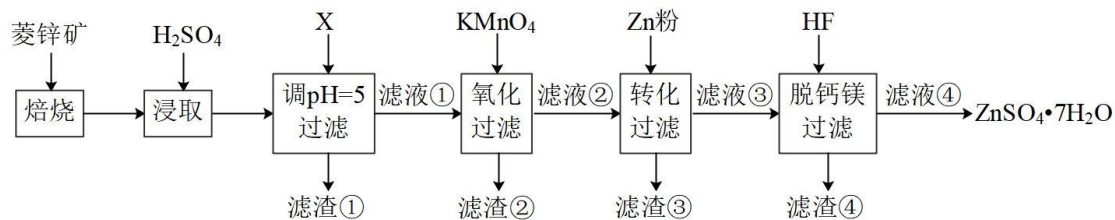


专题 11 化学工艺流程

【2022 年】

1. (2022·全国甲卷) 硫酸锌(ZnSO_4)是制备各种含锌材料的原料, 在防腐、电镀、医学上有诸多应用。硫酸锌可由菱锌矿制备。菱锌矿的主要成分为 ZnCO_3 , 杂质为 SiO_2 以及 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Cu 等的化合物。其制备流程如下:



本题中所涉及离子的氯氧化物溶度积常数如下表:

离子	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}
K_{sp}	4.0×10^{-38}	6.7×10^{-17}	2.2×10^{-20}	8.0×10^{-16}	1.8×10^{-11}

回答下列问题:

- (1) 菱锌矿焙烧生成氧化锌的化学方程式为_____。
- (2) 为了提高锌的浸取效果, 可采取的措施有_____、_____。
- (3) 加入物质 X 调溶液 $\text{pH}=5$, 最适宜使用的 X 是_____ (填标号)。

A. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ C. NaOH

滤渣①的主要成分是_____、_____、_____。

- (4) 向 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 的滤液①中分批加入适量 KMnO_4 溶液充分反应后过滤, 滤渣②中有 MnO_2 , 该步反应的离子方程式为_____。
- (5) 滤液②中加入锌粉的目的是_____。
- (6) 滤渣④与浓 H_2SO_4 反应可以释放 HF 并循环利用, 同时得到的副产物是_____、_____。

【答案】(1) $\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{ZnO} + \text{CO}_2 \uparrow$

(2) 将焙烧后的产物碾碎, 增大接触面积 增大硫酸的浓度等

(3) B $\text{Fe}(\text{OH})_3$ CaSO_4 SiO_2

(4) $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + 5\text{H}^+$

(5) 置换 Cu^{2+} 为 Cu 从而除去

(6) CaSO_4 MgSO_4

【解析】由题干信息，菱锌矿的主要成分为 ZnCO_3 ，杂质为 SiO_2 以及 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Cu 等的化合物，结合流程图分析，菱锌矿焙烧，主要发生反应 $\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{ZnO} + \text{CO}_2 \uparrow$ ，再加入 H_2SO_4 酸浸，得到含 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的溶液，加入物质 X 调节 $\text{pH}=5$ ，结合表格数据，过滤得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 、 SiO_2 的滤渣①，滤液①中主要含有 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} ，再向滤液①中加入 KMnO_4 溶液氧化 Fe^{2+} ，过滤得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 的滤渣②，滤液②中加入锌粉，发生反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ ，过滤后得到滤渣③为 Cu ，再向滤液③中加入 HF 脱钙镁，过滤得到滤渣④为 CaF_2 、 MgF_2 ，滤液④为 ZnSO_4 溶液，经一系列处理得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，据此分析解答。

(1) 由分析，焙烧时，生成 ZnO 的反应为： $\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{ZnO} + \text{CO}_2 \uparrow$ ；

(2) 可采用将焙烧后的产物碾碎，增大接触面积、增大硫酸的浓度等方式提高锌的浸取率；

(3) A. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易分解产生 NH_3 污染空气，且经济成本较高，故 A 不适宜；B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不会引入新的杂质，且成本较低，故 B 适宜；C. NaOH 会引入杂质 Na^+ ，且成本较高，C 不适宜；故答案选 B；

