,还可以将镍废料研成粉末增大接触面积,还可以通过增大盐酸的浓度的方法;(2)酸浸后的酸性溶液中含有 Ni^{2+} 、 Cl^- ,另含有少量 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等,先加入 H_2O_2 溶液,可以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,然后加 Na_2CO_3 溶液,控制溶液 pH,使杂质 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,要求沉镍前要将铝离子和铁离子沉淀完全,而镍离子不能产生沉淀,根据离子沉淀的 pH 数值可知:溶液的 pH 值控制在 4.7~7.1;(3)前面用盐酸溶解镍金属废料,其中含有 HCl ,向溶液中加入 Na_2CO_3 ,二者会发生反应产生 NaCl ,加入 Na_2CO_3 溶液调整溶液的 pH,形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀进入滤渣,得到的滤液中再加入 Na_2CO_3 溶液,调整溶液的 pH 至 >9.2,形成的主要是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀,还含有少量的 NiCO_3 沉淀;此时的滤液 A 中主要含有氯化钠、 Na_2CO_3 ,可回收利用;(4)沉淀中含有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 ,用 HCl 溶解, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 转化为 Ni^{2+} ,向溶液中加入 NaClO 、 NaOH ,在碱性条件下, NiCl_2 、 NaClO 发生氧化还原反应,Cl 元素由 +1 价降低到 -1 价,反应生成 NaCl ,而 Ni 元素则由 +2 价升高到 +3 价,生成 Ni_2O_3 ,根据电子守恒、电荷守恒及原子守恒,可得反应离子方程式为:
 $2\text{Ni}^{2+} + \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- = \text{Ni}_2\text{O}_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$;(5)①结合图示,阴极电流效率及镍的成粉



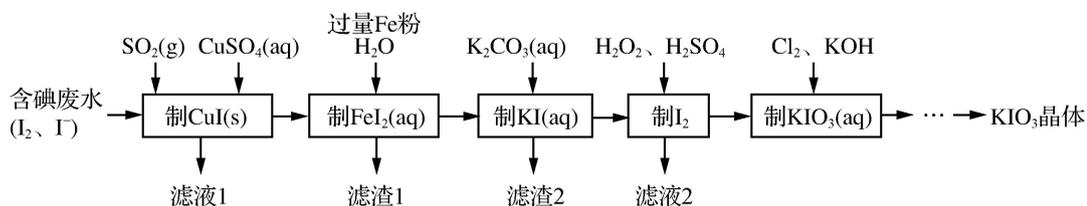


率越高越好, 根据图 2 可知, NH_4Cl 的浓度为 10g/L 时, 镍的成粉率最高, 所以 NH_4Cl 的浓度最好控制为 10g/L ; ②当 NH_4Cl 的浓度大于 $15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 阴极有气体生成, 导致阴极电流效率降低, 在阴极上溶液中的 H^+ 放电, 产生氢气, 所以相应的电极反应式: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 也可写为:

$2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$; (6)草酸镍晶体在热空气中干燥脱水后在高温下煅烧三小时, 可以制得 Ni_2O_3 , 同时获得混合气体, 根据元素守恒可知混合气体为 CO 和 CO_2 的混合气体, 则反应为:



18. (2020·新建二中高三理科综合线上试卷)由含碘废水制取碘酸钾的一种工艺如下:



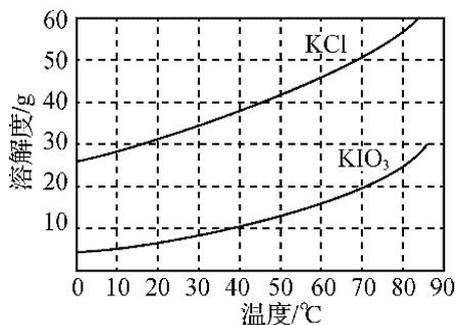
(1) H_2O_2 的结构式为_____。“制 I_2 ”过程中加入的硫酸不能过多的原因是_____。

(2)制 CuI(s) 步骤反应的离子方程式为_____。

(3)工艺中五种物质的制备反应中, 不涉及氧化还原反应的步骤是“制_____”。

(4)“制 KI(aq) ”时, 该温度下水的离子积为 $K_w = 1.0 \times 10^{-13}$, $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 9.0 \times 10^{-15}$ 。为避免 $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeI}_2$ 溶液中 Fe^{2+} 水解生成胶状物吸附 I^- , 起始加入 K_2CO_3 必须保持溶液的 pH 不大于_____。

(5)“制 KIO_3 溶液”反应的离子方程式为_____。

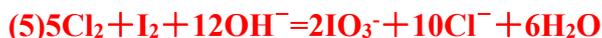
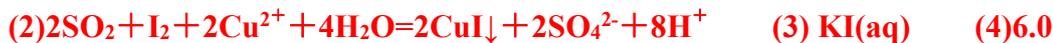


(6) KCl 、 KIO_3 的溶解度曲线如图所示。流程中由“ $\text{KIO}_3(\text{aq})$ ”得到 KIO_3 晶体的操作步骤为_____。





【答案】(1) H—O—O—H 会导致在“制 $\text{KIO}_3(\text{aq})$ ”步骤中加入的 KOH 量过多, 浪费试剂



(6) 蒸发浓缩, 冷却结晶(过滤)

【解析】根据流程: 含碘废水中加入二氧化硫和硫酸铜发生反应:

$2\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuI}\downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$ 制备 $\text{CuI}(\text{s})$, 过滤, 滤液 1 含硫酸, 向滤渣中加入铁粉、水, 发生反应: $2\text{CuI} + \text{Fe} = 2\text{Cu} + \text{FeI}_2$, 制得 $\text{FeI}_2(\text{aq})$, 过滤得到的滤渣 1 为 Fe 和 Cu , 滤液中加入碳酸钾发生反应: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{FeI}_2 = \text{FeCO}_3\downarrow + 2\text{KI}$, 滤渣 2 为 FeCO_3 , 酸性条件下, KI 、过氧化氢发生氧化还原反应:

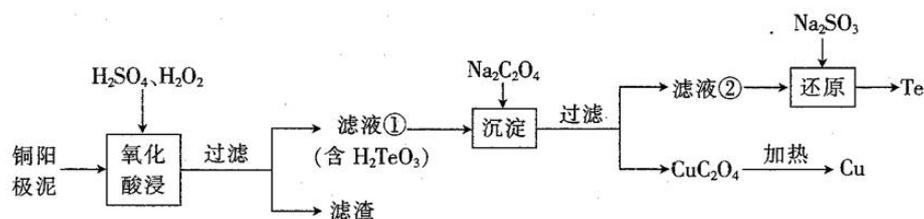
$2\text{I}^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 生成碘单质, 滤液 2 含有硫酸钾, 碘单质、氯气、 KOH 发生反应 $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 12\text{OH}^- = 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$, 得到含有 KIO_3 的溶液, 经过蒸发浓缩, 降温结晶得到 KIO_3 晶体。(1) H_2O_2 的电子式为: $\text{H}:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:\text{H}$, 结构式

H—O—O—H ; 硫酸后面要加 KOH ; (2) 通入 SO_2 的目的是将 I_2 还原为 I^- , 其自身被氧化为 SO_4^{2-} , 离子反应为: $2\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuI}\downarrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$, 故答案为: $2\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuI}\downarrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$; (3) 根据分析, $\text{KI}(\text{aq})$ 的生成无化合价升降变化, 为非氧化还原反应; (4) 已知:

$K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 9.0 \times 10^{-15}$, 现测得 $c(\text{FeI}_2) = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则由公式算的 $c(\text{OH}^-) = L = 10^{-7} \text{ mol/L}$, 此温度下, $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-13}$, 则

$c(\text{H}^+) = (1 \times 10^{-13} / 10^{-7}) \text{ mol/L} = 10^{-6} \text{ mol/L}$, 故 $\text{pH} = 6.0$; (5) 根据分析, “制 KIO_3 溶液”反应的离子方程式为: $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 12\text{OH}^- = 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$; (6) 根据 KCl 、 KIO_3 的溶解度曲线, 将“ $\text{KIO}_3(\text{aq})$ ”蒸发浓缩, 降温结晶得到 KIO_3 晶体。

19. (2020·江西省第一次高三大联考)碲在高端、尖端科技产业日显重要。工业上开发铜阳极泥[主要成分碲化亚铜(Cu_2Te), 少量 Ag 、 Au]回收碲, 其工业流程如下:



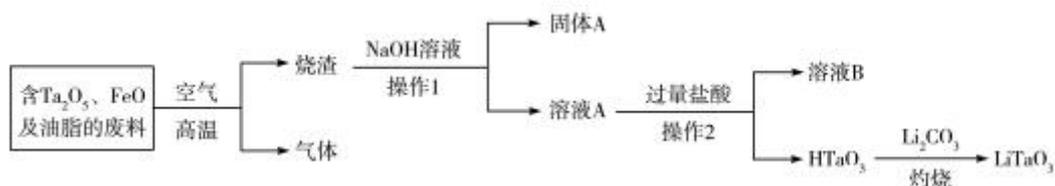


- (1)碲是VIA族元素, Cu_2Te 中碲元素的化合价为_____。
- (2)“氧化酸浸”中加入足量 H_2O_2 的作用是_____。
- (3)“滤液②”中主要阴离子是_____。
- (4)“还原”阶段, 理论上得到 1 mol Te, 则消耗_____ mol Na_2SO_3 。
- (5) CuC_2O_4 分解的化学方程式为_____。

【答案】 (1) -2 (2) 完全氧化 Cu_2Te 生成 H_2TeO_3 、 CuSO_4
 (3) SO_4^{2-} (4) 2 (5) $\text{CuC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Cu} + 2\text{CO}_2 \uparrow$

【解析】 电解精炼铜的阳极泥主要成分为 Cu_2Te , 含少量的 Ag、Au, 在稀硫酸中溶解, 并加入过氧化氢, 得到 H_2TeO_3 、Au、Ag、硫酸铜溶液, 然后过滤, 滤渣含有 Ag、Au, 滤液①含有 H_2TeO_3 、硫酸铜, 加入草酸钠, 过滤, 得到的草酸铜分解可生成铜, 滤液②中主要含有硫酸钠和 H_2TeO_3 , 加入亚硫酸钠, 可将溶液中的 H_2TeO_3 还原为 Te。(1)碲是VIA族元素, Cu_2Te 中 Cu 为+1价, 则 Te 的化合价是-2; (2)由以上分析可知滤渣含有 Ag、Au, 滤液①中含有的氧化酸浸时氧化产物 H_2TeO_3 、 CuSO_4 , 因此加入的足量 H_2O_2 的是将 Cu_2Te 完全氧化生成 H_2TeO_3 、 CuSO_4 ; (3)根据上述分析, “滤液②”中主要含有硫酸钠和 H_2TeO_3 , H_2TeO_3 类似于亚硫酸, 部分电离, 因此溶液中存在的主要阴离子是硫酸根离子; (4)“还原”阶段, 亚硫酸钠将溶液中的 H_2TeO_3 还原为 Te, Te 的化合价由+4价变成0价, S 由+4价变成+6价, 理论上得到 1 mol Te, 得到 4mol 电子, 根据得失电子守恒, 需要消耗 2mol Na_2SO_3 ; (5) CuC_2O_4 分解生成铜, 同时生成二氧化碳, 反应的化学方程式为 $\text{CuC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Cu} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 。

20. (2020·河南天一大联考届高三下学期第一次模拟考)钽是一种过渡金属, 钽酸锂(LiTaO_3)可用于制作滤波器。一种制备钽酸锂的流程如下: 回答下列问题:



- (1) LiTaO_3 中钽的化合价为_____。
- (2)固体 A 呈红色, 其主要成分是_____ (写化学式), 常见用途有_____ (填一种即可)。





(3)操作 2 的名称是___, 用来检验溶液 B 中阴离子的常用试剂是

_____。

(4)HTaO₃ 是___(填字母)。

a. 难溶的强酸 b. 可溶的弱酸 c. 可溶的强酸 d. 难溶的弱酸

(5)烧渣与 NaOH 溶液转化成溶液 A 的过程中, 发生反应的离子方程式为

_____。

(6)上述废料中含 Ta₂O₅ 的质量分数为 44.2%, 杂质不含 Ta 元素。现有 100kg 该废料, 按上述流程最多可制备_____kgLiTaO₃。

【答案】(1) +5 (2)Fe₂O₃ 制作颜料 (3) 过滤 AgNO₃ 和稀硝酸

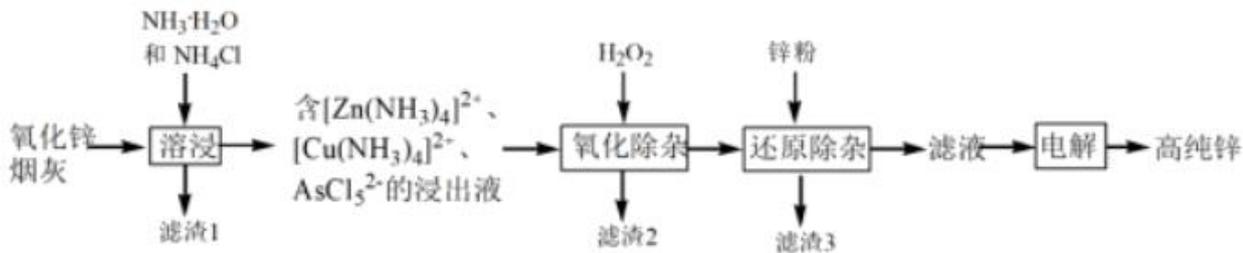
(4)d (5) 2OH⁻+Ta₂O₅= 2TaO₃⁻+H₂O (6) 47.2

【解析】(1)LiTaO₃ 中钽的化合价为 X=0-(+1)-(-2)×3=+5; (2)固体 A 为 Fe₂O₃, 可用于制作颜料; (3)操作 2 用于分离溶液 B 和固体 HTaO₃, 故操作 2 为过滤; 溶液 B 中含有阴离子为 Cl⁻, 可用 AgNO₃ 和稀硝酸来鉴别; (4)由操作 2 过滤可知 HTaO₃ 为难溶性酸, 溶液 A 中含有 TaO₃⁻与盐酸反应生成 HTaO₃, HTaO₃ 为弱酸; (5)烧渣与 NaOH 溶液转化成溶液 A 的过程中, 发生反应的离子方程式为 2OH⁻+Ta₂O₅= 2TaO₃⁻+H₂O; (6)100kg 该废料中含 Ta₂O₅ 质量

$m=100\text{kg} \times 44.2\%=44.2\text{kg}$ 则 Ta₂O₅ 物质的量 $n=\frac{m}{M}=\frac{44200\text{g}}{442\text{g/mol}}=100\text{mol}$, 则 LiTaO₃

物质的量为 200mol, LiTaO₃ 质量 $m=nM=200\text{mol} \times 236\text{g/mol}=47200\text{g}=47.2\text{kg}$ 。

21. (2020·辽宁省实验中学、大连八中、大连二十四中、鞍山一中、东北育才学校)高三期末考试)我国是最早发现并使用锌的国家,《天工开物》记载了炉甘石(ZnCO₃)和木炭冶炼锌。现代工业上用氧化锌烟灰(主要成分为 ZnO、少量 Pb、CuO 和 As₂O₃)制取高纯锌的工艺流程如图所示。



请回答下列问题





- (1)《天工开物》中炼锌的方法中利用了木炭的_____性。
- (2)滤渣 3 的主要成份是_____ (填化学式)。
- (3)“溶浸”时,氧化锌参与反应的相关离子方程式是___;“溶浸”时温度不宜过高,其原因是_____。
- (4)“氧化除杂”的目的是将 AsCl_5^{2-} 转化为 As_2O_5 胶体,再经吸附聚沉除去,该反应的离子方程式是_____。
- (5)“电解”含 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的溶液,阴极放电的电极反应式是_____。该流程中可以循环使用的物质是_____ (写化学式)。

【答案】 (1)还原 (2)Cu

(3) $\text{ZnO}+2\text{NH}_3+2\text{NH}_4^+=[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+\text{H}_2\text{O}$ 或

$\text{ZnO}+2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+2\text{NH}_4^+=[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+3\text{H}_2\text{O}$ 避免氨水的分解和挥发

(4) $2\text{AsCl}_5^{2-}+2\text{H}_2\text{O}_2+6\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}=\text{As}_2\text{O}_5(\text{胶体})+10\text{Cl}^-+6\text{NH}_4^++5\text{H}_2\text{O}$

(5) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+2\text{e}^-=\text{Zn}+4\text{NH}_3\uparrow$ 或 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+2\text{e}^-+4\text{H}_2\text{O}=\text{Zn}+4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
 NH_3 (或 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)

【解析】由流程可知,氧化锌烟灰加入氨水、氯化铵进行溶浸,溶浸后氧化锌烟灰中锌、铜、镉、砷元素分别以 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 AsCl_5^{2-} 的形式存在,滤渣 1 为 Pb,加入过氧化氢, AsCl_5^{2-} 转化为 As_2O_5 胶体吸附聚沉除去,过滤后加入锌粉还原,可除去 Cu 等,滤液主要含有 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$,电解可生成高纯度锌。(1)碳酸锌与碳在高温下反应生成锌和一氧化碳,碳表现为还原性;(2)分析可知锌可置换出 Cu,滤渣 3 含有 Cu;(3)“浸出”时, ZnO 溶于氯化铵和氨水的混合溶液,生成配离子 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$,则发生反应的离子方程式为:

$\text{ZnO}+2\text{NH}_3+2\text{NH}_4^+=[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+\text{H}_2\text{O}$ 或

$\text{ZnO}+2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+2\text{NH}_4^+=[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+3\text{H}_2\text{O}$,“溶浸”时温度不宜过高,可避免氨水的分解和挥发;

(4)“氧化除杂”中, AsCl_5^{2-} 转化为 As_2O_5 胶体吸附聚沉除去,反应的离子方程式为 $2\text{AsCl}_5^{2-}+2\text{H}_2\text{O}_2+6\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}=\text{As}_2\text{O}_5(\text{胶体})+10\text{Cl}^-+6\text{NH}_4^++5\text{H}_2\text{O}$;

(5)“电解”时 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在阴极放电,发生还原反应生成锌,电极反应式为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+2\text{e}^-=\text{Zn}+4\text{NH}_3\uparrow$ 或

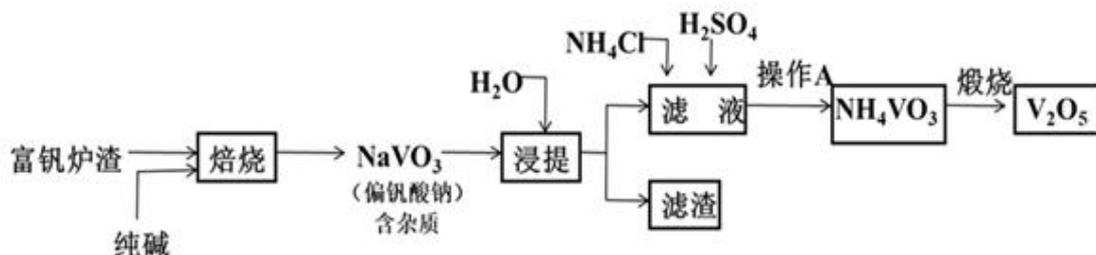
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}+2\text{e}^-+4\text{H}_2\text{O}=\text{Zn}+4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,阳极区放出一种无色无味的气体,将其





通入滴有 KSCN 的 FeCl_2 溶液中, 无明显现象, 该气体是氮气, 电解后溶液含有一水合氨, 可循环使用的是 NH_3 (或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

22. (2020·郑州市中原联盟高三理综学科测试)钒及其化合物在特种钢材的生产、高效催化剂的制备及航天工业中用途广泛。工业上以富钒炉渣(主要成分为 V_2O_5 , 含少量 Fe_2O_3 和 FeO 等杂质)为原料提取五氧化二钒的工艺流程如图所示:



(1)五氧化二钒中钒的化合价为_____。

(2)焙烧炉中发生的主要反应化学方程式为_____；也可用氯化钠和氧气代替纯碱进行焙烧反应, 写出对应的化学反应方程式_____，该方法的缺点是_____。

(3)已知 NH_4VO_3 难溶于水, 在水中的 K_{sp} 曲线如图 1 所示, 则在实验中进行操作 A 所需要的玻璃仪器有_____；向 10mL 含 NaVO_3 0.2mol/L 的滤液中加入等体积的 NH_4Cl 溶液(忽略混合过程中的体积变化), 欲使 VO_3^- 沉淀完全, 则 NH_4Cl 溶液的最小浓度为__。(当溶液中某离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 时, 认为该离子沉淀完全)

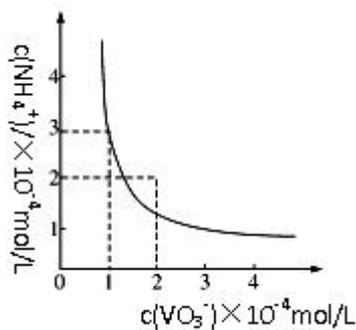


图 1

(4)为研究煅烧过程中发生的化学变化, 某研究小组取 234g NH_4VO_3 进行探究, 焙烧过程中减少的质量随温度变化的曲线如图 2 所示, 则 C 点所得物质化学式为__, 写出 CD 段发生反应的化学方程式:

_____。



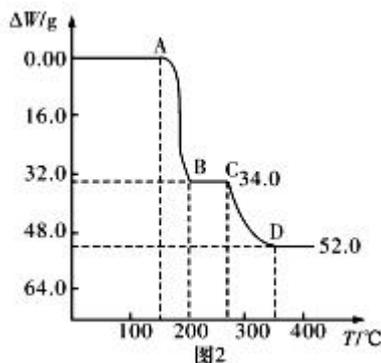


图2

- 【答案】** (1)+5 价 (2) $V_2O_5+Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2NaVO_3+CO_2\uparrow$
 $2V_2O_5+4NaCl+O_2 \xrightarrow{\text{高温}} 4NaVO_3+2Cl_2$ 产生有毒气体氯气, 污染环境
 (3)烧杯、漏斗和玻璃棒 0.206mol/L
 (4) HVO_3 $2HVO_3 \triangleq V_2O_5+H_2O$

【解析】 (1)五氧化二钒中, O 显-2 价, 依据化合价的代数和为 0, 可求出钒的化合价为+5; (2)焙烧炉中, V_2O_5 与 Na_2CO_3 反应生成 $NaVO_3$ 和 CO_2 , 发生反应的化学方程式为 $V_2O_5+Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2NaVO_3+CO_2\uparrow$; 用氯化钠和氧气代替纯碱进行焙烧反应, 则应生成 $NaVO_3$ 和 Cl_2 , 反应的化学方程式为

$2V_2O_5+4NaCl+O_2 \xrightarrow{\text{高温}} 4NaVO_3+2Cl_2$; 从反应方程式可以看出, 有 Cl_2 生成, 则该方法的缺点是: 产生有毒气体氯气, 污染环境; (3)从以上分析可知, 操作 A 为过滤, 所需要的玻璃仪器有烧杯、漏斗和玻璃棒; 由反应 $NaVO_3+NH_4Cl=$

$NH_4VO_3\downarrow+NaCl$, 可求出反应所需 $n(NaVO_3)=0.01L \times 0.2mol/L=2 \times 10^{-3}mol$; 由 $K_{sp}=3 \times 10^{-8}$, $c(VO_3^-)=1 \times 10^{-5}mol/L$, 可求出混合溶液中, $c(NH_4^+)=3 \times 10^{-3}mol/L$,

则 NH_4Cl 溶液的最小浓度为 $\frac{2 \times 10^{-3}mol + 3 \times 10^{-3}mol/L \times 0.02L}{0.01L} = 0.206mol/L$;

(4) $n(NH_4VO_3)=\frac{234g}{117g/L}=2mol$, C 点所得产物中, $n(V)=2mol$,

$M=\frac{234g-34g}{2mol}=100/mol$, 100 刚好为 HVO_3 的相对分子质量, 从而得出 C 点产物为 HVO_3 。在 D 点, 剩余固体质量为 $234g-52g=182g$, 此时含 V 的质量为

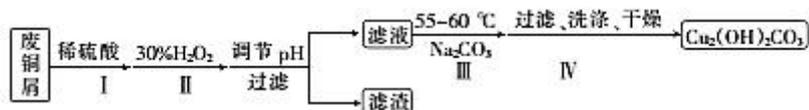
$2mol \times 51g/mol=102g$, 则含 O 的质量为 $182g-102g=80g$, $n(O)=\frac{80g}{16g/mol}=5mol$,





从而得出 D 点产物的化学式为 V_2O_5 ，反应的化学方程式为
 $2HVO_3 \xrightarrow{\Delta} V_2O_5 + H_2O$ 。 $2HVO_3 \xrightarrow{\Delta} V_2O_5 + H_2O$ 。

23. (2020·河南省驻马店市高三期末)某研究小组在实验室以废铜屑(主要成分是 Cu、CuO, 含有少量的 Fe、Fe₂O₃)为原料制备碱式碳酸铜[Cu₂(OH)₂CO₃], 具体流程如下:



已知: Cu₂(OH)₂CO₃ 为绿色固体, 难溶于冷水和乙醇, 水温越高越易分解。

(1)为加快废铜屑在稀硫酸中的溶解速率, 可采取的措施为_____ (任写一种)。

(2)“操作 II”中铜发生反应的离子方程式为_____。

(3)“调节 pH”操作中加入的试剂为_____ (填化学式)。

(4)洗涤 Cu₂(OH)₂CO₃ 沉淀的操作为_____。

(5)“操作 III”中温度选择 55~60℃ 的原因是_____ ; 该步骤生成 Cu₂(OH)₂CO₃ 的同时产生 CO₂, 请写出该反应的化学方程式
 _____。

(6)某同学为测定制得的产品中 Cu₂(OH)₂CO₃ 的质量分数, 进行了如下操作: 称取 m₁g 产品, 灼烧至固体质量恒重时, 得到黑色固体(假设杂质不参与反应), 冷却后, 称得该黑色固体质量为 m₂g, 则样品中 Cu₂(OH)₂CO₃ 的纯度为
 _____ (用含 m₁、m₂ 的代数式表示)。

【答案】(1) 搅拌(或适当升温等合理答案即可)

(2) $H_2O_2 + 2H^+ + Cu = Cu^{2+} + 2H_2O$

(3) CuO 或 Cu(OH)₂ 或 Cu(OH)₂CO₃ 等合理答案即可

(4) 加入洗涤剂至浸没沉淀且液面低于滤纸边缘, 待液体自然流下后, 重复 2~3 次

(5) 温度过低, 反应速率太慢, 温度过高, Cu₂(OH)₂CO₃ 易分解

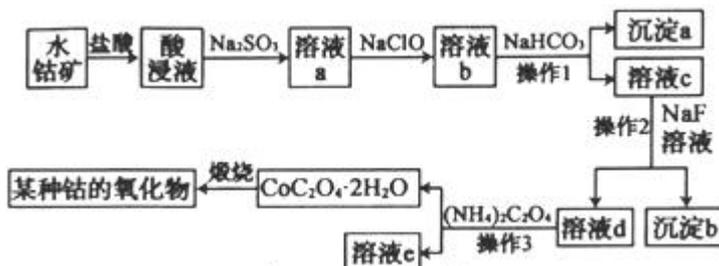
$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 \downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$

(6) $\frac{111 \times (m_1 - m_2)}{31m_1} \times 100\%$





24. (2020·安徽省“皖南八校”高三联考)工业上常用水钴矿(主要成分为 Co_2O_3 , 还含少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 等杂质)制备钴的氧化物, 其制备工艺流程如下(已知 Na_2SO_3 能还原 Fe^{3+} 和 Co^{3+}):



回答下列问题:

(1)在加入盐酸进行“酸浸”时, 能提高“酸浸”速率的方法有_____ (任写 2 种)。

(2)“酸浸”后加入 Na_2SO_3 钴的存在形式为 Co^{2+} , 产生 Co^{2+} 反应的离子方程式为_____

(3)溶液 a 中加入 NaClO 的作用是_____

(4)沉淀 a 的成分是_____ (写化学式), 操作 2 的名称是_____

(5)溶液 d 中的金属离子只有 Co^{2+} 和 Na^+ 两种, 则溶液 c 中加入 NaF 溶液的作用是_____

(6)在空气中煅烧 CoC_2O_4 生成钴的某种氧化物和 CO_2 , 测得充分煅烧后固体质量为 12.05g, CO_2 的体积为 6.72L(标准状况), 则此反应的化学方程式为_____。

【答案】 (1)将水钴矿石粉碎; 充分搅拌; 适当增加盐酸浓度; 提高酸浸温度等

(2) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

(3)将溶液中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} (4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 过滤

(5)使 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 转化为难溶于水的 MgF_2 、 CaF_2 沉淀除去

(6) $3\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$

【解析】 水钴矿中加入盐酸, 可得 CoCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 MnCl_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 , 浸出液含有的阳离子主要有 H^+ 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等, 则加入的 Na_2SO_3 将 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 还原为 Co^{2+} 、 Fe^{2+} ; 加入 NaClO 将 Fe^{2+} 氧化



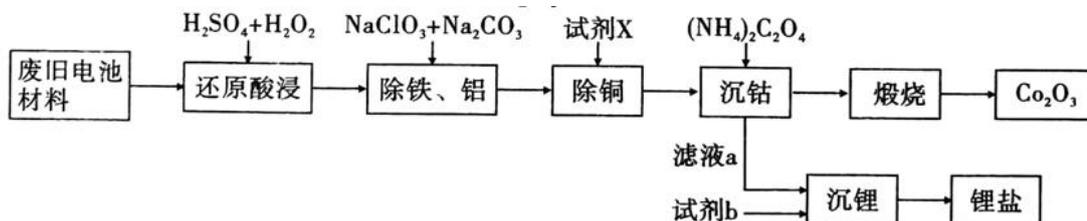


为 Fe^{3+} , 溶液 b 中阳离子有 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 加入碳酸氢钠, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 与碳酸氢根离子发生相互促进的水解反应分别生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 故沉淀 A 的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 溶液 c 中含有 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 加入 NaF , Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 转化成 MgF_2 、 CaF_2 沉淀, 溶液 d 中含有 Co^{2+} , 溶液 d 中加入草酸铵过滤得到 CoC_2O_4 晶体, 最后煅烧得到钴的氧化物。(1)“酸浸”时为固体与液体的反应, 根据外界条件对化学反应速率的影响, 在加入盐酸进行“酸浸”时, 能够提高“酸浸”速率的方法有: 将水钴矿石粉碎, 增大接触面积; 充分搅拌; 适当增加盐酸的浓度; 适当提高酸浸的温度等; (2)酸浸时水钴矿中的 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 溶解转化为 CoCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 MgCl_2 、 CaCl_2 ; 加入 Na_2SO_3 , 钴的存在形式为 Co^{2+} , Co^{3+} 被还原为 Co^{2+} , 则 SO_3^{2-} 被氧化成 SO_4^{2-} , 产生 Co^{2+} 的反应可表示为: $\text{SO}_3^{2-} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, 根据得失电子守恒配平为: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Co}^{3+} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, 根据溶液呈酸性和电荷守恒, 生成 Co^{2+} 的离子方程式为 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$; (3)加入 Na_2SO_3 还会将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 反应的离子方程式为 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$; 溶液 a 中含有 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等, 向溶液 a 中加入 NaClO , NaClO 具有强氧化性, 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$; (4)加入 NaClO 溶液后得到的溶液 b 中含有 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等; 向溶液 b 中加入 NaHCO_3 调节溶液的 pH, 使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为氢氧化物沉淀而除去, 沉淀 A 的成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 溶液 c 中含有 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等, 向溶液 c 中加入 NaF , Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 转化为难溶于水的 MgF_2 、 CaF_2 沉淀, 操作 2 的名称为过滤; (5)根据(4)的分析, 溶液 c 中加入 NaF 溶液的作用是使 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 转化为难溶于水的 MgF_2 、 CaF_2 沉淀除去; (6) $n(\text{CO}_2) = \frac{6.72\text{L}}{22.4\text{L/mol}} = 0.3\text{mol}$, 根据 C 守恒, $n(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 0.15\text{mol}$, 根据 Co 守恒, $n(\text{Co}) = 0.15\text{mol}$, 所得钴的氧化物中 $n(\text{O}) = \frac{12.05\text{g} - 0.15\text{mol} \times 59\text{g/mol}}{16\text{g/mol}} = 0.2\text{mol}$, $n(\text{Co}) : n(\text{O}) = 0.15\text{mol} : 0.2\text{mol} = 3 : 4$, 生成的钴的氧化物的化学式为 Co_3O_4 , 在空气中煅烧 CoC_2O_4 的化学方程式为 $3\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} \text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$ 。





25. (2020·安徽省江淮十校高三第二次联考)某废旧电池材料的主要成分为钴酸锂(LiCoO_2),还含有一定量的铁、铝、铜等元素的化合物,其回收工艺如图所示,最终可得到 Co_2O_3 和锂盐。



已知: $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微溶于水,它的溶解度随温度升高而逐渐增大,且能与过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子生成 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{2(n-1)-}$ 而溶解。

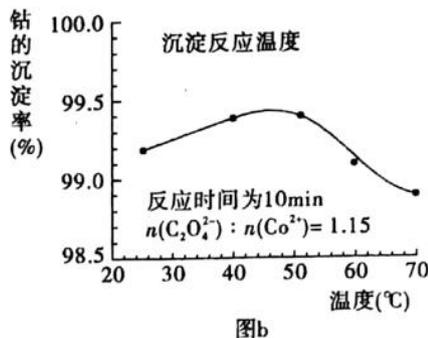
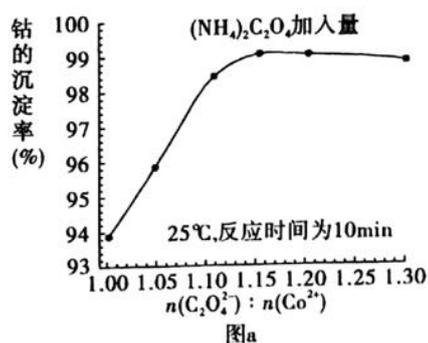
(1)“还原酸浸”过程中, LiCoO_2 发生反应的离子方程式为

_____ , 该过程温度通常控制在 40°C 以下的原因是 _____。

(2)“除铝铁”过程的两种试剂的作用分别是 _____, _____。

(3)“除铜”所用试剂 X 为 H_2S , 试写出该反应的离子方程式: _____。并计算室温下该反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{1cm}}$, 已知: 25°C 时 $K_{\text{ap}}(\text{CuS}) = 8.5 \times 10^{-45}$, 已知 H_2S 在水中的电离常数: $K_1 = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_2 = 7.1 \times 10^{-15}$

(4)“沉钴”过程中, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的加入量(图 a)、沉淀反应的温度(图 b)与钴的沉淀率关系如图所示:



①随 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) : n(\text{Co}^{2+})$ 比值的增加,钴的沉淀率先逐渐增大后又逐渐减小的原因 _____。

②沉淀反应时间为 10 min, 温度在 50°C 以上时, 随温度升高而钴的沉淀率下降的可能原因是 _____。





(5) 已知“沉锂”过程中, 滤液 a 中的 $c(\text{Li}^+)$ 约为 $10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 部分锂盐的溶解度数据如下表所示。

温度	Li_2SO_4	Li_2CO_3
0 °C	36.1 g	1.33 g
100 °C	24.0 g	0.72 g

结合数据分析, 沉锂过程所用的试剂 b 是 _____ (写化学式), 相应的操作方法: 向滤液 a 中加入略过量的试剂 b, 搅拌, _____, _____, 洗涤干燥。检验沉淀洗净的方法是 _____。

【答案】 (1) $2\text{LiCoO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + 2\text{Co}^{2+} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 防止 H_2O_2 受热分解

(2) 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 调节 pH, 促进水解除去 Fe^{3+} 和 Al^{3+}

(3) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS}\downarrow + 2\text{H}^+ \quad 1.1 \times 10^{23}$

(4) ①过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Co^{2+} 反应生成 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{2(n-1)}$ 而溶解

②它的溶解度随温度升高而逐渐增大

(5) Na_2CO_3 加热浓缩 趁热过滤

取最后一次洗涤液, 加稀盐酸酸化, 再加溶液, 如无沉淀则已洗净

【解析】 (1) LiCoO_2 为电极材料, 故不能拆写, 结合流程分析需要将三价钴还原为二价, 故 H_2O_2 被氧化生成氧气, 反应的离子方程式为:

$2\text{LiCoO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + 2\text{Co}^{2+} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$; 该过程温度通常控制在 40°C 以下的原因是: 防止 H_2O_2 受热分解; (2) “除铝铁”过程的两种试剂的作用分别是:

氯酸钠将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 碳酸钠调节 pH, 促进水解除去 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ;

(3) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}^+$, $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cu}^{2+})c(\text{H}_2\text{S})} =$

$\frac{K_{a1} \times K_{a2}}{K_{sp}} = \frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}{8.5 \times 10^{-45}} = 1.1 \times 10^{23}$; (4) ①随 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) : N(\text{Co}^{2+})$ 比值的

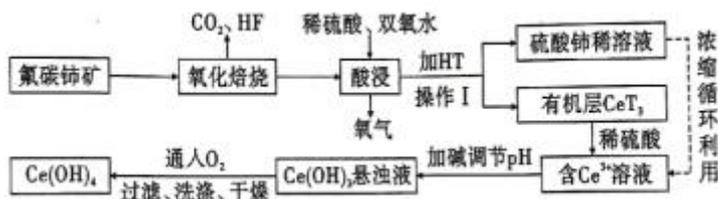
增加, 过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Co^{2+} 反应生成 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{2(n-1)}$ 而溶解, 钴的沉淀率先逐渐增大后又逐渐减小; ②沉淀反应时间为 10 min, 温度在 50°C 以上时, 溶解度随温度升高而逐渐增大; (5) 由于 Li_2CO_3 的溶解度更小, 故应加入 Na_2CO_3 将 Li^+ 转化为 Li_2CO_3 , 因为滤液 a 中 Li^+ 浓度较小, 故最佳方法应在高于室温时进行结晶以提高产率; 沉淀洗涤时应针对 SO_4^{2-} 检验而不能采用焰色反应的方法去检验。





相应的操作方法: 向滤液 a 中加入略过量的试剂 b, 搅拌, 加热浓缩, 趁热过滤, 洗涤干燥。检验沉淀洗净的方法是取最后一次洗涤液, 加稀盐酸酸化, 再加溶液, 如无沉淀则已洗净。

26. (2020·湖北省八高三第一次联考)氟碳铈矿(主要成分为 CeFCO_3)是提取稀土化合物、冶炼铈的重要矿物原料, 以氟碳铈矿为原料提取铈的工艺流程如图所示。



回答下列问题:

(1) CeFCO_3 中 Ce 的化合价为_____。

(2) 氧化焙烧时不能使用陶瓷容器, 原因是_____。

(3) 氧化焙烧后的产物之一为 CeO_2 。则酸浸时发生反应的离子方程式为_____。

(4) HT 是一种难溶于水的有机溶剂, 则操作 I 的名称为_____。

(5) 为了提高酸浸率, 可以适当提高反应温度, 但温度偏高浸出率反而会减小, 其原因是_____。

(6) 有机物 HT 能将 Ce^{3+} 从水溶液中萃取出来, 该过程可表示为 $\text{Ce}^{3+}(\text{水层}) + 3\text{HT}(\text{有机层}) \rightleftharpoons \text{CeT}_3(\text{有机层}) + 3\text{H}^+(\text{水层})$ 。向 $\text{CeT}_3(\text{有机层})$ 中加入稀硫酸能获得较纯的含 Ce^{3+} 的水溶液, 从平衡角度解释其原因_____。

(7) 写出向 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 悬浊液中通入氧气得到产品 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的化学方程式: _____。

【答案】 (1)+3 (2)陶瓷会与生成的 HF 反应

(3) $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (4)萃取分液

(5)温度升高, 双氧水易发生分解, 造成浸出率偏小

(6)混合液中加入 H_2SO_4 , 使 $c(\text{H}^+)$ 增大, 平衡向形成 Ce^{3+} 水溶液方向移动

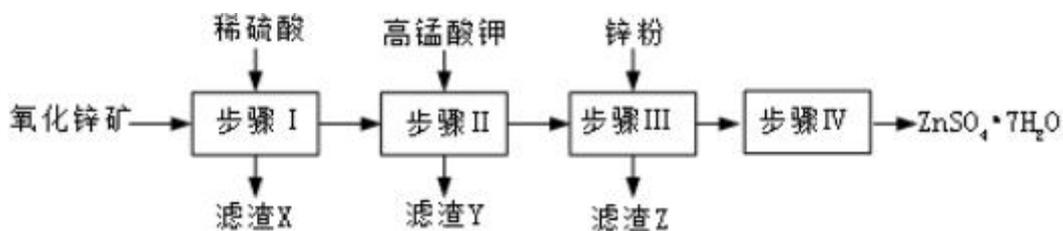
(7) $4\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4$