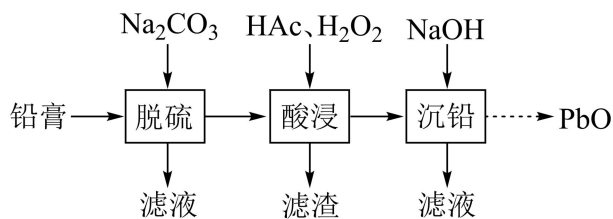
当沉淀完全时(离子浓度小于 10^{-5}mol/L)，结合表格 K_{sp} 计算各离子完全沉淀时 $\text{pH} < 5$ 的只有 Fe^{3+} ，故滤渣①中有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，又 CaSO_4 是微溶物， SiO_2 不溶于酸，故滤渣①的主要成分是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 、 SiO_2 ；

(4) 向 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 滤液①中加入 KMnO_4 溶液，可氧化 Fe^{2+} ，得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 的滤渣②，反应的离子方程式为 $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + 5\text{H}^+$ ；

(5) 滤液②中加入锌粉，发生反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ ，故加入锌粉的目的为置换 Cu^{2+} 为 Cu 从而除去；

(6) 由分析，滤渣④为 CaF_2 、 MgF_2 ，与浓硫酸反应可得到 HF ，同时得到的副产物为 CaSO_4 、 MgSO_4 。

2. (2022·全国乙卷) 废旧铅蓄电池的铅膏中主要含有 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 和 Pb 。还有少量 Ba 、 Fe 、 Al 的盐或氧化物等。为了保护环境、充分利用铅资源，通过下图流程实现铅的回收。



一些难溶电解质的溶度积常数如下表：

难溶电解质	PbSO_4	PbCO_3	BaSO_4	BaCO_3
K_{sp}	2.5×10^{-8}	7.4×10^{-14}	1.1×10^{-10}	2.6×10^{-9}

一定条件下，一些金属氢氧化物沉淀时的 pH 如下表：

金属氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
开始沉淀的 pH	2.3	6.8	3.5	7.2
完全沉淀的 pH	3.2	8.3	4.6	9.1

回答下列问题：

- (1) 在“脱硫”中 PbSO_4 转化反应的离子方程式为_____，用沉淀溶解平衡原理解释选择 Na_2CO_3 的原因_____。
- (2) 在“脱硫”中，加入 Na_2CO_3 不能使铅膏中 BaSO_4 完全转化，原因是_____。
- (3) 在“酸浸”中，除加入醋酸(HAc)，还要加入 H_2O_2 。
 - (i) 能被 H_2O_2 氧化的离子是_____；
 - (ii) H_2O_2 促进了金属 Pb 在醋酸中转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ ，其化学方程式为_____；
 - (iii) H_2O_2 也能使 PbO_2 转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ ， H_2O_2 的作用是_____。
- (4) “酸浸”后溶液的 pH 约为 4.9，滤渣的主要成分是_____。
- (5) “沉铅”的滤液中，金属离子有_____。

【答案】 (1) $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 反应 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 3.4 \times 10^5 > 10^5$ ， PbSO_4 可以比较彻底的转化为 PbCO_3

(2) 反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 0.04 \ll 10^5$ ，反应正向进行的程度有限

(3) $\text{Fe}^{2+} + \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HAc} = \text{Pb}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 作还原剂