【解析】氟碳铈矿主要成分为 CeFCO_3 ，氧化焙烧生成二氧化碳、氟化氢和 CeO_2 ，在氧化焙烧后的产物中加入稀硫酸和双氧水，生成氧气，则过氧化氢失电子表现还原性，根据有机物 HT 能将 Ce^{3+} 从水溶液中萃取出来，则 +4 价的 Ce 得电子生成 Ce^{3+} ，在硫酸稀土溶液中加入萃取剂 HT，经过萃取分液将溶液中的 Ce^{3+} 萃取出来，再加入稀硫酸得含有 Ce^{3+} 的溶液，调节溶液的 pH 值得 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀，再经过氧气氧化，过滤、洗涤、干燥可得 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 产品。(1) CeFCO_3 中 F 元素为 -1 价，碳元素为 +4 价，氧元素为 -2 价，由各元素化合价代数和为 0，可计算出 Ce 元素的化合价为 +3 价；(2) 反应中生成的 HF 能与陶瓷容器中含有的 SiO_2 反应，则氧化焙烧时不能使用陶瓷容器；(3) 由以上分析可知，氧化焙烧生成的二氧化铈(CeO_2)与稀硫酸、双氧水反应生成氧气和 Ce^{3+} ，则酸浸时发生反应的离子方程式为 $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ；(4) 已知 HT 是一种难溶于水的有机溶剂，且 HT 能将 Ce^{3+} 从水溶液中萃取出来，在硫酸稀土溶液中加入 HT，得到有机层和水溶液，则操作 I 的名称为萃取分液；(5) 温度升高，双氧水易发生分解，易造成温度偏高浸出率反而会减小；(6) 根据平衡 $\text{Ce}^{3+}(\text{水层}) + 3\text{HT}(\text{有机层}) \rightleftharpoons \text{CeT}_3(\text{有机层}) + 3\text{H}^+(\text{水层})$ 可知，混合液中加入 H_2SO_4 使 $c(\text{H}^+)$ 增大，平衡向形成 Ce^{3+} 水溶液方向移动；(7) 根据流程，结合元素守恒可知， $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 结合氧气和水反应生成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ，反应的化学方程式为 $4\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4$ 。

27. (2020·长沙七校联考检测)硫酸锌被广泛应用于医药领域和工农业生产。工业上由氧化锌矿(主要成分为 ZnO ，另含 ZnSiO_3 、 FeCO_3 、 CuO 等)生产 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的一种流程如图:



(1) 步骤 I 的操作是_____。

(2) 步骤 I 加入稀硫酸进行酸浸时，需不断通入高温水蒸气的目的是_____。





(3)步骤Ⅱ中,在 pH 约为 5.1 的滤液中加入高锰酸钾,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 两种沉淀,该反应的离子方程式为

_____。

(4)步骤Ⅲ中,加入锌粉的作用是_____。

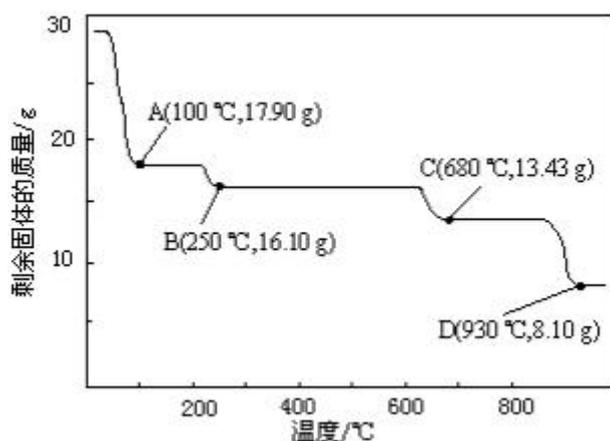
(5)已知硫酸锌的溶解度与温度之间的关系如下表:

温度/ $^{\circ}\text{C}$	0	20	40	60	80	100
溶解度/g	41.8	54.1	70.4	74.8	67.2	60.5

从硫酸锌溶液中获得硫酸锌晶体的实验操作为_____、冷却结晶、过滤。烘干操作需在减压低温条件下进行,原因是

_____。

(6)取 28.70 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加热至不同温度,剩余固体的质量变化如图所示。分析数据,680 $^{\circ}\text{C}$ 时所得固体的化学式为_____。



- a. ZnO b. $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ c. ZnSO_4 d. $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

【答案】(1) 过滤 (2) 升高温度、使反应物充分混合,以加快反应速率

(3) $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 5\text{H}^+$ (4) 除去 Cu^{2+}

(5) 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下蒸发浓缩 降低烘干的温度,防止 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分解

(6) b

【解析】氧化锌矿(主要成分为 ZnO ,另含 ZnSiO_3 、 FeCO_3 、 CuO 等)加稀硫酸溶解,过滤,滤液中含有硫酸锌、硫酸铜、硫酸亚铁,再加高锰酸钾溶液与亚铁离子反应生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 和氢氧化铁沉淀,过滤,滤液中含有硫酸铜和硫酸锌,加锌粉置换铜离子,过滤,滤渣为 Cu 可能含有 Zn ,滤液为硫酸锌和

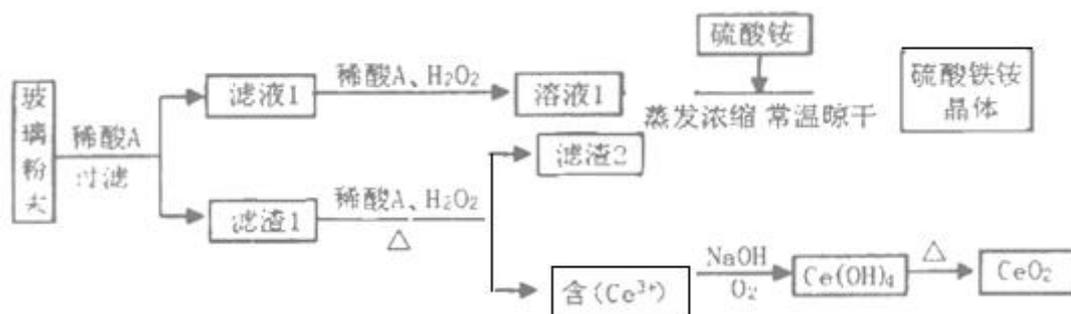




硫酸钾, 蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体。(1)分离固体和液体通常用过滤的方法, ZnSiO_3 与稀硫酸反应生成硅酸不溶于水, 因此所用的操作为过滤;(2)氧化锌矿在加入稀硫酸溶解的同时不断通入高温水蒸气, 可以升高温度、使反应物充分混合, 从而加快反应速率;(3)在 pH 约为 5.1 的滤液中加入高锰酸钾, 高锰酸钾与 Fe^{2+} 发生氧化还原反应, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 两种沉淀, 则反应的离子方程式为:

$3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 5\text{H}^+$; (4)步骤Ⅲ中, 向滤液中加入锌粉, 可以与 Cu^{2+} 反应置换出铜, 从而除去 Cu^{2+} ; (5)从溶液中获得晶体通常用蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、烘干等操作, 因为 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 易分解, 所以烘干操作需在减压低温条件下进行, 因此, 本题正确答案是: 60°C 条件下蒸发浓缩, 降低烘干的温度, 防止 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分解;(6) $28.70\text{g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 0.1mol , 由 Zn 元素守恒可以知道, 生成 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 ZnSO_4 或 ZnO 或 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 时, 物质的量均为 0.1mol , 若得 $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量为 $17.90\text{g}(100^\circ\text{C})$; 若得 ZnSO_4 的质量为 $16.10\text{g}(250^\circ\text{C})$; 若得 ZnO 的质量为 $8.10\text{g}(930^\circ\text{C})$; 据此通过排除法确定 680°C 时所得固体的化学式为 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 。

28. (2020·吉林省吉林市普通高中高三调研测试)我国拥有丰富的稀土矿产资源, 在合金中加入适量的稀土金属, 能大大改善合金的性能, 因而, 稀土金属又被称为冶金工业的维生素。铈是一种重要的稀土元素, 常见的化合价为+3和+4。某课题小组以平板电视显示屏生产过程中, 产生的大量废玻璃粉末为原料(其中含有 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 FeO 等物质), 制取 CeO_2 和硫酸铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, 流程如下:



已知: CeO_2 不溶于强酸或强碱

(1)稀酸 A 中酸的分子式是_____。滤渣 2 的主要成分_____。(填化学式)





(2)滤液 1 中加入 H_2O_2 溶液的目的是_____。滤渣 1 中加入 H_2O_2 ，主要利用了 H_2O_2 的什么性质？

_____。

(3)酸性条件下， H_2O_2 、 Fe^{3+} 、 CeO_2 三种物质，氧化性由强到弱的顺序是_____。

(4)写出由滤液 2 生成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的离子方程式_____。

(5)硫酸铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 广泛用于水的净化处理，其净水原理是_____ (用离子方程式表示)。

(6)取上述流程中所获得的 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 样品 5.31g，加稀 H_2SO_4 溶解后配制成 100mL 溶液，取出 10.00mL，用浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 标准溶液滴定至终点时(铈被还原为 Ce^{3+})，消耗 25.00mL 标准溶液。该样品中 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的纯度是_____。

【答案】(1) H_2SO_4 SiO_2 (2) Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 还原性 (3) $\text{CeO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{3+}$

(5) $4\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 12\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4 \downarrow$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$

$$(6) \frac{5.2\text{g}}{5.31\text{g}} = 97.9\%$$

【解析】反应过程为：废玻璃粉末(含 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 FeO 等物质)中加入稀硫酸， FeO 转化为 FeSO_4 、 Fe_2O_3 转化 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 存在于滤液 1 中，滤渣 1 为 CeO_2 和 SiO_2 ；滤液 1 中加入稀硫酸和过氧化氢，被 FeSO_4 氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，溶液 1 为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，加入硫酸铵混合蒸发浓缩、常温晾干后得到硫酸铁铵晶体；滤渣 1 中加入稀硫酸和 H_2O_2 ， CeO_2 转化为 Ce^{3+} 存在于滤液 2 中，反应为 $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ，滤渣 2 为 SiO_2 ；滤液 2 加入 NaOH 并通入氧气将 Ce 从+3 氧化为+4 后 Ce^{3+} 转化为沉淀 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ，反应为： $4\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 12\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4 \downarrow$ ，加热分解 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 得到产品 CeO_2 。
(1)已知： CeO_2 不溶于强酸强碱，废玻璃粉末(含 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 FeO 等物质)中 SiO_2 也不溶于强酸，加入稀硫酸可将 CeO_2 和 SiO_2 与 Fe_2O_3 、 FeO 分离，稀酸为 H_2SO_4 ；滤渣 2 为 SiO_2 ；(2)滤液 1 中加入 H_2O_2 溶液的目的是使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ；滤渣 1 中加入 H_2O_2 ，主要利用了 H_2O_2 的还原性；(3)酸性环境下，





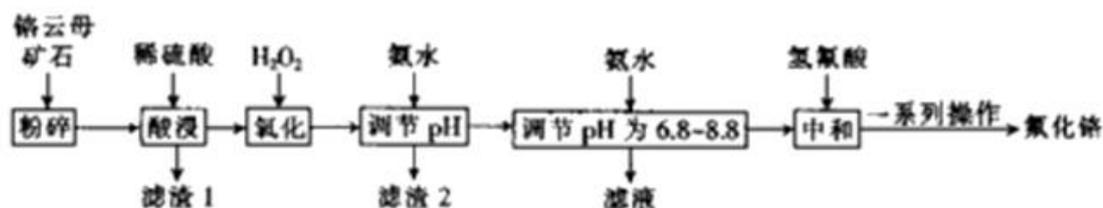
$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, CeO_2 中 Ce 元素化合价从+4 变为+3, 化合价降低, 被还原, 发生还原反应, CeO_2 作氧化剂, 其氧化性: $\text{CeO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$, $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 中 O 元素的化合价从-1 变为-2, 化合价降低, 被还原, 发生还原反应, H_2O_2 作氧化剂, 其氧化性: $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{3+}$, 所以氧化性: $\text{CeO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{3+}$; (4)液 2 加入 NaOH 并通入氧气将 Ce 从+3 氧化为+4 后 Ce^{3+} 转化为沉淀 $\text{Ce}(\text{OH})_4$, 滤液 2 生成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的离子方程式为: $4\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 + 12\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4 \downarrow$; (5)硫酸铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 广泛用于水的净化处理, Fe^{3+} 的水解生成具有吸附作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 其离子方程式为: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$;

(6) $\text{Ce}(\text{OH})_4 \sim \text{FeSO}_4$

$0.0025\text{mol} \quad 0.1000\text{mol/L}^{-1} \times 0.025\text{L}$

所以 $m(\text{Ce}(\text{OH})_4) = 0.025\text{mol} \times 208\text{g/mol} = 5.2\text{g}$, 产品中 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 的质量分数为: $\frac{5.2\text{g}}{5.31\text{g}} = 97.9\%$ 。

29. (2020·山东省新高考备考监测高三联考)氟化铬可用作毛织品防蛀剂、卤化催化剂、大理石硬化及着色剂。以铬云母矿石(含 $4.5\%\text{Cr}_2\text{O}_3$, 还含 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 SiO_2)为原料制备氟化铬的工艺流程如下。



下表列出了相关金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH:

氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
开始沉淀的 pH	2.3	8.8	4.9	7.5
沉淀完全的 pH	4.1	10.4	6.8	9.7

请回答下列问题:

- (1) Fe_2O_3 、 MgO 、 FeO 、 SiO_2 中属于碱性氧化物的有_____种。
- (2)将铬云母矿石粉碎的目的是_____。
- (3)滤渣 1 主要成分的用途是_____。(写一种)
- (4) Cr_2O_3 与稀硫酸反应的化学方程式为_____。





(5)第一次滴加氨水调节 pH 范围为_____。

(6)第二次滴加氨水调节 pH 为 6.8~8.8 的目的是_____，
Cr(OH)₃ 与 Al(OH)₃ 一样具有两性，若第二次滴加的氨水改为 NaOH 溶液，生
成的 Cr(OH)₃ 会部分溶解，写出 Cr(OH)₃ 溶解的离子方程式

_____。

【答案】(1)3 (2)增大接触面积，加快反应速率，提高原料的利用率

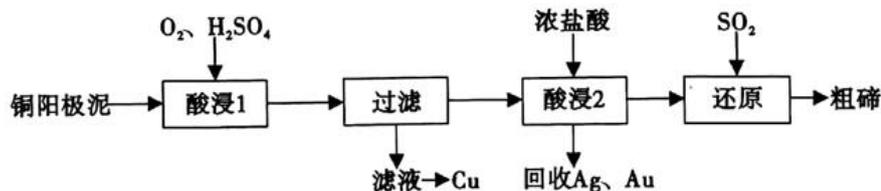
(3)用于制备光导纤维等 (4) $\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\text{SO}_4=\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3+3\text{H}_2\text{O}$

(5) $4.1\leq\text{pH}<4.9$

(6)使铬离子完全沉淀，镁离子不沉淀 $\text{Cr}(\text{OH})_3+\text{OH}^-=\text{CrO}_2^-+2\text{H}_2\text{O}$

【解析】铬云母矿石粉碎的目的是增大接触面积，加快反应速率，提高原料的利用率；稀硫酸酸浸时二氧化硅与硫酸不反应，滤渣 1 的成分为二氧化硅；加入过氧化氢的主要目的是将亚铁离子氧化为铁离子，加氨水调节 pH 的目的是除去铁离子，调节 pH 为 6.8—8.8 的目的是使铬离子转化为氢氧化铬沉淀。(1)碱性氧化物指的是与酸反应只产生盐和水的氧化物，因此 Fe₂O₃、MgO、FeO、SiO₂ 中属于碱性氧化物的有 Fe₂O₃、MgO、FeO，故有 3 种；(2)将铬云母矿石粉碎的目的是增大接触面积，加快反应速率，提高原料的利用率；(3)滤渣 1 的主要成分为二氧化硅，其用途为制造玻璃、光导纤维等；(4)氧化铬与硫酸反应产生硫酸铬和水，对应的化学方程式为： $\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\text{SO}_4=\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3+3\text{H}_2\text{O}$ ；(5)第一次调节 pH 的目的是除去铁离子，保证铬离子不沉淀，因此第一次滴加氨水调节 pH 范围为 $4.1\leq\text{pH}<4.9$ ；(6)第二次滴加氨水调节 pH 为 6.8~8.8 的目的是使铬离子转化为氢氧化铬沉淀，由于氢氧化铬的性质类似与氢氧化铝，因此氢氧化铬与氢氧化钠溶液反应的离子方程式为： $\text{Cr}(\text{OH})_3+\text{OH}^-=\text{CrO}_2^-+2\text{H}_2\text{O}$ 。

30. (2020·安徽省皖江联盟高三联考)碲(₅₂Te)被誉为“国防与尖端技术的维生素”。工业上常用铜阳极泥(主要成分是 Cu₂Te、含 Ag、Au 等杂质)为原料提取碲并回收金属，其工艺流程如图：



已知：TeO₂ 微溶于水，易与较浓的强酸、强碱反应。回答下列问题：





(1)已知 Te 为 VIA 族元素, TeO_2 被浓 NaOH 溶液溶解, 所生成盐的化学式为_____。

(2)“酸浸 1”过程中, 为加快浸出速率, 可采取的方法有_____(填 1 种)。“酸浸 2”时温度过高会使 Te 的浸出率降低, 原因是_____。

(3)“酸浸 1”过程中, 控制溶液的酸度使 Cu_2Te 转化为 TeO_2 , 反应的化学方程式为_____; “还原”过程中, 发生反应的离子方程式为_____。

(4)工业上也可用电解法从铜阳极泥中提取碲, 方法是: 将铜阳极泥在空气中焙烧使碲转化为 TeO_2 , 再用 NaOH 溶液碱浸, 以石墨为电极电解所得溶液获得 Te。电解过程中阴极上发生反应的电极方程式为_____。在阳极区溶液中检验出有 TeO_4^{2-} 存在, 生成 TeO_4^{2-} 的原因是_____。

(5)常温下, 向 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{TeO}_3$ 溶液中滴加盐酸, 当溶液 $\text{pH}=5$ 时, $c(\text{TeO}_3^{2-})$: $c(\text{H}_2\text{TeO}_3)=$ _____。(已知: H_2TeO_3 的 $K_{a1}=1.0\times 10^{-3}$ $K_{a2}=2.0\times 10^{-8}$)

【答案】(1) Na_2TeO_3 (2) 升高温度、增大压强、加快搅拌速度 温度过高会使盐酸挥发, 降低盐酸的浓度, 使 Te 的浸出率降低

(3) $\text{Cu}_2\text{Te}+2\text{O}_2+2\text{H}_2\text{SO}_4=2\text{CuSO}_4+\text{TeO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Te}^{4+}+2\text{SO}_2+4\text{H}_2\text{O}=2\text{SO}_4^{2-}+\text{Te}\downarrow+8\text{H}^+$

(4) $\text{TeO}_3^{2-}+4\text{e}^-+3\text{H}_2\text{O}=\text{Te}\downarrow+6\text{OH}^-$ TeO_3^{2-} 在阳极失电子, 生成 TeO_4^{2-}

(5) $\frac{1}{5}$ 或 0.2

【解析】(1)Te 与 S 同主族, SO_2 与氢氧化钠反应生成 Na_2SO_3 , 所以 TeO_2 与浓 NaOH 溶液反应生成盐的化学式为 Na_2TeO_3 。(2)升高温度、增大压强、加快搅拌速度都能加快浸出速率。“酸浸 2”时温度过高会使盐酸挥发, 降低盐酸的浓度, 使 Te 的浸出率降低。(3)“酸浸 1”过程中, 控制溶液的酸度使 Cu_2Te 与氧气、硫酸反应生成硫酸铜和 TeO_2 , 反应的方程式是 $\text{Cu}_2\text{Te}+2\text{O}_2+2\text{H}_2\text{SO}_4=2\text{CuSO}_4+\text{TeO}_2+2\text{H}_2\text{O}$; “还原”过程中, 四氯化碲与二氧化硫反应生成单质碲和硫酸, 反应的离子方程式是 $\text{Te}^{4+}+2\text{SO}_2+4\text{H}_2\text{O}=2\text{SO}_4^{2-}+\text{Te}\downarrow+8\text{H}^+$; (4)用 NaOH 溶液碱浸 TeO_2 得 Na_2TeO_3 , 以石墨为电极电解 Na_2TeO_3





溶液。 TeO_3^{2-} 在阴极得电子还原成 Te 单质，阴极反应式是
 $\text{TeO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Te} \downarrow + 6\text{OH}^-$ ； TeO_3^{2-} 在阳极失电子发生氧化反应生成 TeO_4^{2-} 。

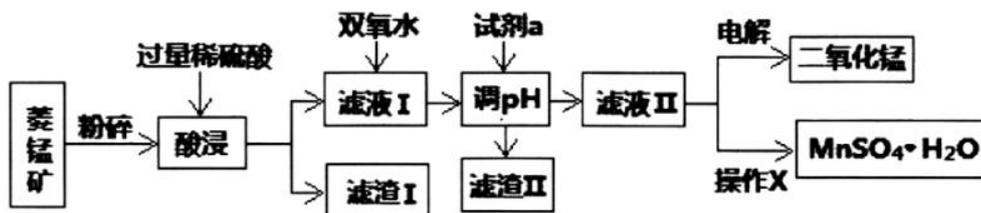
(5) H_2TeO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{HTeO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{TeO}_3)}$ 、 $K_{a2} = \frac{c(\text{TeO}_3^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HTeO}_3^-)}$ ，

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c(\text{HTeO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{TeO}_3)} \times \frac{c(\text{TeO}_3^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HTeO}_3^-)} = \frac{c(\text{TeO}_3^{2-})c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{TeO}_3)} = 1 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-8} = 2 \times 10^{-11}$$

，当溶液 $\text{pH}=5$ 时， $c(\text{TeO}_3^{2-}) : c(\text{H}_2\text{TeO}_3) = \frac{2 \times 10^{-11}}{(10^{-5})^2} = \frac{1}{5}$ 。

31. (2020·河北省“五个一”名校联盟高三一轮复习收官) 锰的合金及其化合物在现代生产、生活中有着广泛的应用。如二氧化锰是重要的氧化剂、催化剂、干电池中的去极剂；硫酸锰是重要的微量元素肥料。

I. 某工厂以菱锰矿(MnCO_3) [含 FeCO_3 、 SiO_2 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等杂质] 为原料联合生产二氧化锰、硫酸锰晶体的工艺流程如下图所示：



常温下几种金属氧化物沉淀时的 pH:

	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
开始沉淀时的 pH	7.2	2.7	4.7
完全沉淀时的 pH	x	3.7	6.7

(1) 该工厂调 pH 时，选择试剂 a 的成分最好是_____，滤渣 II 的成分是_____，操作 X 是_____、洗涤、低温烘干。

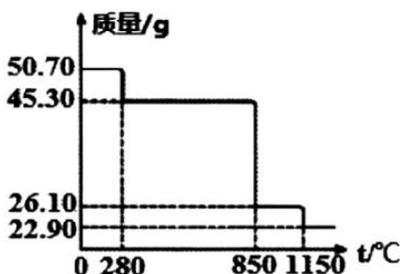
(2) 为确保除尽杂质而又不损失锰，pH 调整的范围为_____；若常温下离子(X)沉淀完全的标准是 $c(\text{X}) < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ， $K_{sp}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 1.0 \times 10^{-13}$ ，则使 Mn^{2+} 完全沉淀时溶液的 pH 最小为_____。

(3) 若滤液 II 显酸性，请写出电解法制备 MnO_2 时阳极上的电极反应式：
_____。





II. 50.7g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品受热分解过程的热重曲线(样品质量随温度变化曲线)如下图所示。(已知: $M(\text{Mn})=55\text{g/mol}$)



(1)850°C时, 所得固体的化学式为: _____。

(2)1150°C时, 反应的化学方程式为: _____。

【答案】 I. (1) MnCO_3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 蒸发浓缩, 冷却结晶, 过滤

(2) $6.7 \leq \text{pH} < 7.2$ 10.0 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$

II. (1) MnO_2 (2) $3\text{MnO}_2 \xrightarrow{1150^\circ\text{C}} \text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$

【解析】 I. (1)调 pH 时, 该试剂可与氢离子反应, 且不引入新的杂质, 所以可用 MnCO_3 ; 加入试剂 a 为碳酸锰、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 等调节 $\text{pH}=4$ 时 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 铜离子转化为氢氧化铜沉淀, 滤渣 II 的成分是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 滤液 II 经蒸发浓缩, 冷却结晶, 过滤洗涤、低温烘干后的到硫酸锰晶体; (2)为确保除尽铁离子、铜离子杂质而又不损失锰, 根据图表可知 pH 的调整范围为: $6.7 \leq \text{pH} < 7.2$; 设 Mn^{2+} 完全沉淀时溶液中成 $c(\text{OH}^-)=a\text{mol/L}$, 根据 K_{sp} 的定义可知此时 $a^2 \times 10^{-5} = 1.0 \times 10^{-13}$, 解得 $a=10^{-4}\text{mol/L}$, 即 $\text{pH}=10$; (3)用电解法制备 MnO_2 时, 阳极上发生失电子的氧化反应, 其电极反应式为:

$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 。

II. (1)50.70g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品 $n(\text{锰})=n(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.3\text{mol}$, 其中 $n(\text{H}_2\text{O})=0.3\text{mol}$, $m(\text{H}_2\text{O})=5.4\text{g}$, 280°C时, 所得固体质量为 45.30g, 减少的质量为 5.4g, 则说明该段失去结晶水, 此时固体为: MnSO_4 , 继续受热分解生成锰的氧化物和硫的氧化物 0.3mol, 850°C时, 固体质量由 45.30g 减少到为 26.10g, 减少的质量为 19.2g, 则硫氧化物的相对质量为 64, 故为二氧化硫, 则此时的固体为 MnO_2 ; (2)1150°C时固体为为二氧化锰分解所得, 锰元素质量守恒, 则 $m(\text{锰})=n(\text{锰}) \times 55=16.50\text{g}$, 则氧化物中 $m(\text{O})=22.90\text{g}-16.50\text{g}=6.4\text{g}$, $n(\text{O})=0.4\text{mol}$,

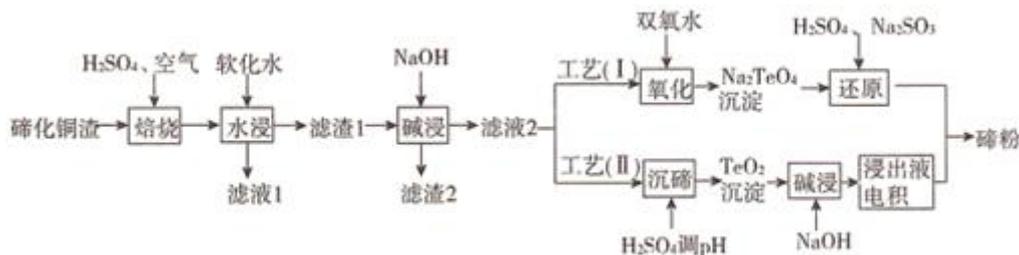




故 $n(\text{Mn}) : n(\text{O}) = 0.3 : 0.4 = 3 : 4$ ，则该氧化物为： Mn_3O_4 ，故反应为：



32. (2020·河北省沧州市高三质量监测)碲(Te)为第 VIA 元素，其单质凭借优良的性能成为制作合金添加剂、半导体、光电元件的主体材料，并被广泛应用于冶金、航空航天、电子等领域。可从精炼铜的阳极泥(主要成分为 Cu_2Te)中回收碲，工艺流程如下：



(1)“焙烧”后，碲主要以 TeO_2 形式存在，写出相应反应的化学方程式：

_____。

(2)为了选择最佳的焙烧工艺，进行了温度和硫酸加入量的条件实验，结果如下表所示：

温度/ $^\circ\text{C}$	硫酸加入量 (理论量倍数)	浸出率/%	
		Cu	Te
450	1.25	77.30	2.63
460	1.00	80.29	2.81
	1.25	89.86	2.87
	1.50	92.31	7.70
500	1.25	59.83	5.48
550	1.25	11.65	10.63

则实验中应选择条件为_____，原因为_____。

(3)工艺(I)中，“还原”时发生的总的化学方程式为_____。

(4)由于工艺(I)中“氧化”对溶液和物料条件要求高，有研究者采用工艺(II)获得碲。则“电积”过程中，阴极的电极反应式为_____。

(5)工业生产中，滤渣2经硫酸酸浸后得滤液3和滤渣3。





①滤液 3 与滤液 1 合并, 进入铜电积系统。该处理措施的优点为

_____。

②滤渣 3 中若含 Au 和 Ag, 可用_____将二者分离。(填字母)

A. 王水 B. 稀硝酸 C. 浓氢氧化钠溶液 D. 浓盐酸

【答案】 (1) $\text{Cu}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{CuSO}_4 + \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) 460℃、硫酸用量为理论量的 1.25 倍 该条件下, 铜的浸出率高且碲的损失较低

(3) $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Te} + \text{H}_2\text{O}$

(4) $\text{TeO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$

(5) ①CuSO₄ 溶液回收利用, 提高经济效益 ②B

【解析】流程的目的为从精炼铜的阳极泥(主要成分为 Cu₂Te)中回收碲, 则要先除杂。步骤 1, 焙烧 Cu₂Te, 通入氧气将 Cu₂Te 氧化; 步骤 2, 水浸, 根据流程可知 Te 元素进入滤渣 1, CuSO₄ 进入滤液 1, Cu 和 Te 分离。可推断, 步骤 1 中 Cu 被氧化为 CuO 后被硫酸溶解, 生成易溶于水的硫酸铜, 而 Te 以微溶于水的 TeO₂ 形式存在。步骤 3, 碱浸, Te 元素进入滤液 2, 则 TeO₂ 与 NaOH 反应生成易溶于水的盐。(1)碲(Te)为第 VIA 元素, 则 Te 最低化合价为-2 价, 所以 Cu₂Te 中 Cu 为+1 价, Te 为-2 价。焙烧时通入空气, 加入硫酸, 生成物中 Te 主要以 TeO₂ 形式存在, Te 被氧化为+4 价, Cu 被氧化为+2 价, 根据元素守恒, 硫酸将 Cu 溶解生成硫酸铜。利用化合价升降守恒可配平得方程式为:

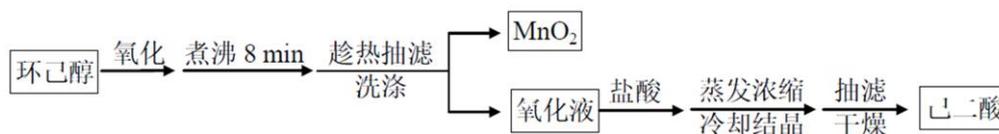
$\text{Cu}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{CuSO}_4 + \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; (2)焙烧的主要目的为将 Cu 元素转变为易溶于水 CuSO₄ 的, 将 Te 元素转变为微溶于水的 TeO₂, 从而达到分离 Cu 与 Te 的目的。所以焙烧加硫酸的过程中, 应提高 Cu 的浸出率, 降低 Te 的浸出。分析表格数据可知, 当硫酸的量一定时, 温度升高, 铜的浸出率降低; 温度一定时, 铜和 Te 的浸出率均增大。“460℃、硫酸用量为理论量的 1.25 倍”的条件最佳, 因为该条件下, 铜的浸出率高且碲的损失较低; (3)碲(Te)为第 VIA 元素, 可以类比 S 元素进行解题。类比 SO₂ 与 NaOH 的反应可知, 碱浸过程中发生的反应为: $\text{TeO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。工艺(I)中, 加入双氧水, Na₂TeO₃ 被氧化为 Na₂TeO₄ 沉淀。再加入 Na₂SO₃, Na₂TeO₄ 被还原为 Te 单质。还原过程的方程式为: $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Te} + \text{H}_2\text{O}$; (4)工艺(II)中,





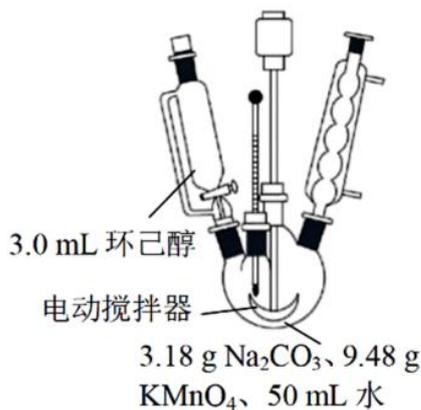
浸出液主要溶质为 Na_2TeO_3 ，阴极得电子，化合价降低，被还原，则阴极反应为： $\text{TeO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$ ；(5)①培烧、水浸后滤渣 2 中还有未浸出的铜，再次加硫酸溶解后得到硫酸铜，过滤后滤液 3 中主要成分为硫酸铜，与滤液 1 中的硫酸铜合并，进入铜电积系统，提取铜，该措施有效回收利用了硫酸铜，提高了经济效益；②Au 和 Ag 都能溶于王水，不能用王水分离银、金；Ag 溶于稀硝酸，Au 不溶于硝酸，可以将二者分离；浓 NaOH、浓盐酸都不与 Ag、Au 反应，不能将金、银分离。

33. (2020·福建省厦门市高三期末质量检测)以环己醇($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$)为原料制取己二酸 $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$ 的实验流程如下:



其中“氧化”的实验过程:在 250mL 四口烧瓶中加入 50mL 水和 3.18g 碳酸钠,低速搅拌至碳酸钠溶解,缓慢加入 9.48g(约 0.060mol)高锰酸钾,按图示搭好装置,打开电动搅拌,加热至 35°C ,滴加 3.2mL(约 0.031mol)环己醇,发生

的主要反应为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4} \text{KOO}(\text{CH}_2)_4\text{COOK} \quad \Delta H < 0$

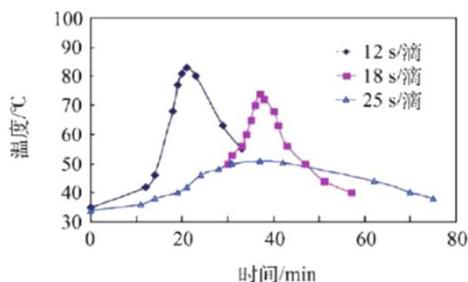


(1)“氧化”过程应采用_____加热。(填标号)

A. 热水浴 B. 酒精灯 C. 煤气灯 D. 电炉

(2)“氧化”过程,不同环己醇滴加速度下,溶液温度随时间变化曲线如图,为保证产品纯度,应选择的滴速为_____s/滴。





(3)为证明“氧化”反应已结束,在滤纸上点1滴混合物,若观察到____,则表明反应已经完成。

(4)“趁热抽滤”后,用_____进行洗涤。

(5)室温下,相关物质溶解度如表。“蒸发浓缩”过程中,为保证产品纯度及产量,应浓缩溶液体积至__(填标号)。

化学式	己二酸	NaCl	KCl
溶解度 g/100g 水	1.44	35.1	33.3

A. 5mL B. 10mL C. 15mL D. 20mL

(6)称取己二酸($M_r=146\text{g/mol}$)样品 0.2920g,用新煮沸的 50mL 热水溶解,滴入 2 滴酚酞试液,用 0.2000 mol/L NaOH 溶液滴定至终点,进行平行实验及空白实验后,消耗 NaOH 的平均体积为 19.70mL。

①NaOH 溶液应装于_____ (填仪器名称)。

②己二酸样品的纯度为_____。

【答案】(1) A (2)25 (3) 未出现紫红色 (4) 热水 (5) C

(6) ①碱性滴定管 ②98.5%

【解析】

【详解】(1)由题可知,“氧化”过程中反应温度为 35°C ,因此应采用热水浴加热;(2)为保证反应温度的稳定性(小于 50°C),由图可知,最好采用 25s/滴;(3)0.031mol 环己醇完全氧化为 $\text{KOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOK}$,失去电子 $0.031\text{mol}\times 8=0.248\text{mol}$,而 0.06mol 高锰酸钾在碱性条件下完全反应转移电子 0.18mol($\text{KMnO}_4\rightarrow\text{MnO}_2$),由此可知,高锰酸钾先消耗完,若证明“氧化”反应已结束,在滤纸上点 1 滴混合物,若观察到未出现紫红色,则说明已经完成;(4)趁热抽滤后,应用热水进行洗涤;(5)溶液中杂质 KCl 的质量为: $0.06\text{mol}\times(39+35.5)\text{g/mol}=4.47\text{g}$,完全溶解 KCl 所需水的体积为:



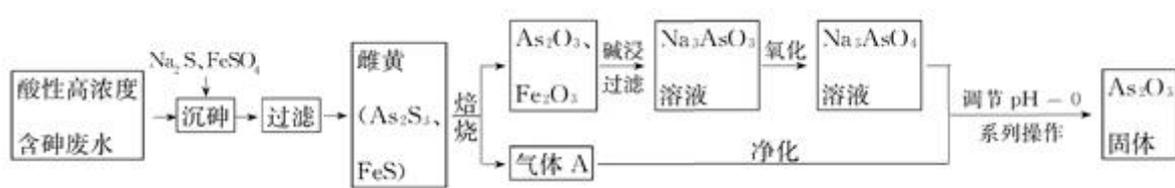


$\frac{4.47}{33.3} \times 100 \text{ mL} = 13.42 \text{ mL}$, 当杂质全部溶解在水中时, 己二酸能够最大限度析出, 故应浓缩溶液体积至 15mL; (6)NaOH 溶液应装于碱式滴定管; 由 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + 2\text{NaOH} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$ 可知,

$n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} n(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH})$, 故己二酸样品的纯度为

$$\frac{19.7 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.2 \text{ mol/L} \times 146 \text{ g/mol} \times 0.5}{2.92 \text{ g}} \times 100\% = 98.5\%$$

34. (2020·山东省德州市高三期末考试)目前中药在世界医学界越来越受到关注。中药药剂砒霜(主要成分 As_2O_3)可用于治疗急性白血病。工业上利用酸性高浓度含砷废水(砷主要以亚砷酸 H_3AsO_3 形式存在)提取 As_2O_3 的工艺流程如下:



已知: As_2S_3 与过量的 S^{2-} 存在以下反应: $\text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 3\text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AsS}_3^{2-}$

回答下列问题:

(1) H_3AsO_3 是一种两性偏酸性的化合物, As 元素的化合价为_____。

(2)“沉砷”中 FeSO_4 的作用是_____。

(3)“焙烧”过程产生的气体 A 的化学式为_____，检验该气体常用试剂为_____。

(4)调节 $\text{pH}=0$ 时, 发现酸性越强, As_2O_3 的产率越高。可能的原因是_____。获得 As_2O_3 固体, 系列操作是_____、_____、_____。

(5)残留废渣中少量砒霜(As_2O_3)可以用双氧水氧化成 H_3AsO_4 而除去, 该反应的化学方程式为:_____。

【答案】(1)+3 (2)与过量的 S^{2-} 结合生成 FeS 沉淀, 防止 As_2S_3 与 S^{2-} 结合生成 AsS_3^{2-} (或与 S^{2-} 结合生成 FeS 沉淀, 使平衡左移, 提高沉砷效果)

(3) SO_2 品红溶液

(4) 酸性越强, 物质的氧化性或者还原性可能增强或增加氢离子浓度, 平衡正向移动促进反应的进行, 有利于提高 As_2O_3 的产率 过滤 洗涤 干燥

(5) $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$

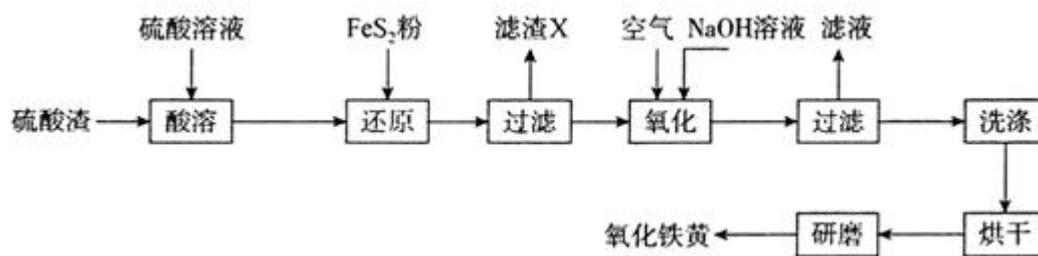




【解析】酸性高浓度含砷废水加入硫化钠、硫酸亚铁，发生反应产生 As_2S_3 和 FeS ，其中硫酸亚铁可除去过量的硫离子，过滤得到滤渣中含有 As_2S_3 和 FeS ，焙烧滤渣，可生成 As_2O_3 、 Fe_2O_3 ，向其中加入 NaOH 溶液生成 Na_3AsO_3 ， Na_3AsO_3 被氧化生成 Na_3AsO_4 ，生成的气体为 SO_2 ， SO_2 与 Na_3AsO_4 在酸性条件下发生氧化还原反应生成 As_2O_3 。**【详解】**(1)由于在任何化合物中，所有元素化合价代数和等于 0，在 H_3AsO_3 中，H 为+1 价，O 为-2 价，所以 As 元素化合价为+3 价；(2)“沉砷”中 FeSO_4 的作用是与过量的 S^{2-} 结合生成 FeS 沉淀，防止 As_2S_3 与 S^{2-} 结合生成 AsS_3^{3-} ，以提高沉砷效果；(3)滤渣中含有 As_2S_3 和 FeS ，焙烧滤渣，As、Fe 转化为 As_2O_3 、 Fe_2O_3 ，S 元素转化为 SO_2 气体，所以“焙烧”过程产生的气体 A 的化学式为 SO_2 ， SO_2 气体具有漂白性，可使品红溶液褪色，所以检验该气体常用试剂为品红溶液。(4)调节 $\text{pH}=0$ 时，由 Na_3AsO_4 与净化的 SO_2 气体反应制备 As_2O_3 的离子方程式为 $2\text{AsO}_4^{3-}+2\text{SO}_2+2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_3+2\text{SO}_4^{2-}+\text{H}_2\text{O}$ ，由于溶液酸性越强，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 越大，化学平衡正向移动，有利于提高 As_2O_3 的产率，且溶液酸性越强，微粒的还原性、氧化性也会越强，使反应更容易进行；从反应体系中获得 As_2O_3 固体，系列操作包括过滤、洗涤、干燥。(5) As_2O_3 可以与 H_2O_2 反应 H_3AsO_4 ，根据电子守恒、原子守恒，可得反应的方程式为：

$$\text{As}_2\text{O}_3+2\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_3\text{AsO}_4$$