(4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$

(5) Ba^{2+} 、 Na^+

【解析】铅膏中主要含有 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 和 Pb ，还有少量 Ba 、 Fe 、 Al 的盐或氧化物等，向铅膏中加入碳酸钠溶液进行脱硫，硫酸铅转化为碳酸铅，过滤，向所得固体中加入醋酸、过氧化氢进行酸浸，过氧化氢可将溶液中的亚铁离子氧化为铁离子，酸浸后溶液的 pH 约为 4.9，依据金属氢氧化物沉淀时的 pH 可知，滤渣主要成分为氢氧化铝、氢氧化铁，过滤后，向滤液中加入氢氧化钠溶液进行沉铅，得到氢氧化铅沉淀，滤液中的金属阳离子主要为钠离子和钡离子，氢氧化铅再进行处理得到 PbO 。

(1)“脱硫”中，碳酸钠溶液与硫酸铅反应生成碳酸铅和硫酸钠，反应的离子方程式为：

$\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ，由一些难溶电解质的溶度积常数的数据可知，

$K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = 7.4 \times 10^{-14}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 2.5 \times 10^{-8}$ ，反应 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平

衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)} = \frac{2.5 \times 10^{-8}}{7.4 \times 10^{-14}} \approx 3.4 \times 10^5 > 10^5$ ，说明可以转化的比较彻

底，且转化后生成的碳酸铅可由酸浸进入溶液中，减少铅的损失。

(2)反应 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数

$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{2.6 \times 10^{-9}} \approx 0.04 < 10^5$ ，说明该反应正向进行的程度有限，

因此加入碳酸钠不能使铅膏中的 BaSO_4 完全转化。

(3) (i) 过氧化氢有氧化性，亚铁离子有还原性，会被过氧化氢氧化为铁离子。

(ii) 过氧化氢促进金属 Pb 在醋酸溶液中转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ ，过氧化氢与 Pb 、 HAc 发生氧化还原反应生成 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 H_2O ，依据得失电子守恒和原子守恒可知，反应的化学方程式为：

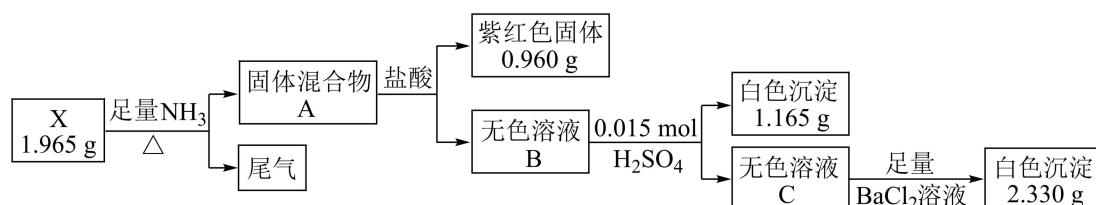
$\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HAc} = \text{Pb}(\text{Ac})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(iii) 过氧化氢也能使 PbO_2 转化为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ ，铅元素化合价由 +4 价降低到了 +2 价， PbO_2 是氧化剂，则过氧化氢是还原剂。

(4)酸浸后溶液的 pH 约为 4.9，依据金属氢氧化物沉淀时的 pH 可知，滤渣主要成分为氢氧化铝、氢氧化铁。

(5)依据分析可知，加入碳酸钠不能使铅膏中的 BaSO_4 完全转化，铁离子、铝离子转化为了氢氧化铁、氢氧化铝沉淀，铅转化为了氢氧化铅、最终变为了氧化铅，因此沉铅的滤液中，金属离子有 Ba^{2+} 和加入碳酸钠、氢氧化钠时引入的 Na^+ 。

3. (2022·浙江卷) 化合物 X 由三种元素组成，某实验小组按如下流程进行相关实验：



化合物 X 在空气中加热到 800°C ，不发生反应。

请回答：

(1)组成 X 的三种元素为_____；X 的化学式为_____。

(2)溶液 C 的溶质组成为_____ (用化学式表示)。

(3)①写出由 X 到 A 的化学方程式_____。

②X 难溶于水，但可溶于氨水中，写出该反应的离子方程式_____。

(4)设计实验，检验尾气中相对活泼的 2 种气体_____。

【答案】(1) Ba、Cu、O BaCu_3O_4

(2) HCl 、 H_2SO_4

(3) $2\text{NH}_3 + \text{BaCu}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{BaCu}_3\text{O}_4 + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{Ba}^{2+} + 8\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$

(4)将湿润的红色石蕊试纸置尾气出口，若变蓝，说明尾气中有 NH_3 。将尾气通入冷的集气瓶中，若有液珠，说明有 H_2O

【解析】化合物 X 由三种元素组成，在加热条件下和足量氨气反应生成固体混合物 A，A 和盐酸反应生成 0.960g 紫红色固体应该是 Cu，无色溶液 B 中加入 0.015mol 稀硫酸生成白色沉淀 1.165g 应该是 BaSO_4 ，无色溶液 C 中加入足量 BaCl_2 溶液生成白色沉淀 2.330g 是 BaSO_4 ，据此解答。

(1)根据以上分析可知 Cu 的物质的量是 $0.96\text{g} \div 64\text{g/mol} = 0.015\text{mol}$ ，第一次生成硫酸钡的物质的量是 $1.165\text{g} \div 233\text{g/mol} = 0.005\text{mol}$ ，第二次生成硫酸钡的物质的量是 $2.33\text{g} \div 233\text{g/mol} = 0.01\text{mol}$ ，因此 1.965gX 中一定含有 0.96gCu，Ba 的质量是 $0.005\text{mol} \times 137\text{g/mol} = 0.685\text{g}$ ，二者质量之和是 $1.645\text{g} < 1.965\text{g}$ ，相差 0.32g，根据原子守恒可知应该是氧元素，物质的量是 $0.32\text{g} \div 16\text{g/mol}$

$=0.02\text{mol}$ ，则 Ba、Cu、O 三种原子的个数之比是 1: 3: 4，所以组成 X 的三种元素为 Ba、Cu、O，X 的化学式为 BaCu_3O_4 。

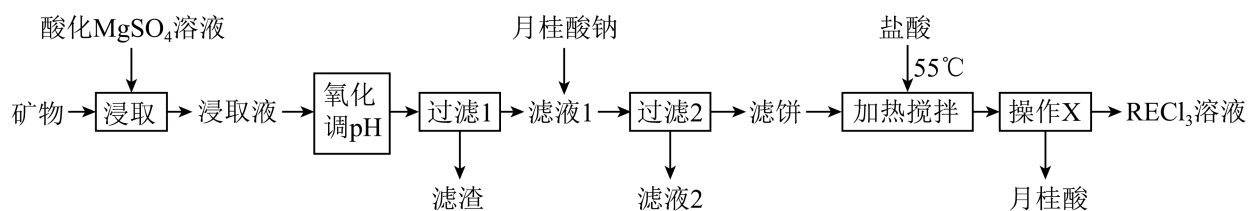
(2)根据氯原子原子守恒以及溶液 C 仍然能与氯化钡反应生成硫酸钡可知溶液 C 的溶质组成为 HCl 、 H_2SO_4 。

(3)①反应中 Cu 元素化合价降低，得到电子，则氨气中氮元素化合价升高，被氧化生成氮气，根据原子守恒可知由 X 到 A 的化学方程式为 $2\text{NH}_3 + \text{BaCu}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

②X 难溶于水，但可溶于氨水中，说明有 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 生成，所以该反应的离子方程式为 $\text{BaCu}_3\text{O}_4 + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{Ba}^{2+} + 8\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

(4)反应中氨气可能过量，高温下水是气态，氮气性质稳定，所以需要检验的是氨气和水蒸气，实验方案为：将湿润的红色石蕊试纸置尾气出口，若变蓝，说明尾气中有 NH_3 。将尾气通入冷的集气瓶中，若有液珠，说明有 H_2O 。

4. (2022·广东卷) 稀土(RE)包括镧、钕等元素，是高科技发展的关键支撑。我国南方特有的稀土矿可用离子交换法处理，一种从该类矿(含铁、铝等元素)中提取稀土的工艺如下：