35. (2020·山东省济南市高三期末学习质量评估) 硫酸渣(含 Fe_2O_3 、 SiO_2 等)是指黄铁矿制硫酸后的残渣。以硫酸渣为原料制备氧化铁黄($\alpha\text{-FeOOH}$)的一种工艺流程如图。回答下列问题：



- (1)“酸溶”过程中加快溶解的方法为_____ (写出一种即可)。
- (2)“滤渣 X”的成分主要有 SiO_2 和_____。
- (3)若在实验室中进行上述流程，“洗涤”的方法是_____；“研磨”所用的仪器是_____。
- (4)“还原”之后也可以采用如流程来“沉铁”，“沉铁”过程中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的离子





方程式为_____；若用过量 CaCO_3 “沉铁”，则会生成 FeCO_3 沉淀。“沉铁”

后 $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{K_{sp}(\text{FeCO}_3)} = \frac{2.8 \times 10^{-9}}{2 \times 10^{-11}} = 140$ [已知 $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ ， $K_{sp}(\text{FeCO}_3) = 2 \times 10^{-11}$]



【答案】(1)加热、搅拌、粉碎固体、适当增大硫酸浓度 (2)S

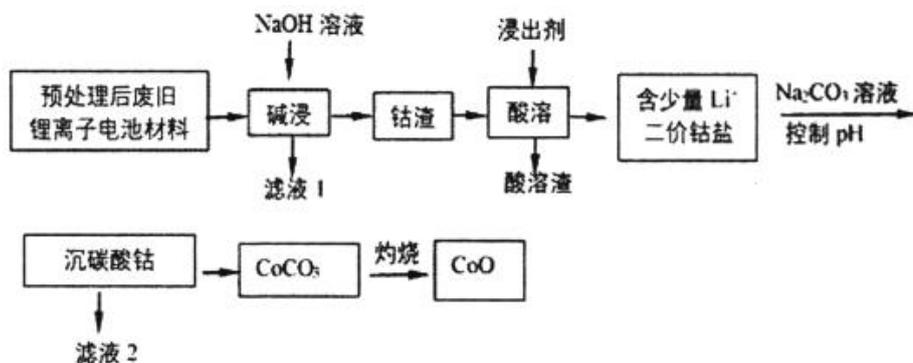
(3)沿玻璃棒向漏斗中注入蒸馏水，使蒸馏水完全浸没沉淀，待液体流尽后，重复操作 2-3 次 研钵

(4) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 140

【解析】(1)酸溶时，加热、搅拌或粉碎固体、适当增大硫酸浓度，可增大速率；(2)“滤渣 X”的成分主要有 SiO_2 ，加入 FeS_2 将溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，还可能生成 S 单质；(3)“洗涤”的方法是沿玻璃棒向漏斗中注入蒸馏水，使蒸馏水完全浸没沉淀，待液体流尽后，重复操作 2-3 次，“研磨”所用的仪器是研钵；(4)“沉铁”过程中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的离子方程式为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow$ ，若用 CaCO_3 “沉铁”，则生成 FeCO_3 沉淀，当反应完成时，溶液中

$$\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{K_{sp}(\text{FeCO}_3)} = \frac{2.8 \times 10^{-9}}{2 \times 10^{-11}} = 140$$

36. (2020·山东省烟台高三期末)2019 年诺贝尔化学奖授予在开发锂离子电池方面做出卓越贡献的三位化学家。利用处理后的废旧锂离子电池材料(主要成分为 Co_3O_4 ，还含有少量铝箔、 LiCoO_2 等杂质)制备 CoO ，工艺流程如图：



回答下列问题：

(1)Co 元素在元素周期表中的位置_____。





(2)废旧锂离子电池拆解前进行“放电处理”有利于锂在正极回收的原因是_____；提高“碱浸”效率的措施有_____ (至少写两种)。

(3)不同浸出剂“酸溶”结果如表:

浸出剂	浸出液化学成分/(g·L ⁻¹)		钴浸出率/%
	Co	Al	
(a)HCl	80.84	5.68	98.4
(b)H ₂ SO ₄	65.0	6.22	72.3
(c)H ₂ SO ₄ +Na ₂ S ₂ O ₃	84.91	5.96	98.0

①浸出剂(a)的钴浸出率最高，而实际工艺中一般不选用浸出剂(a)的原因_____。

②温度越高浸出反应速率越快，所以“酸溶”一般选用较高的温度。据此你选择的浸出剂是_____ (填序号)，理由是_____。

③从氧化还原角度分析，还原等物质的量的 Co₃O₄，需要_____ (填“H₂O₂”或“Na₂S₂O₃”)物质的量更少。

④综上分析，写出最合适的浸出剂与 Co₃O₄ 反应的化学方程式_____。

(4)已知: $K_{SP}[\text{Co}(\text{OH})_2]=1.0 \times 10^{-15}$, $K_{SP}(\text{Li}_2\text{CO}_3)=1.7 \times 10^{-3}$, $K_{SP}(\text{CoCO}_3)=1.5 \times 10^{-13}$. 若滤液 2 中 Co²⁺含量为 $5.9 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算判断“沉碳酸钴”应调节 pH 不高于_____。

【答案】(1)第四周期第 VIII 族

(2)放电有利于 Li⁺ 向正极移动并进入正极材料 粉碎、适当增大 NaOH 溶液的浓度(或适当升高温度等)

(3) ①有 Cl₂ 生成，污染空气 ②(c) Co₃O₄ 能氧化 Cl⁻，生成有污染性的氯气，而 Na₂S₂O₃ 在溶液中受热影响小，因此选择(c)效果优于前者

③Na₂S₂O₃ ④4Co₃O₄+Na₂S₂O₃+11H₂SO₄=12CoSO₄+Na₂SO₄+11H₂O

(4)8.0

【解析】(1)Co 原子序数是 27，核外电子排布式为[Ar]3d⁷4s²，位于第四周期第 VIII 族；(2)原电池放电时，电解质溶液中阳离子由负极移向正极，所以废旧锂离子电池拆解前进行“放电处理”有利于 Li⁺ 向正极移动并进入正极材料；提



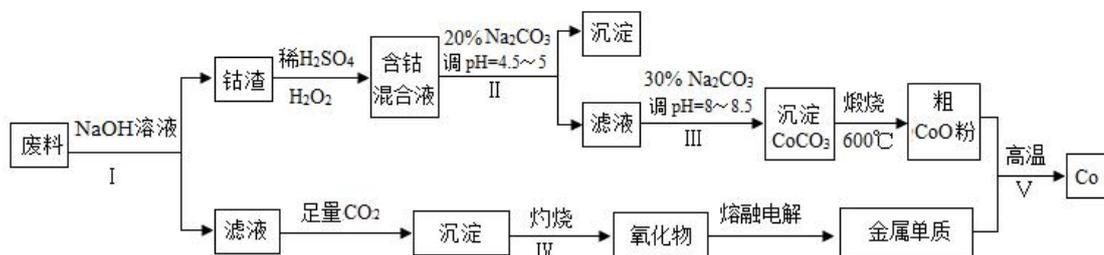


高浸取率的措施有固体粉碎、玻璃棒搅拌、适当升高浸取液的温度和增大浸取液的浓度等；(3)①因 Co_3O_4 有较强氧化性，能氧化溶液里的 Cl^- ，生成的氯气对环境有污染，发生反应的离子方程式为 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{Cl}^- + 8\text{H}^+ = 3\text{Co}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ；②根据表中不同浸出剂“酸溶”实验结果可知，使用 HCl 或 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时浸出液化学成分中 Co 的含量高、钴浸出率也较高， Co_3O_4 有较强氧化性，在酸性条件下氧化 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 生成 SO_4^{2-} ，但 Co_3O_4 也能氧化 Cl^- ，生成有污染性的氯气，不符合绿色化学理念，所以综合考虑应选择的浸出剂是 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，即(c)；③ $\text{Co}_3\text{O}_4 \sim \text{Co}^{2+} \sim 2\text{e}^-$ ， $\text{H}_2\text{O}_2 \sim \text{O}_2 \sim 2\text{e}^-$ ， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim 4\text{e}^-$ ，若还原 $1\text{mol Co}_3\text{O}_4$ ，则转移电子 2mol ，被氧化的 H_2O_2 的物质的量为 1mol 、被氧化的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量为 0.5mol ，所以还原等物质的量的 Co_3O_4 ，需要 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量更少；④综上考虑，最合适的浸出剂为 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，根据电子守恒和原子守恒配平、写出的反应的化学方程式

$4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 11\text{H}_2\text{SO}_4 = 12\text{CoSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ ；(4)若滤液 2 中含 Co^{2+} 为 $5.9 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{Co}^{2+}) = \frac{5.9 \times 10^{-2} \text{g}}{59 \text{g/mol}} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3} \text{mol/L}$ ，且

$K_{\text{sp}}\text{Co}(\text{OH})_2 = c(\text{Co}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-15}$ ，则恰好转化为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 时溶液中 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-15}}{10^{-3}}} \text{mol/L} = 10^{-6} \text{mol/L}$ ， $c(\text{H}^+) = 10^{-8} \text{mol/L}$ ，此时溶液 $\text{pH} = 8.0$ ，即“沉碳酸钴”应控制 pH 不高于 8.0 。

37. (2020·湖北示范高中理科综合能力测试)钴(Co)及其化合物在工业上广泛应用于磁性材料、电池材料及超硬材料等领域。某学习小组欲从某工业废料中回收钴，设计工艺流程如下：(废料中含有 Al 、 Co_2O_3 和 Fe_2O_3 等物质)。



请回答：

(1)废料用 NaOH 溶液处理前通常先将废料粉碎，其目的是_____。





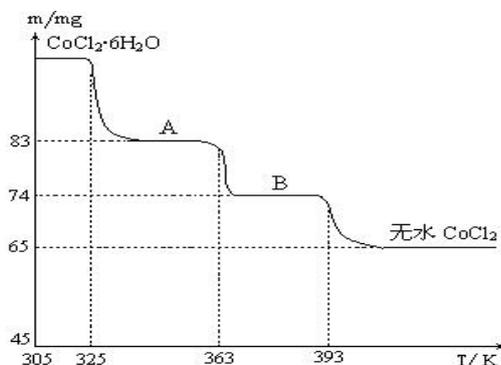
(2)过程 II 用稀 H_2SO_4 和 H_2O_2 溶液与 Co_2O_3 反应而达到浸出钴的目的, 请写出该反应的离子方程式_____。在实验室模拟工业生产时, 也可用盐酸浸出钴, 但实际工业生产中不用盐酸, 请分析不用盐酸浸出钴的主要原因_____。

(3)碳酸钠溶液在过程 II 和 III 中所起作用有所不同, 请写出碳酸钠在过程 II 中发生反应生成沉淀的离子方程式_____。

(4)若在实验室中完成过程 IV, 则沉淀物需在_____ (填仪器名称) 中灼烧; 写出在过程 V 中发生反应的化学方程式_____。

(5)将 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L CoSO}_4$ 与 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 Na_2CO_3 等体积混合, 此时溶液中的 Co^{2+} 的浓度为_____ mol/L 。(已知: CoCO_3 的溶度积为: $K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-13}$)

(6) CoO 与盐酸反应可得粉红色的 CoCl_2 溶液。 CoCl_2 晶体因结晶水数目不同而呈现不同颜色, 利用蓝色的无水 CoCl_2 吸水变色这一性质可制成变色水泥和显隐墨水。如图是粉红色的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体在烘箱中受热分解时, 剩余固体质量随温度变化的曲线, 物质 A 的化学式是_____。



【答案】(1)增大反应物接触面积, 加快反应速率

(2) $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ Co_2O_3 可氧化盐酸产生 Cl_2 , 污染环境

(3) $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

(4)坩埚 $3\text{CoO} + 2\text{Al} \xrightarrow{\text{高温}} 3\text{Co} + \text{Al}_2\text{O}_3$

(5) 1.0×10^{-9} $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$





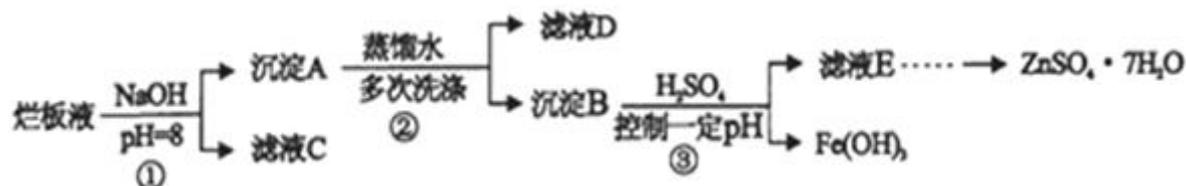
【解析】第一步中，Al 和氢氧化钠溶液反应，其离子反应方程式为：

$2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2\uparrow$ ，得到滤液和滤渣，因此采用操作步骤是过滤，滤液中 AlO_2^- 与二氧化碳反应得到氢氧化铝沉淀，之后灼烧并通过电解熔融氧化铝得到金属单质铝。滤渣中 Co_2O_3 作氧化剂与过氧化氢反应，化合价由 +3 价 \rightarrow +2 价，之后调节 PH 得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。滤液中 Co^{2+} 不能转化成沉淀，根据 pH 的范围为 $3.2 \leq \text{pH} < 7.15$ 调节 PH 得到碳酸钴沉淀之后进行煅烧得到氧化钴，与金属单质铝发生铝热反应得到金属单质 Co。(1)废料进行矿石粉碎处理，可以增大接触面积，加快反应速率；(2) Co_2O_3 作氧化剂与过氧化氢反应，化合价由 +3 价 \rightarrow +2 价，故反应的离子方程式为 $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。HCl 被氧化后，Cl 由 -1 价 \rightarrow 0 价，反应离子方程式为 $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow$ ，会产生氯气污染环境；(3)在过程 II 中 Fe^{3+} 与碳酸根发生双水解，转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，但 Co^{2+} 不能转化成沉淀。碳酸钠在过程 II 中发生反应生成沉淀的离子方程式为 $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow$ ；(4)过程 IV 是将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 灼烧生成 Al_2O_3 ，需要在坩埚中进行，电解熔融氧化铝得到金属单质铝，过程 V 中氧化钴与金属单质铝发生铝热反应得到金属单质 Co，化学方程式为 $3\text{CoO} + 2\text{Al} \xrightarrow{\text{高温}} 3\text{Co} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ；(5) Co^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合成 CoCO_3 沉淀，此时碳酸根的浓度为 $(1.2 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-3}) \div 2 = 1 \times 10^{-4}$ ，故 Co^{2+} 的浓度

$$= \frac{K_{\text{sp}}(\text{CoCO}_3)}{1 \times 10^{-4}} = \frac{1.0 \times 10^{-13}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}; \text{ (6)由图可知}$$

$n(\text{CoCl}_2) = 65 \times 10^{-3} \div 130 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，物质 A 中含有的结晶水的物质的量为 $n(\text{H}_2\text{O}) = (83 - 65) \times 10^{-3} \div 18 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，故 $n(\text{CoCl}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$ ，故物质 A 的化学式为 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

38. (2020·湖北省四地七校高三期末考试理综)制备锌印刷电路板是用稀硝酸腐蚀锌板，产生的废液称“烂板液”。“烂板液”中除含有硝酸锌外，还含有自来水带入的 Cl^- 和 Fe^{3+} 。在实验室里用“烂板液”制取 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的过程如下：





(1)若稀硝酸腐蚀锌板时还原产物为 NH_4NO_3 , 氧化剂与还原剂的物质的量之比是 _____

(2)若步骤①的 $\text{pH}>12$, 则 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解生成四羟基合锌酸钠, 写出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 被溶解的离子方程式_____。

(3)滤液 D 中除了含有 OH^- 离子外, 还含有的阴离子有_____ (填离子符号)。

(4)若滤液 E 的 $\text{pH}=4$, $c(\text{Zn}^{2+})=2\text{mol/L}$, $c(\text{Fe}^{3+})=2.6\times 10^{-9}\text{mol/L}$ 能求得的溶度积是____ (填选项)

A $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ B $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 和 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ C $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$

(5)已知: ① $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq})+3\text{OH}^-(\text{aq}) \quad \Delta H=a \text{ kJ/mol}$

② $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq})+ \text{OH}^-(\text{aq}) \quad \Delta H=b \text{ kJ/mol}$

请写出 Fe^{3+} 发生水解反应的热化学方程式_____。

(6)若 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数为 K_{sp} , H_2O 的离子积常数为 K_{w} , Fe^{3+} 发生水解反应的平衡常数 $K=_____$ 。(用含 K_{sp} 、 K_{w} 的代数式表示)

【答案】 (1) 1: 4 (2) $\text{Zn}(\text{OH})_2+2\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

(3) Cl^- 、 NO_3^- (4) C

(5) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})+ 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})+3 \text{H}^+(\text{aq}) \quad \Delta H=(3b-a) \text{ kJ/mol}$

(6) $\frac{K_{\text{w}}^3}{K_{\text{sp}}}$

【解析】“烂板液”中除含硝酸锌外, 还含有自来水带入的 Cl^- 和 Fe^{3+} , 由流程可知, 先加 NaOH 可沉淀锌离子、铁离子, 滤液 C、D 均含硝酸钠、氯化钠, 沉淀 A 洗涤后得到沉淀 B, 加硫酸控制 pH 分离出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 滤液 E 含 ZnSO_4 , 蒸发浓缩、冷却结晶、过滤分离出 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。(1)若硝酸被还原的产物为 NH_4NO_3 , 金属锌全部生成硝酸锌, 反应可以表达为: $4\text{Zn}+10\text{HNO}_3=4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2+\text{NH}_4\text{NO}_3+3\text{H}_2\text{O}$, 被还原的硝酸得 NH_4NO_3 , 有 1mol, 未被还原的在盐 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4NO_3 中, 有 9mol, 氧化剂与还原剂的物质的量之比是 1: 4; (2) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解生成四羟基合锌酸钠, 反应的离子方程式为 $\text{Zn}(\text{OH})_2+2\text{OH}^- =[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; (3)固体具有吸附性, 沉淀 A 可吸附溶液中的 Cl^- 、 NO_3^- 等离子, 则滤液中应含有 Cl^- 、 NO_3^- ; (4)滤液 E 的 $\text{pH}=4$, 得到的沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

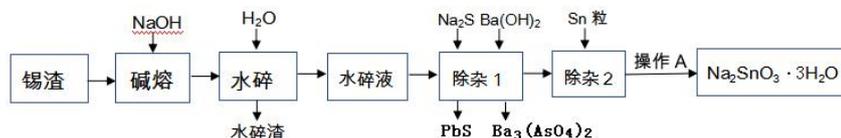




的溶度积常数为 $K_{sp}=2.6 \times 10^{-9} \times (10^{-10})^3=2.6 \times 10^{-39}$; (5)已知: ① $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq})+3\text{OH}^{-}(\text{aq}) \quad \Delta H=a \text{ kJ/mol}$, ② $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^{+}(\text{aq})+ \text{OH}^{-}(\text{aq}) \quad \Delta H=b \text{ kJ/mol}$, 结合盖斯定律可知② $\times 3$ -①可得: Fe^{3+} 发生水解反应的热化学方程式 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})+ 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})+3 \text{H}^{+}(\text{aq}) \quad \Delta H=(3b-a) \text{ kJ/mol}$; (6)若 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数为 K_{sp} , H_2O 的离子积常数为 K_w , 根据(5)② $\times 3$ -①可得: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})+ 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})+3 \text{H}^{+}(\text{aq})$ Fe^{3+} 发生水解反应的平衡常数

$$K = \frac{K_w^3}{K_{sp}}$$

39. (2020·河北省高三大联考理综化学试题)锡渣主要成分是 SnO , 还含有少量 Fe 、 Cu 、 Sb 、 Pb 、 As 等元素的氧化物.可用下列流程中的方法生产锡酸钠.



已知: ①砷酸钡难溶于水, $K_{sp}(\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2)=10^{-24}$

②水碎液中溶质的主要成分为 Na_2SnO_3 , Na_3AsO_4 , Na_3SbO_4 , Na_2PbO_2

(1)碱熔就是在锡渣中加 NaOH 焙烧, SnO 转变为 Na_2SnO_3 , 则 SnO 参加反应的化学方程式为_____

(2)除杂1的目的是“除砷和铅”, 加入硫化钠所发生反应的离子方程式为_____ ; 若要使 0.001 mol/L 的 AsO_4^{3-} 沉淀完全(一般认为离子浓度小于 10^{-6} mol/L 时即沉淀完全), 需等体积加入至少_____ mol/L 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

(3)除杂2中加入 Sn 粒的目的是_____

(4)已知 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可溶于水, 难溶于乙醇, 加热至 140°C 时会失去结晶水, 所以最后一步从滤液中得到锡酸钠晶体的操作步骤为_____、过滤、用_____洗涤、_____。

(5)水碎渣中的铁元素主要以氧化物形式存在, 回收比较容易, 而铜冶炼过程中的铜渣中也有铁元素, 但主要以硅酸铁的形式存在, 回收方法更复杂: 需先加 CaO 作置换剂, 发生钙铁置换反应 $\text{CaO}+\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2+\text{FeO}$, 在反应过程中, 加 CaO 的同时还需加入还原剂烟煤, 则加入还原剂烟煤的作用是_____

【答案】 (1) $2\text{SnO}+4\text{NaOH}+\text{O}_2=2\text{Na}_2\text{SnO}_3+2\text{H}_2\text{O}$

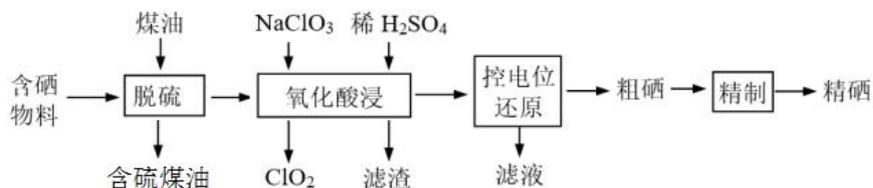




- (2) $\text{PbO}_2^{2-} + \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbS}\downarrow + 4\text{OH}^-$ 0.0017 (3) 除去 SbO_4^{2-} 或除锑
 (4) 在 140°C 以下加热蒸发或蒸发浓缩、冷却结晶 乙醇 低温干燥
 (5) 还原 FeO 以减少生成物, 使钙铁置换反应向正反应方向移动

【解析】(1)碱熔就是在锡渣中加 NaOH 焙烧, SnO 转变为 Na_2SnO_3 , 在转化过程中, Sn 由+2 价升高到+4 价, 应有氧化剂参与反应, NaOH 不可能作氧化剂, 则必有空气中的 O_2 参与反应, 由此可写出 SnO 参加反应的化学方程式为 $2\text{SnO} + 4\text{NaOH} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; (2)除杂 1 的目的是“除砷和铅”, 加入的 Na_2S 与 Na_2PbO_2 反应, 生成 PbS , 由此可写出发生反应的离子方程式 $\text{PbO}_2^{2-} + \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbS}\downarrow + 4\text{OH}^-$; 若要使 0.001mol/L 的 AsO_4^{3-} 沉淀完全(一般认为离子浓度小于 10^{-6}mol/L 时即沉淀完全), 加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 起两个作用, 一个是使 AsO_4^{3-} 完全沉淀, 由离子方程式 $3\text{Ba}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-} = \text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2\downarrow$, 可求出参加反应的 $c(\text{Ba}^{2+})_1 = \frac{3 \times 0.001\text{mol/L}}{2} = 0.0015\text{mol/L}$; 另一个是溶解在溶液中, $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ 需达到沉淀溶解平衡, 使 $c(\text{Ba}^{2+})_2 = \left[\frac{10^{-24}}{(10^{-6})^2} \right]^{\frac{1}{3}} = 10^{-4}\text{mol/L}$, 此为混合溶液中的 $c(\text{Ba}^{2+})$, 换算为原溶液中的浓度, 则为 $2 \times 10^{-4}\text{mol/L}$; 从而得出 $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{Ba}^{2+})_1 + c(\text{Ba}^{2+})_2(\text{原}) = 0.0015\text{mol/L} + 2 \times 10^{-4}\text{mol/L} = 0.0017\text{mol/L}$; (3)除杂 2 中加入 Sn 粒的目的是使 Na_3SbO_4 转化为沉淀, 从溶液中去除; (4)最后一步从滤液中得到锡酸钠晶体的操作步骤为在 140°C 以下加热蒸发或蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、为减少水洗时的溶解损失, 应使用乙醇洗涤、最后再低温干燥; (5)在反应过程中, 加 CaO 的同时还需加入还原剂烟煤, 只能还原 FeO , 则加入还原剂烟煤的作用是还原 FeO , 减少生成物, 有利于平衡的正向移动。

40. (2020·福建省宁德市高三期末质量检测)随着人们对硒的性质深入认识及产品硒的纯度提高, 硒的应用范围越来越广。某科学小组以硫铁矿生产硫酸过程中产生的含硒物料(主要含 S 、 Se 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 SiO_2 等)提取硒, 设计流程如下:

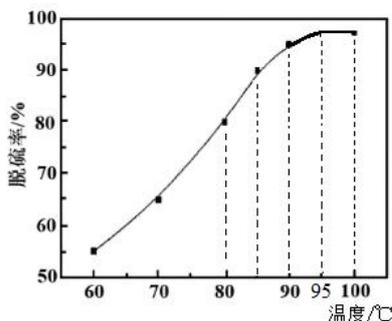


回答下列问题:





(1)“脱硫”时,测得脱硫率随温度的变化如图。随着温度的升高,脱硫率呈上升趋势,其原因是_____。最佳温度是_____。



(2)“氧化酸浸”中, Se 转化成 H_2SeO_3 , 该反应的离子方程式为_____。

(3)采用硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ 联合亚硫酸钠进行“控电位还原”,将电位高的物质先还原,电位低的物质保留在溶液中,以达到硒与杂质金属的分离。下表是“氧化酸浸”液中主要粒子的电位。

名称	Cu^{2+}/Cu	Zn^{2+}/Zn	Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	ClO_2/Cl^-	$\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}$
电位/V	0.345	-0.760	-0.440	0.770	1.511	0.740

① 控制电位在 0.740~1.511V 范围内,在氧化酸浸液中添加硫脲,可选择性还原 ClO_2 。该过程的还原反应(半反应)式为_____。

②为使硒和杂质金属分离,用亚硫酸钠还原时的最低电位应控制在_____V。

(4)粗硒的精制过程: Na_2SO_3 浸出[Se 转化成硒代硫酸钠(Na_2SeSO_3)] $\rightarrow\text{Na}_2\text{S}$ 净化 $\rightarrow\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化等步骤。

①净化后的溶液中 $c(\text{Na}_2\text{S})$ 达到 $0.026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时溶液中的 $c(\text{Cu}^{2+})$ 的最大值为_____, 精硒中基本不含铜。 [$K_{\text{sp}}(\text{CuS})=1.3\times 10^{-36}$]

②硒代硫酸钠酸化生成硒的化学方程式为_____。

(5)对精硒成分进行荧光分析发现,精硒中铁含量为 $32 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 则精硒中铁的质量分数为_____, 与粗硒中铁含量为 0.89% 相比, 铁含量明显降低。

【答案】(1)温度升高,单质硫在煤油中的溶解度增加 95°C

(2) $4\text{ClO}_3^- + 4\text{H}^+ + \text{Se} = 4\text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_3$

(3) ① $\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ②0.345

(5) $5.0\times 10^{-35} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$





【解析】(1)“脱硫”时, 脱硫率随着温度的升高, 脱硫率呈上升趋势, 其原因是温度升高, 单质硫在煤油中的溶解度增加; 最佳温度是 95℃。(2)“氧化酸浸”中, 固体加入稀硫酸、氯酸钠进行氧化, Se 转化成 H_2SeO_3 , ClO_3^- 还原成 ClO_2 , 该反应的离子方程式为 $4\text{ClO}_3^- + 4\text{H}^+ + \text{Se} = 4\text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_3$ 。(3) ①控制电位在 0.740~1.511V 范围内, 在氧化酸浸液中添加硫脲, 可选择性还原 ClO_2 , ClO_2 得电子还原成 Cl^- , 该过程的还原反应(半反应)式为 $\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 。②为使硒和杂质金属分离, 确保 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 不被还原, 用亚硫酸钠还原时的最低电位应控制在 0.345V。(4)粗硒的精制过程: Na_2SO_3 浸出 [Se 转化成硒代硫酸钠(Na_2SeSO_3)] $\rightarrow\text{Na}_2\text{S}$ 净化 $\rightarrow\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化等步骤。①净化后的溶液中 $c(\text{Na}_2\text{S})$ 达到 $0.026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时溶液中的 $c(\text{Cu}^{2+})$ 的最大值为

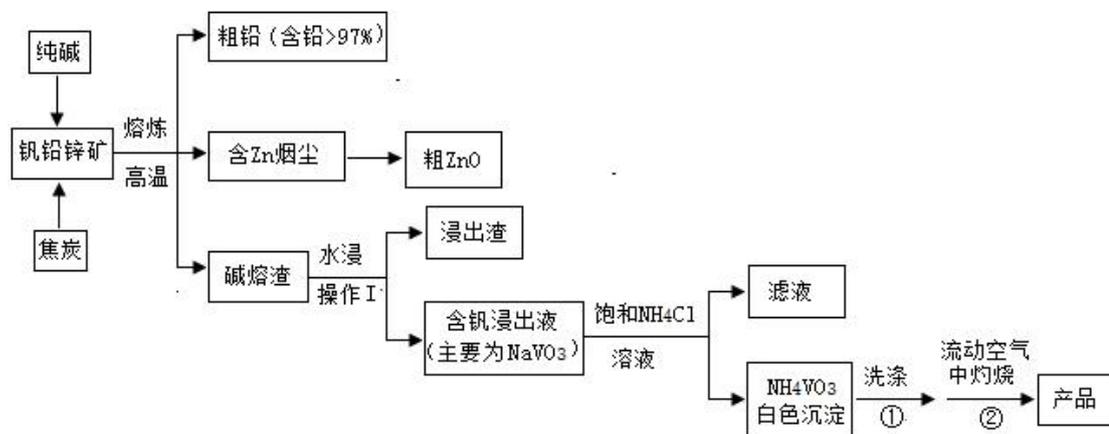
$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{1.3 \times 10^{-36}}{0.026} = 5.0 \times 10^{-35} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ 精硒中基本不含铜; } ② \text{ 硒代硫酸钠酸化生成硒、二氧化硫和水, 化学方程式为 } \text{Na}_2\text{SeSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Se}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O};$$

(5)精硒中铁含量为 $32 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 则精硒中铁的质量分数

$$= \frac{3.2 \times 10^{-6} \text{ g}}{1 \text{ g}} \times 100\% = 3.2 \times 10^{-3} \%, \text{ 与粗硒中铁含量为 } 0.89\% \text{ 相比, 铁含量明显降低。}$$

显降低。

41. (2020·湖北示范高中科综合能力测试) V_2O_5 可作化学工业中的催化剂, 广泛用于冶金、化工等行业。 V_2O_5 是一种橙黄色片状晶体, 微溶于水, 具有强氧化性, 属于两性氧化物。某研究小组将从钒铅锌矿(主要含有 V_2O_5 、 PbO 、 ZnO 、 CaO)中提取 V_2O_5 及回收铅、锌等金属。工艺流程如下图所示:





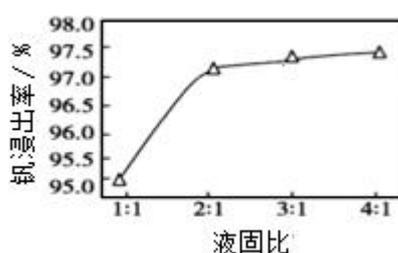
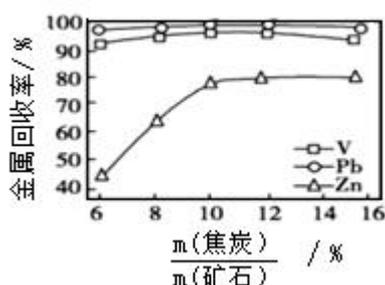
已知: NH_4VO_3 是白色粉末, 可溶于热水, 微溶于冷水, 不溶于乙醇、乙醚。 $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

请回答:

(1) 钒铅锌矿高温熔炼时, 生成金属铅的反应属于基本反应类型中的_____反应; V_2O_5 与纯碱反应的化学方程式为_____。

(2) 流程中操作 I 的名称是_____。

(3) 焦炭用量对还原熔炼效果的影响如下左图所示。分析图像可知, 焦炭用量应取矿石质量的约_____% 较为合适。



(4) 钒浸出过程中, 液固比(液体质量: 固体质量)对钒浸出率的影响如上右图所示。分析图像可知, 浸出过程的液固比最合适的比例约为 2: 1, 理由是_____。

(5) 为制取纯度较高的 V_2O_5 , 往含钒浸出液(主要为 NaVO_3) 中加 NH_4Cl 溶液, 该反应的化学方程式是_____。

(6) 在洗涤①操作时, 可选用的洗涤剂_____ (填选项字母)。

A. 乙醚 B. 1% NH_4Cl 溶液 C. 热水 D. 冷水

(7) 在灼烧②操作时, 需在流动空气中灼烧的可能原因_____。

【答案】 (1) 置换 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{NaVO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$ (2) 过滤
(3) 10

(4) 液固比为 2: 1 时, 钒浸出率在 97% 以上, 再进一步增大液固比, 钒浸出率提高不明显, 而且还会导致浸出用水量、废水排放量的增大

(5) $\text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{VO}_3\downarrow$ (6) BD

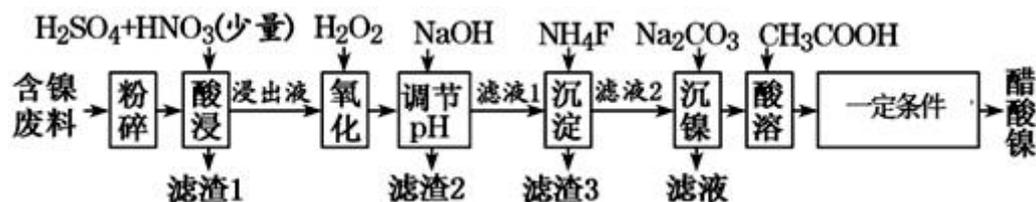
(7) 若空气不流通, 由于 V_2O_5 具有强氧化性, 会与还原性的 NH_3 反应, 从而影响产物的纯度及产率





【解析】1)反应过程中加入了单质碳,反应生成单质金属铅,反应属于基本反应类型中的置换反应。 V_2O_5 与纯碱反应生成 $NaVO_3$ 和 CO_2 气体,故反应方程式为 $V_2O_5+Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2NaVO_3+CO_2\uparrow$; (2)流程中操作I是分离难溶性固体与可溶性液体混合物,名称是过滤; (3)根据焦炭用量对还原熔炼效果的影响图像可知,焦炭用量应取矿石质量的约10%较为合适; (4)钒浸出过程中,液固比(液体质量:固体质量)对钒浸出率的影响如上右图所示。分析图像可知,浸出过程的液固比最合适的比例约为2:1,这时浸出率为97%以上,为进一步增大液固比,钒浸出率提高不明显,而且还会导致浸出用水量、废水排放量增大等问题; (5)往含钒浸出液中加 NH_4Cl 溶液,发生反应 $NaVO_3+NH_4Cl=NaCl+NH_4VO_3\downarrow$,该反应属于基本反应类型中的复分解反应; (6)已知 NH_4VO_3 可溶于热水,微溶于冷水,不溶于乙醇、乙醚。且为减小产物的损失,可以选择1% NH_4Cl 溶液和冷水进行洗涤; (7)灼烧操作②的过程中由 NH_4VO_3 灼烧得到 V_2O_5 和 $NH_3\uparrow$,若空气不流通,由于 V_2O_5 具有强氧化性,会与还原性的 NH_3 反应,从而影响产物的纯度及产率,故要在流通的热空气中进行。

42. (2020·广东潮州市高三末理综化学教学质量检测).醋酸镍 $[(CH_3COO)_2Ni]$ 是一种重要的化工原料。一种以含镍废料(含 NiS 、 Al_2O_3 、 FeO 、 CaO 、 SiO_2)为原料,制取醋酸镍的工艺流程图如下:



T °C时相关离子生成氢氧化物的pH和相关物质的溶解性如下表:

金属离子	开始沉淀的pH	沉淀完全的pH	物质	T °C时溶解性(H ₂ O)
Fe ³⁺	1.1	3.2	CaSO ₄	微溶
Fe ²⁺	5.8	8.8	NiF ₂	可溶
Al ³⁺	3.0	5.0	CaF ₂	难溶





Ni^{2+}	6.7	9.5	NiCO_3	$K_{\text{sp}}=1.00 \times 10^{-5}$
------------------	-----	-----	-----------------	-------------------------------------

- (1)“酸浸”前将废料粉碎,其目的是_____。
- (2)调节 pH 步骤中,溶液 pH 的调节范围是_____。
- (3)滤渣 1 主要成分的化学式是 CaSO_4 和 _____, 滤渣 3 主要成分的化学式 _____。
- (4)写出氧化步骤中加入 H_2O_2 发生反应的离子方程式: _____。
- (5)酸浸过程中, 1 mol NiS 失去 $6N_A$ 个电子, 同时生成两种无色有毒气体。写出该反应化学方程式: _____。
- (6)沉镍过程中, 若 $c(\text{Ni}^{2+})=2.0 \text{ mol/L}$, 欲使 100 mL 该滤液中的 Ni^{2+} 沉淀完全 [$c(\text{Ni}^{2+}) \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$], 则需要加入 Na_2CO_3 ($M=106 \text{ g/mol}$) 固体的质量最少为 _____ g。
- (7)加入醋酸进行酸溶得到醋酸镍溶液, 一定条件指的是 _____、 _____ 过滤、洗涤、干燥得到醋酸镍产品。

【答案】 (1)加快反应速度, 提高镍的浸出率 (2) $5.0 \leq \text{pH} < 6.7$ (3) SiO_2
 CaF_2
 (4) $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (5)
 $\text{NiS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 (6) 31.8 (7) 蒸发浓缩 (9) 冷却结晶

【解析】 制取醋酸镍的工艺流程为: 含镍废料(含 NiS 、 Al_2O_3 、 FeO 、 CaO 、 SiO_2)粉碎, 加硫酸和硝酸酸浸, NiS 、 Al_2O_3 、 FeO 、 CaO 会发生反应, NiS 、 Al_2O_3 、 FeO 产生相应的盐进入溶液, SiO_2 不能反应, CaO 反应后转化为微溶于水的 CaSO_4 , 所以反应后过滤, 滤渣 1 为二氧化硅和硫酸钙, 浸出液含有 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} , 加 H_2O_2 把溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 然后加 NaOH 调节 pH, 使 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 所以滤渣 2 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 同时 Ni^{2+} 不能转化为沉淀, 所以调节 pH 的范围 $5.0 \leq \text{pH} < 6.7$, 向溶液中加入 NH_4F , 溶液中的 Ca^{2+} 与 F^- 会发生反应产生 CaF_2 沉淀, 过滤, 滤渣 3 为 CaF_2 , 向滤液中加碳酸钠生成 NiCO_3 沉淀, 过滤, 滤渣中加醋酸溶解, 生成 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 溶液, 然后蒸发浓缩、冷却结晶得到 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 固体。(1)“酸浸”前将废料粉碎, 其目的是可增大固体接触面积, 从而提高了镍的浸出率。





(2) H_2O_2 把溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 然后加 NaOH 调节 pH , 使 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 所以滤渣 2 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 同时 Ni^{2+} 不能转化为沉淀, 所以调节 pH 的范围 $5.0 \leq \text{pH} < 6.7$ 。(3) 根据上述分析可知滤渣 1 主要成分的化学式是 CaSO_4 和 SiO_2 , 向含有 Ni^{2+} 的滤液中加入 NH_4F , 溶液中的 Ca^{2+} 与 F^- 会发生反应产生 CaF_2 沉淀, 所以滤渣 3 主要成分的化学式 CaF_2 。(4) 在氧化步骤中, 加入 H_2O_2 , 可以发生氧化还原反应, 把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 反应的离子方程式: $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。(5) 在用 H_2SO_4 、 HNO_3 进行酸浸过程中, 1 mol NiS 失去 $6N_A$ 个电子, 被氧化产生 NiSO_4 , 同时得到 SO_2 、 NO 两种无色有毒气体。该反应化学方程式:

$\text{NiS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{NiSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。(6) 已知 NiCO_3 的 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-5}$, 使 100 ml 该滤液中的 Ni^{2+} 沉淀物完全, 则 $c(\text{Ni}^{2+}) \leq 10^{-5} \text{ mol/L}$, 溶液中

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol/L} = 1.0 \text{ mol/L}, \text{ 与 } \text{Ni}^{2+} \text{ 反应的}$$