已知：月桂酸($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$)熔点为 44°C ；月桂酸和 $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3\text{RE}$ 均难溶于水。该工艺条件下，稀土离子保持 +3 价不变； $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Mg}$ 的 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-8}$ ， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 开始溶解时的 pH 为 8.8；有关金属离子沉淀的相关 pH 见下表。

离子	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	RE^{3+}
开始沉淀时的 pH	8.8	1.5	3.6	6.2~7.4
沉淀完全时的 pH	/	3.2	4.7	/

(1)“氧化调 pH”中，化合价有变化的金属离子是_____。(2)“过滤 1”前，用 NaOH 溶液调 pH 至_____的范围内，该过程中 Al^{3+} 发生反应的离子方程式为_____。

(3)“过滤 2”后,滤饼中检测不到 Mg 元素,滤液 2 中 Mg^{2+} 浓度为 $2.7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为尽可能多地提取 RE^{3+} ,可提高月桂酸钠的加入量,但应确保“过滤 2”前的溶液中 $c(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-)$ 低于_____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (保留两位有效数字)。

(4)①“加热搅拌”有利于加快 RE^{3+} 溶出、提高产率,其原因是_____。

②“操作 X”的过程为:先_____,再固液分离。

(5)该工艺中,可再生循环利用的物质有_____(写化学式)。

(6)稀土元素钇(Y)可用于制备高活性的合金类催化剂 Pt_3Y 。

①还原 YCl_3 和 PtCl_4 熔融盐制备 Pt_3Y 时,生成 $1\text{mol Pt}_3\text{Y}$ 转移_____ mol 电子。

② $\text{Pt}_3\text{Y/C}$ 用作氢氧燃料电池电极材料时,能在碱性溶液中高效催化 O_2 的还原,发生的电极反应为_____。

【答案】(1) Fe^{2+}

(2) $4.7 \leq \text{pH} < 6.2$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$

(3) 4.0×10^{-4}

(4) 加热搅拌可加快反应速率 冷却结晶

(5) MgSO_4

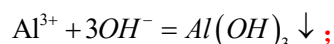
(6) 15 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$

【解析】由流程可知,该类矿(含铁、铝等元素)加入酸化 MgSO_4 溶液浸取,得到浸取液中含有 RE^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 等离子,经氧化调 pH 使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 形成沉淀,经过滤除去,滤液 1 中含有 RE^{3+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子,加入月桂酸钠,使 RE^{3+} 形成 $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3\text{RE}$ 沉淀,滤液 2 主要含有 MgSO_4 溶液,可循环利用,滤饼加盐酸,经加热搅拌溶解后,再冷却结晶,析出月桂酸,再固液分离得到 RECl_3 溶液。

(1)由分析可知,“氧化调 pH”目的是除去含铁、铝等元素的离子,需要将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,以便后续除杂,所以化合价有变化的金属离子是 Fe^{2+} ,故答案为: Fe^{2+} ;

(2)由表中数据可知, Al^{3+} 沉淀完全的 pH 为 4.7,而 RE^{3+} 开始沉淀的 pH 为 6.2~7.4,所以为保证 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 沉淀完全,且 RE^{3+} 不沉淀,要用 NaOH 溶液调 pH 至 $4.7 \leq \text{pH} < 6.2$ 的范围内,该过程

中 Al^{3+} 发生反应的离子方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ ，故答案为： $4.7 \leq \text{pH} < 6.2$ ；



(3)滤液 2 中 Mg^{2+} 浓度为 $2.7\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即 0.1125mol/L ，根据

$K_{\text{sp}}[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Mg}] = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-)$ ，若要加入月桂酸钠后只生成 $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3\text{RE}$ ，而

不产生 $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Mg}$ ，则 $c(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-) < \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Mg}]}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-8}}{0.1125}} = 4 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故

答案为： 4×10^{-4} ；

(4)①“加热搅拌”有利于加快 RE^{3+} 溶出、提高产率，其原因是加热搅