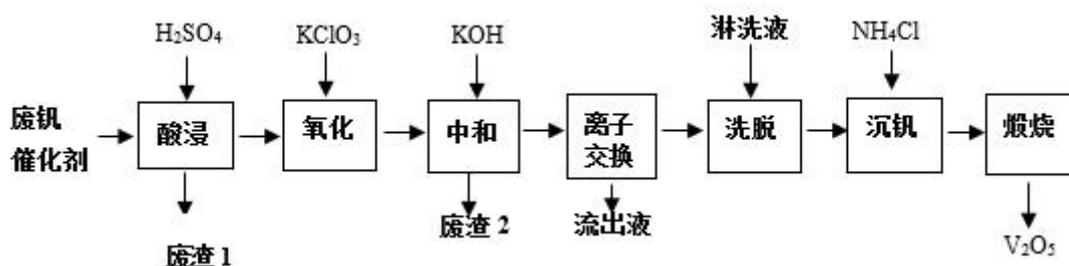
$n(\text{CO}_3^{2-}) = 2 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 0.2 \text{ mol}$, 则加入的碳酸钠的总物质的量:

$n(\text{CO}_3^{2-}) = 0.2 \text{ mol} + 1.0 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 0.3 \text{ mol}$, 所以需要加入 Na_2CO_3 固体的质量最少 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.3 \text{ mol} \times 106 \text{ g/mol} = 31.8 \text{ g}$; (7) 加入醋酸进行酸溶得到醋酸镍溶液, 将该溶液蒸发浓缩、冷却结晶, 然后过滤、洗涤、干燥得到醋酸镍产品。

43. (2020·龙泉中学、潜江中学高三联考) 五氧化二钒(V_2O_5) 是接触法生产硫酸中常用的催化剂。从废钒催化剂中回收 V_2O_5 既避免污染环境又有利于资源综合利用。废钒催化剂的主要成分为:

物质	V_2O_5	V_2O_4	K_2SO_4	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
质量分数 / %	2.2~2.9	2.8~3.1	22~28	60~65	1~2	<1

以下是一种废钒催化剂回收工艺路线:





回答下列问题:

- (1)提高“酸浸”效率的措施: _____; _____(写两条)。
“废渣 1”的主要成分是_____。
- (2)“氧化”中主要是将 VO^{2+} 变为 VO_2^+ , 则氧化剂与还原剂之比为 _____。
- (3)“中和”作用之一是使钒以 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 形式存在于溶液中。“废渣 2”中含有 _____。
- (4)“离子交换”和“洗脱”可简单表示为: $4\text{ROH} + \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} \xrightleftharpoons[\text{浸溶}]{\text{离子交换}} \text{R}_4\text{V}_4\text{O}_{12} + 4\text{OH}^-$ (以 ROH 为强碱性阴离子交换树脂)。为了提高洗脱效率, 淋洗液应该呈 _____ 性(填“酸”“碱”“中”)。“流出液”中阳离子最多的是 _____。
- (5)“沉钒”得到偏钒酸铵(NH_4VO_3)沉淀, 写出“煅烧”中发生反应的化学方程式 _____。

- 【答案】** (1) 升高温度 将废钒催化剂粉碎 SiO_2 离子交换 浸溶
(2) 1: 6 (3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (4) 碱 K^+
(5) $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + 2\text{NH}_3\uparrow$

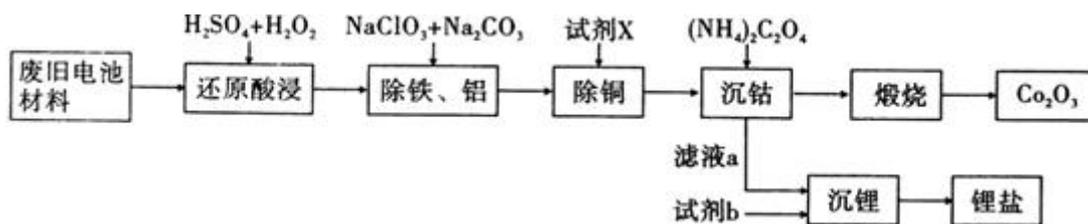
【解析】从废钒催化剂中回收 V_2O_5 , 由流程可知, “酸浸”时 V_2O_5 转化为 VO_2^+ , V_2O_4 转成 VO^{2+} . 氧化铁、氧化铝均转化为金属阳离子, 只有 SiO_2 不溶, 则过滤得到的滤渣 1 为 SiO_2 , 然后加氧化剂 KClO_3 , 将 VO^{2+} 变为 VO_2^+ , 再加 KOH 时, 铁离子、铝离子转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 同时中和硫酸, 过滤得到的滤渣 2 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$, “离子交换”和“洗脱”可简单表示为: $4\text{ROH} + \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} \xrightleftharpoons[\text{浸溶}]{\text{离子交换}} \text{R}_4\text{V}_4\text{O}_{12} + 4\text{OH}^-$, 由 ROH 为强碱性阴离子交换树脂可知, 碱性条件下利用反应逆向移动, 流出液中主要为硫酸钾, “沉钒”得到偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 沉淀, “煅烧”时分解生成 V_2O_5 . (1)提高酸浸常用方法为将废钒催化剂粉碎或者提高温度等; 废渣 1 主要是不溶于酸的二氧化硅; (2)氧化”中氧化剂为 KClO_3 , Cl 元素由 +5 降到 -1 价, 降低 6 价, 还原剂为 VO^{2+} , V 元素由 +4 价升高到 +5 价, 降低 1 价, 根据电子守恒可知答案为 1: 6; (3)由上述流出分析可知滤渣 2 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$; (4)利用强碱性阴离子交换树脂可“离子交换”和“洗脱”, 则应选择碱性条件下使用, 且 OH^- 浓度大反应逆向移动提高洗脱效率;





由上述分析可知,流出液中主要为硫酸钾,则“流出液”中阳离子最多的是 K^+ ; (5) “煅烧”中发生反应的化学方程式为 $2NH_4VO_3 \xrightarrow{\text{高温}} V_2O_5 + H_2O\uparrow + 2NH_3\uparrow$ 。

44. (2020·安徽省安庆市高三期末教学质量监测)某废旧电池材料的主要成分为钴酸锂($LiCoO_2$),还含有一定量的铁、铝、铜等元素的化合物,其回收工艺如图所示,最终可得到 Co_2O_3 和锂盐。

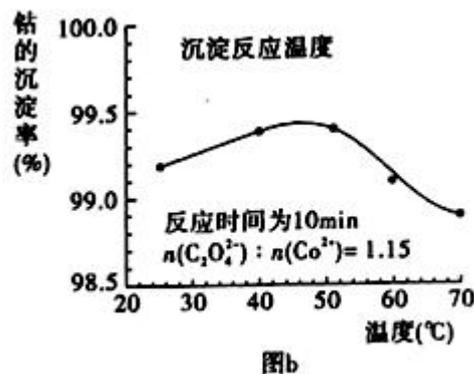
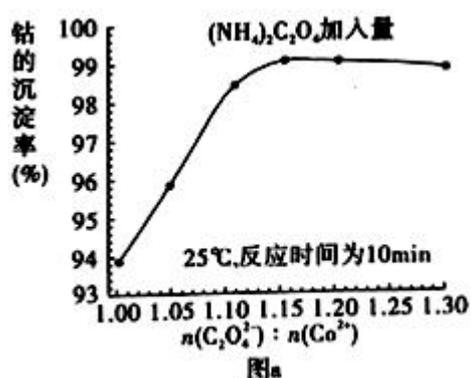


已知: $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 微溶于水,它的溶解度随温度升高而逐渐增大,且能与过量的 $C_2O_4^{2-}$ 离子生成 $Co(C_2O_4)_n^{2(n-1)-}$ 而溶解。

(1)“还原酸浸”过程中, $LiCoO_2$ 发生反应的离子方程式为_____ ,该过程温度通常控制在 $40^\circ C$ 以下的原因是_____。

(2)“除铝铁”过程的 $NaClO_3$ 的作用是_____。

(3)“沉钴”过程中, $(NH_4)_2C_2O_4$ 的加入量(图 a)、沉淀反应的温度(图 b)与钴的沉淀率关系如图所示:



①随 $n(C_2O_4^{2-}) : n(Co^{2+})$ 比值的增加,钴的沉淀率先逐渐增大后又逐渐减小的原因是_____。

②沉淀反应时间为 10 min, 温度在 $50^\circ C$ 以上时, 随温度升高而钴的沉淀率下降的可能原因是_____。

(4)已知“沉锂”过程中,滤液 a 中的 $c(Li^+)$ 约为 $10^{-1} mol \cdot L^{-1}$, 部分锂盐的溶解度数据如表所示。





	Li_2SO_4	Li_2CO_3
0°C	36.1g	1.33g
100°C	24.0g	0.72g

结合数据分析, 沉锂过程所用的试剂 b 是_____ (写化学式), 相应的操作方法: 向滤液 a 中加入略过量的试剂 b, 搅拌, 加热浓缩, _____, 洗涤干燥。

【答案】(1) $2\text{LiCoO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + 2\text{Co}^{2+} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 防止 H_2O_2 受热分解

(3) 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}

(3) ①过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Co^{2+} 反应生成 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{2(n-1)-}$ 而溶解

② CoC_2O_4 的溶解度随温度升高而逐渐增大

(4) Na_2CO_3 趁热过滤

【解析】(1) LiCoO_2 为电极材料, 故不能拆写, 结合流程分析需要将三价钴还原为二价, 故 H_2O_2 被氧化生成氧气, 反应的离子方程式为:

$2\text{LiCoO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + 2\text{Co}^{2+} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$; 该过程温度通常控制在 40°C 以下的原因是: 防止 H_2O_2 受热分解; (2) “除铝铁”过程氯酸钠的作用是: 氯酸钠将

Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 便于在用碳酸钠调节 pH 时沉淀而除去; (3) ①随 $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$:

$n(\text{Co}^{2+})$ 比值的增加, 过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Co^{2+} 反应生成 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{2(n-1)-}$ 而溶解, 钴的沉淀先逐渐增大后又逐渐减小; ②沉淀反应时间为 10 min, 温度在 50°C 以上时,

溶解度随温度升高而逐渐增大; (4) 由于 Li_2CO_3 的溶解度更小, 故应加入 Na_2CO_3 将 Li^+ 转化为 Li_2CO_3 , 因为滤液 a 中 Li^+ 浓度较小, 故最佳方法应在高于室温时进行结晶以提高产率。相应的操作方法: 向滤液 a 中加入略过量的试剂 b, 搅拌, 加热浓缩, 趁热过滤, 洗涤干燥。

45. (2020·福建省泉州市普通高中毕业班单科质量检查)海洋是资源的宝库, 蕴藏着丰富的化学元素, 如氯、溴、碘等, 海洋资源的综合利用具有非常广阔的前景。

(1) 下列说法正确的是_____。





- a. AgCl、AgBr、AgI 的颜色依次变深
b. F、Cl、Br、I 的非金属性依次增强
- c. HF、HCl、HBr、HI 的还原性的依次增强
d. F₂、Cl₂、Br₂、I₂ 与 H₂ 化合由难变易

(2)实验室从海藻灰中提取少量碘的流程如下图:



①氧化时, 可以加入 MnO₂ 在酸性条件下进行氧化, 反应的离子方程式为:

_____。

②上述步骤①②③分离操作分别为过滤、_____、_____。

(3)从海水提取的粗盐中含有 Mg²⁺、Fe²⁺、Ca²⁺和 SO₄²⁻等杂质, “除杂”所需试剂有: ①过量的 NaOH 溶液②过量的 Na₂CO₃ 溶液③适量的盐酸④过量的 BaCl₂ 溶液. 试剂的添加顺序为_____。为使 Ca²⁺完全沉淀, 溶液中 c(CO₃²⁻)应不小于_____ mol/L。[已知 K_{sp}(CaCO₃)=2.9×10⁻⁹, 离子浓度小于 1×10⁻⁵mol/L 视为完全沉淀]

(4)目前, 利用食盐制取纯碱主要有“氨碱法”和“联合制碱法”两种工艺



①能析出 NaHCO₃ 的原因是_____。

②“氨碱法”是在滤液中加入_____产生 NH₃, 循环使用, 但产生大量的废弃物 CaCl₂; “联合制碱法”是在滤液中继续通入 NH₃, 并加入 NaCl 粉末以制得更多的副产物_____。

③常温下, 向饱和食盐水中通入 NH₃ 和 CO₂, 当(HCO₃⁻)=c(NH₄⁺)时, 溶液的 pH_____7 (填“>”、“<”或“=”)。

【答案】 (1)ac (2) ①MnO₂+2I⁻+4H⁺=Mn²⁺+I₂+2H₂O ②分液

(4) 蒸馏

(3) ①④②③(或④②①③或④①②③) 2.9×10⁻⁴

(4) ①NaHCO₃ 的溶解度最小 ②CaO[或 Ca(OH)₂] (9)NH₄Cl ③

小于





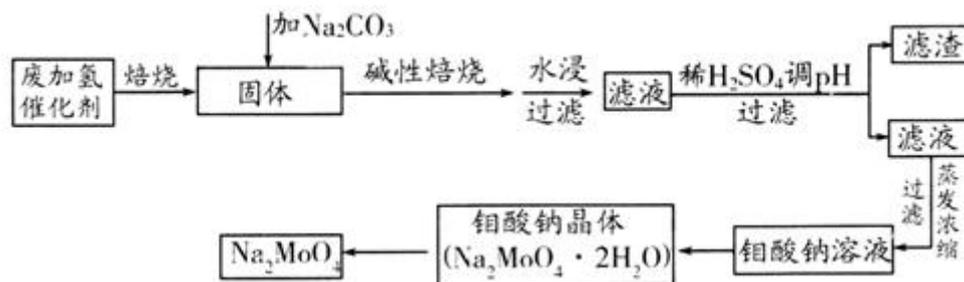
【解析】(1) a 项, AgCl、AgBr、AgI 的颜色分别为白色、浅黄色、黄色, 依次变深, a 正确; b 项, F、Cl、Br、I 的非金属性依次减弱, 金属性依次增强, b 错误; c 项, HF、HCl、HBr、HI 的稳定性依次减弱, 即还原性的依次增强, c 正确; d 项, F₂、Cl₂、Br₂、I₂ 与 H₂ 化合由易变难, d 错误; 故选 ac;

(2) ①氧化时, 在酸性条件下 MnO₂ 与碘离子反应生成二价锰离子、碘单质和水, 离子方程式为 $\text{MnO}_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; ②步骤①为固液分离, 方法为过滤; ②为萃取后分液; ③蒸发掉有机物生成晶态碘; (3) 除 Mg²⁺、Fe²⁺ 用 NaOH, 除 Ca²⁺ 用碳酸钠, 除 SO₄²⁻ 用氯化钡溶液, 但会引入钡离子, 除钡离子也用碳酸钠, 则除硫酸根离子在除钙离子之前, 过滤后再加盐酸除去碳酸根离子和氢氧根离子, 添加顺序为①④②③(或④②①③或④①②③);

$K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) \times c(\text{CO}_3^{2-}) = 2.9 \times 10^{-9}$, 则 $c(\text{CO}_3^{2-}) = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; (4) ① NaHCO₃ 的溶解度小于碳酸钠的, 则饱和碳酸钠溶液中通二氧化碳和氨气时能析出碳酸氢钠; ②“氨碱法”滤液中的主要成分为氯化铵, 加入 CaO [或 Ca(OH)₂] 时可产生氨气; 在滤液中继续通入 NH₃, 并加入 NaCl 粉末能得到更多的氯化铵; ③根据溶液呈电中性,

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HCO}_3^-)$, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, 溶液呈酸性, pH < 7.

46. (2020·山东省潍坊市高三期末)钼酸钠(Na₂MoO₄)是一种重要的化工原料。用废加氢催化剂(含有 MoS₂ 和 Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂ 等)为原料制取钼酸钠, 工艺流程如图所示:



已知: MoO₃、Al₂O₃ 在高温下能跟 Na₂CO₃ 发生反应。

回答下列问题:

(1) Na₂MoO₄ 中 Mo 元素的化合价_____。

(2) 废加氢催化剂焙烧目的是脱除表面油脂、硫等。请根据表中实验数据分析, 废加氢催化剂预处理温度应选择_____℃。





废催化剂在不同温度下的烧残(时间: 2h)

温度 / $^{\circ}\text{C}$	300	350	400	500	600
烧前 /g	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
烧后 /g	48.09	47.48	47.19	46.55	46.52
烧残, %	96.2	95.0	94.4	93.1	93.0

(3)焙烧时生成 MoO_3 的化学方程式为_____，当生成 1mol MoO_3 转移电子数为_____ N_A 。

(4)加碳酸钠碱性焙烧时主要反应的化学方程式为_____。

(5)用 50t 含 MoS_2 为 80% 的废加氢催化剂，经过制取、分离、提纯，得到 $30.9\text{t Na}_2\text{MoO}_4$ ，则 Na_2MoO_4 的产率为_____。

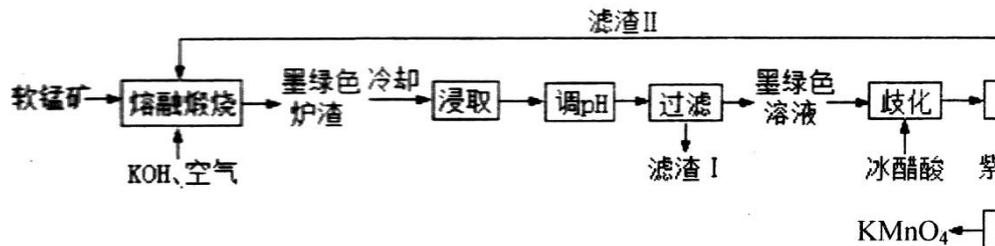
【答案】 (1)+6 (2)500 (3) $2\text{MoS}_2+7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{MoO}_3+4\text{SO}_2$ 14

(4) $\text{MoO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{MoO}_4+\text{CO}_2\uparrow$ (5)60%

【解析】 (1)根据 Na_2MoO_4 中化合价代数和为 0，Mo 元素的化合价为 $+(2\times 4-1\times 2)=+6$ 价；(2)由废加氢催化剂焙烧目的是脱除表面油脂、硫等，结合表中实验数据可知， 500°C 后烧残的百分含量几乎不变，所以废加氢催化剂预处理温度应选择 500°C ；(3)空气中焙烧废加氢催化剂， MoS_2 燃烧反应生成 MoO_3 的化学方程式为 $2\text{MoS}_2+7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{MoO}_3+4\text{SO}_2$ ，反应中 Mo 元素化合价由 +4 价升高到 +6，S 元素化合价由 -2 升高到 +4，则由方程式可知转移电子数为 $2\times(6-4+2\times 6)=28e^-$ ，所以当生成 1mol MoO_3 转移电子数为 $14N_A$ ；(4)加碳酸钠碱性焙烧时主要是将 MoO_3 转化为易溶于水的 Na_2MoO_4 ，反应的化学方程式为 $\text{MoO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{MoO}_4+\text{CO}_2\uparrow$ ；(5)用 50t 含 MoS_2 为 80% 的废加氢催化剂，则含 Mo 的物质的量为 $\frac{50 \cdot 10^6 \cdot 80\%}{96+64}=2.5\times 10^5\text{mol}$ ，根据 Mo 原子守恒， Na_2MoO_4 的产率 = $\frac{30.9 \times 10^6}{2.5 \times 10^5 \times (23 \times 2 + 96 + 16 \times 4)} \times 100\% = 60\%$ 。

47. (2020·山东省青岛市高三期末考试)高锰酸钾消毒片主要成分为 KMnO_4 ，可外用消炎杀菌。用某软锰矿(主要成分是 MnO_2 ，还含有 Al_2O_3 、 SiO_2 等杂质)制备 KMnO_4 的流程图如下：





已知: K_2MnO_4 固体和溶液均为墨绿色, 溶液呈碱性且能发生可逆的歧化反应。

(1)“操作 I”中玻璃棒的作用是_____。“操作 II”时, 当_____时, 停止加热, 自然冷却, 抽滤后即可获得紫黑色 KMnO_4 晶体。

(2)向“浸取液”中通入 CO_2 , 调节其 pH, 经“过滤”得滤渣 I, 滤渣 I 的成分为_____。

(3)“熔融煅烧”时, MnO_2 参与反应的化学方程式为_____。

(4)“歧化”时, 加入冰醋酸的目的是_____ (用必要的离子方程式和文字解释)。

(5)“歧化”时, 下列酸可以用来代替冰醋酸的是_____ (填字母)。

- a. 浓盐酸 b. 亚硫酸 c. 稀硫酸 d. 氢碘酸

(6)制取过程中, 若 pH 调节不合理易生成 Mn^{2+} 。在废水处理领域中常用 H_2S 将 Mn^{2+} 转化为 MnS 除去, 向含 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Mn}^{2+}$ 废水中通入一定量 H_2S 气体, 调节溶液的 $\text{pH}=\text{a}$, 当 HS^- 浓度为 $1.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Mn^{2+} 开始沉淀, 则 $\text{a}=\text{_____}$ 。 [已知: H_2S 的 $\text{K}_{\text{a}1}=1.3\times 10^{-7}$ $\text{K}_{\text{a}2}=5.0\times 10^{-15}$; $\text{K}_{\text{sp}}(\text{MnS})=2.5\times 10^{-14}$]

【答案】 (1)引流 表面出现晶膜 (2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2SiO_3

(3) $2\text{MnO}_2+4\text{KOH}+\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{H}_2\text{O}$

(4) 调节溶液 pH, 使 $3\text{MnO}_4^{2-}+2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^-+\text{MnO}_2\downarrow+4\text{OH}^-$ 平衡向右移动, 促进 KMnO_4 的生成, 提高 KMnO_4 的产率

(5)c (6) 6

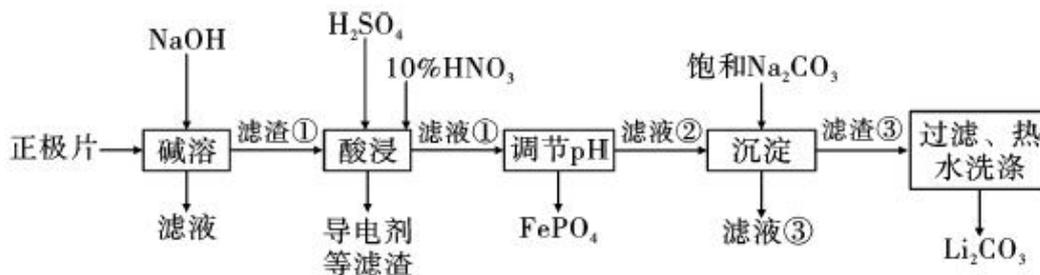
【解析】软锰矿(主要成分为 MnO_2 , 还含有 Al_2O_3 、 SiO_2 等杂质)与 KOH 在空气中熔融煅烧, 主要的反应为: $2\text{MnO}_2+4\text{KOH}+\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{K}_2\text{MnO}_4+2\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 、 SiO_2 得到 KAlO_2 和 K_2SiO_3 , 冷却浸取, 向浸取液中通入 CO_2 调节其 pH, KAlO_2 和 K_2SiO_3 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2SiO_3 , 过滤, 滤渣 I 主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和





H_2SiO_3 , 墨绿色溶液主要含有 K_2MnO_4 , 加入冰醋酸歧化, 促进平衡 $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$ 右移, 过滤, 滤渣 II 为 MnO_2 , 滤液为高锰酸钾溶液, 结晶得到产品。(1)操作 I 为过滤, 玻璃棒起到引流作用, 操作 II 为结晶操作, “结晶”时, 当表面出现晶膜时, 停止加热, 自然冷却, 抽滤后即可获得紫黑色 KMnO_4 晶体; (2)通入 CO_2 调节其 pH, KAlO_2 和 K_2SiO_3 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2SiO_3 , 过滤, 滤渣 I 主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2SiO_3 ; (3)“熔融煅烧”时, MnO_2 参与反应的化学方程式为, 被氧化生成高锰酸钾, 方程式为 $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; (4)“歧化”时, 加入冰醋酸的目的是调节溶液 pH, 使 $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$ 平衡向右移动, 促进 KMnO_4 的生成, 提高 KMnO_4 的产率; (5) KMnO_4 具有强氧化性, 不能用还原性酸, 盐酸、亚硫酸以及氢碘酸均具有还原性, 可以用稀硫酸替代醋酸, 故答案为 c; (6)向含 Mn^{2+} 为 $0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的废水中通入一定量的 H_2S 气体, 调节溶液的 $\text{pH}=\text{a}$, 当 HS^- 浓度为 $1.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Mn^{2+} 开始沉淀, 则 $c(\text{Mn}^{2+})c(\text{S}^{2-})=c(\text{Mn}^{2+})\times \frac{K_{a_2}\times c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}^+)}=K_{\text{sp}}(\text{MnS})$, 即 $0.005\times \frac{5.0\times 10^{-15}\times 1.0\times 10^{-4}}{c(\text{H}^+)}$ $=2.5\times 10^{-15}$, 解得 $c(\text{H}^+)=1.0\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 即 $\text{pH}=6$ 。

48. (2020·陕西省宝鸡中学、西安三中等五校高三联考)2019 年诺贝尔化学奖授予约翰·古迪纳夫、斯坦利·威廷汉和吉野彰, 表彰他们对锂离子电池研究的贡献。磷酸亚铁锂(LiFePO_4)电池是新能源汽车的动力电池之一。采用湿法冶金工艺回收废旧磷酸亚铁锂电池正极片(除 LiFePO_4 外, 还含有 Al 箔、少量不溶于酸碱的导电剂)中的资源, 部分流程如图:



已知: $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3)=1.6\times 10^{-3}$ 。部分物质的溶解度(S)如下表所示:

T/°C	S(Li_2CO_3)/g	S(Li_2SO_4)/g	S(Li_3PO_4)/g
------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------





20	1.33	34.2	0.039
80	0.85	30.5	—
100	0.72	—	

- (1)从“正极”可以回收的金属有_____。
- (2)写出碱溶时 Al 箔溶解的离子方程式_____。
- (3)磷酸亚铁锂电池在工作时, 正极发生 LiFePO_4 和 FePO_4 的转化, 该电池充电时正极的电极反应式为_____。
- (4)酸浸时产生标准状况下 3.36LNO 时, 溶解 LiFePO_4 ___ mol(其他杂质不与 HNO_3 反应), 若用 H_2O_2 代替 HNO_3 , 发生反应的离子方程式为_____。
- (5)流程中用“热水洗涤”的原因是_____。
- (6)若滤液②中 $c(\text{Li}^+)=4\text{mol/L}$, 加入等体积的 Na_2CO_3 后, Li^+ 的沉降率达到 90%, 计算滤液③中 $c(\text{CO}_3^{2-})=$ _____ mol/L。
- (7)“沉淀”时___(填“能”或“不能”)用 Na_2SO_4 溶液代替饱和 Na_2CO_3 溶液, 原因是_____。

【答案】(1) Li、Fe、Al (2) $2\text{Al}+2\text{OH}^-+2\text{H}_2\text{O}=2\text{AlO}_2^-+3\text{H}_2\uparrow$

(3) $\text{LiFePO}_4-\text{e}^-=\text{FePO}_4+\text{Li}^+$ (4) 0.45

$\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{Fe}^{2+}=2\text{Fe}^{3+}+2\text{H}_2\text{O}$ 或

$\text{H}_2\text{O}_2+8\text{H}^++2\text{LiFePO}_4=2\text{Fe}^{3+}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_3\text{PO}_4+2\text{Li}^+$

(5) Li_2CO_3 的溶解度随温度升高而减小, 热水洗涤可减少 Li_2CO_3 的溶解

(6)0.04

(7)不能 (8) Li_2SO_4 为易溶物

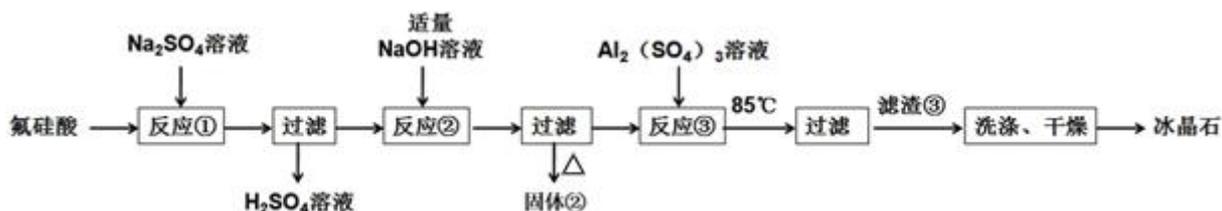
【解析】正极片经碱溶可得到 NaAlO_2 滤液, 含有磷酸亚铁锂的滤渣加入硫酸、硝酸, 可除去不溶于酸碱的导电剂, 得到含有 P、Fe、Li 的滤液, 加入碱液调节 pH 值, 生成的沉淀为 FePO_4 , 滤液加入碳酸钠, 可生成碳酸锂沉淀。(1)根据分析流程, 碱溶可得到 NaAlO_2 滤液, 调节 pH 值, 生成的沉淀为 FePO_4 , 加入碳酸钠, 可生成 Li_2CO_3 沉淀, 因此从“正极”可以回收的金属有 Li、Fe、Al; (2)碱溶时 Al 箔与氢氧化钠反应, 溶解的离子方程式





$2\text{Al}+2\text{OH}^-+2\text{H}_2\text{O}=2\text{AlO}_2^-+3\text{H}_2\uparrow$; (3)磷酸亚铁锂电池在工作时, 正极发生还原反应, 电极反应式为: $\text{FePO}_4+\text{e}^-+\text{Li}^+=\text{LiFePO}_4$ 该电池充电时正极变为阳极, 失电子发生氧化反应, 将放电时正极反应倒写即为阳极电极反应式为 $\text{LiFePO}_4=\text{FePO}_4+\text{Li}^++\text{e}^-$, 可得 $\text{LiFePO}_4-\text{e}^-=\text{FePO}_4+\text{Li}^+$; (4)酸浸时 HNO_3 转化为 NO , 产生标准状况下 3.36LNO 的物质的量为 $\frac{3.36\text{L}}{22.4\text{L/mol}}=0.15\text{mol}$, 产生 1molNO , 转移 3mol 电子, 则生成 0.15molNO 转移 0.45mol 电子, LiFePO_4 与硝酸反应转化为 FePO_4 , Fe 的化合价由 $+2$ 价变为 $+3$ 价, 溶解 1mol LiFePO_4 转移 1mol 电子, 则转移 0.45mol 电子, 溶解 $\text{LiFePO}_4 0.45\text{mol}$; 若用 H_2O_2 代替 HNO_3 , H_2O_2 与 LiFePO_4 发生氧化还原反应, 反应的离子方程式为 $\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{Fe}^{2+}=2\text{Fe}^{3+}+2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{O}_2+8\text{H}^++2\text{LiFePO}_4=2\text{Fe}^{3+}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_3\text{PO}_4+2\text{Li}^+$; (5)根据表格数据可得, Li_2CO_3 的溶解度随温度升高而减小, 热水洗涤可减少 Li_2CO_3 的溶解; (6)若滤液②中 $c(\text{Li}^+)=4\text{mol/L}$, 加入等体积的 Na_2CO_3 后, Li^+ 的沉降率到 90% , 混合后溶液中含有的 $c(\text{Li}^+)=4\text{mol/L}\times(1-90\%)\times\frac{1}{2}=0.2\text{mol/L}$, 已知: $K_{sp}(\text{Li}_2\text{CO}_3)=c^2$ $(\text{Li}^+)\cdot c(\text{CO}_3^{2-})=1.6\times 10^{-3}$, 则滤液③中 $c(\text{CO}_3^{2-})=\frac{K_{sp}(\text{Li}_2\text{CO}_3)}{c(\text{Li}^+)^2}=\frac{1.6\times 10^{-3}}{(0.2)^2}=0.04$ mol/L ; (7)“沉淀”时不能用 Na_2SO_4 溶液代替饱和 Na_2CO_3 溶液, 原因是 Li_2SO_4 为易溶物, 最终得不到 Li_2CO_3 沉淀。

49. (2020·浙江省宁波市效实中学高三模拟考试)用氟硅酸(H_2SiF_6)制备冰晶石(Na_3AlF_6)的工艺流程如图所示:



已知: 冰晶石(Na_3AlF_6)微溶于水。

(1)工业上采用电解氧化铝-冰晶石熔融体的方法冶炼金属铝, 加入冰晶石的作用是_____。





(2)已知氟硅酸(H_2SiF_6)酸性强于硫酸, 写出反应①的化学方程式

_____。

(3)反应②为脱硅工艺, 固体②是_____。

(4)向 NaF 溶液中加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液发生反应③的离子方程式为_____; NaF 溶液呈碱性, 在加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液前, 需先用硫酸将 NaF 溶液的 pH 下调至 5 左右, 否则可能产生副产物_____。

(5)干燥前, 检验冰晶石是否洗涤干净的实验方法是

_____。

(6)从母液中可循环利用的物质是_____。

【答案】(1)降低氧化铝的熔融温度 (2) $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$
(3) SiO_2

(4) $6\text{F}^- + \text{Al}^{3+} + 3\text{Na}^+ = \text{Na}_3\text{AlF}_6 \downarrow$ $\text{Al}(\text{OH})_3$

(5) 取最后一次滤液置于小试管中, 向其中加入 BaCl_2 溶液, 若无沉淀, 则已洗涤干净, 否则没有洗涤干净 (6) Na_2SO_4

【解析】(1)工业上采用电解氧化铝-冰晶石熔融体的方法冶炼金属铝, 加入冰晶石的作用是降低氧化铝的熔融温度, 节省能源; (2)氟硅酸(H_2SiF_6)酸性强于硫酸, 反应①的原理是强酸制弱酸, 反应①的化学方程式为

$\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$; (3)反应②为脱硅工艺, 其发生反应的方程式为 $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NaOH} = \text{SiO}_2 + 6\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$, 由此可得固体②的成分为 SiO_2 ; (4)向 NaF 溶液中加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液发生反应③, 从图中可以看出, F^- 、 Al^{3+} 、 Na^+ 反应生成 Na_3AlF_6 , 且其为难溶物, 反应③的离子方程式为

$6\text{F}^- + \text{Al}^{3+} + 3\text{Na}^+ = \text{Na}_3\text{AlF}_6 \downarrow$; NaF 溶液呈碱性, 在加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液前, 需先用硫酸将 NaF 溶液的 pH 下调至 5 左右, 否则 Al^{3+} 会发生水解, 可能产生的副产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$; (5)干燥前, 若冰晶石未洗涤干净, 则其表现会附着溶液中的离子, 应检验洗涤液中是否含有 SO_4^{2-} ; (6)从母液为 Na_2SO_4 溶液, 而反应中②也需要加入 Na_2SO_4 , 所以其可循环利用。

50. (2020·山西省高三适应性调研考试)2019 年诺贝尔化学奖颁给了日本吉野彰等三人, 以表彰他们对锂离子电池研发的卓越贡献。

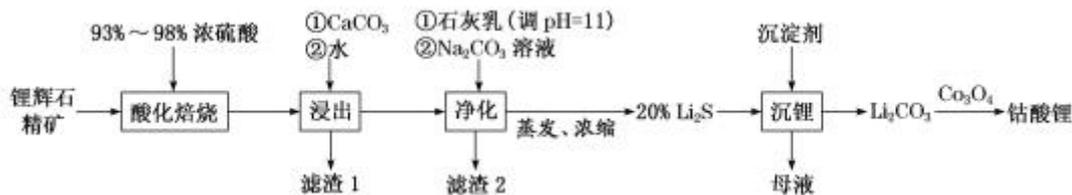




(1)自然界中主要的锂矿物为锂辉石、锂云母、透锂长石和磷锂铝石等。为鉴定某矿石中是否含有锂元素,可以采用焰色反应来进行鉴定,当观察到火焰呈_____ ,可以认为存在锂元素。

- A. 紫红色 B. 紫色 C. 黄色

(2)工业中利用锂辉石(主要成分为 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, 还含有 FeO 、 CaO 、 MgO 等)制备钴酸锂(LiCoO_2)的流程如下:



已知: 部分金属氢氧化物的 pK_{sp} ($\text{pK}_{\text{sp}} = -\lg K_{\text{sp}}$) 的柱状图如图 1。

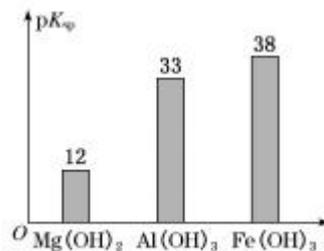


图 1

回答下列问题:

- ①锂辉石的主要成分为 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, 其氧化物的形式为_____。
- ②为提高“酸化焙烧”效率, 常采取的措施是_____。
- ③向“浸出液”中加入 CaCO_3 , 其目的是除去“酸化焙烧”中过量的硫酸, 控制 pH 使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 完全沉淀, 则 pH 至少为_____。(已知: 完全沉淀后离子浓度低于 1×10^{-5} mol/L)
- ④“滤渣 2”的主要化学成分为_____。
- ⑤“沉锂”过程中加入的沉淀剂为饱和的 _____(化学式)溶液; 该过程所获得的“母液”中仍含有大量的 Li^+ , 可将其加入到“_____”步骤中。
- ⑥ Li_2CO_3 与 Co_3O_4 在敞口容器中高温下焙烧生成钴酸锂的化学方程式为_____。





(3)利用锂离子能在石墨烯表面和电极之间快速大量穿梭运动的特性,开发出石墨烯电池,电池反应式为 $\text{LiCoO}_2 + \text{C}_6 \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}} \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 其工作原理如图 2。下列关于该电池的说法正确的是_____ (填字母)。

- A. 过程 1 为放电过程
- B. 该电池若用隔膜可选用质子交换膜
- C. 石墨烯电池的优点是提高电池的储锂容量进而提高能量密度
- D. 充电时, LiCoO_2 极发生的电极反应为 $\text{LiCoO}_2 - x\text{e}^- = x\text{Li}^+ + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$
- E. 对废旧的该电池进行“放电处理”让 Li^+ 嵌入石墨烯中而有利于回收

【答案】(1) a (2) ① $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$

②将矿石细磨(搅拌、升高温度或其他合理答案) ③ 4.7

④ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 ⑤ Na_2CO_3 (或其他合理答案) 净化

⑥ $6\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 12\text{LiCoO}_2 + 6\text{CO}_2$ (3) CD

【解析】(1)焰色反应常用来检测金属元素,高中要求学生记住钠元素的焰色为黄色,钾元素的焰色为紫色,利用排除法可以选择出锂元素的焰色为紫红色。故答案为 a; (2)①硅酸盐改写成氧化物形式的方法如下: A. 氧化物的书写顺序: 活泼金属氧化物→较活泼金属氧化物→二氧化硅→水,不同氧化物间以“·”隔开。 B. 各元素的化合价保持不变,且满足化合价代数和为零,各元素原子个数比符合原来的组成。 C. 当计量数配置出现分数时应化为整数。锂辉石的主要成分为 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, 根据方法,其氧化物的形式为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 。②流程题目中为提高原料酸浸效率,一般采用的方法有: 减小原料粒径(或粉碎)、适当增加酸溶液浓度、适当升高温度、搅拌、多次浸取等。本题中为“酸化焙烧”,硫酸的浓度已经最大,因此合理的措施为将矿石细磨、搅拌、升高温度等。③根据柱状图分析可知, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 大于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的,那么使 Al^{3+} 完全沉淀 pH 大于 Fe^{3+} 的, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 $K_{sp} = 1 \times 10^{-33}$,

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{k_{sp}}{c(\text{Al}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1 \times 10^{-33}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-9.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

pH=4.7, 即 pH 至少为 4.7。④“净化”步骤是尽最大可能除去杂质离子,如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等,结合加入物质 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 ,可以推出“滤渣 2”的主要成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 。⑤根据“沉锂”后形成 Li_2CO_3 固体,以及大量生产的价格问





题, 该过程中加入的沉淀剂最佳答案为 Na_2CO_3 溶液; 该过程所获得的“母液”中仍含有大量的 Li^+ , 需要从中 2 次提取, 应回到“净化”步骤中循环利用。

⑥ Li_2CO_3 与 Co_3O_4 在敞口容器中反应生成 LiCoO_2 时 Co 元素的化合价升高, 因此推断空气中 O_2 参与反应氧化 Co 元素, 化学方程式为

$6\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 12\text{LiCoO}_2 + 6\text{CO}_2$ 。(3)A 项, 电池反应式为

$\text{LiCoO}_2 + \text{C}_6 \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}} \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, 由此可知, 放电时, 负极电极反应式为

$\text{Li}_x\text{C}_6 - xe^- = x\text{Li}^+ + \text{C}_6$, 正极电极反应式为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- = \text{LiCoO}_2$ 。石墨电极为放电时的负极, 充电时的阴极, 过程 1 为 Li^+ 向石墨电极移动, 因此为充电过程, A 错误; B 项, 该电池是利用锂离子能在石墨烯表面和电极之间快速大量穿梭运动的特性而制作, 因此隔膜不能选择质子交换膜, B 错误; C 项, 石墨烯电池利用的是 Li 元素的得失电子, 因此其优点是在提高电池的储锂容量的基础上提高了能量密度, C 正确; D 项, 充电时, LiCoO_2 极为阳极, 将放电时的正极电极反应式逆写即可得, 即 LiCoO_2 极发生的电极反应为 $\text{LiCoO}_2 - xe^- = x\text{Li}^+$

+ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, D 正确; 对废旧的该电池进行“放电处理”让 Li^+ 嵌入 LiCoO_2 中才有利于回收, E 错误。故选 CD。

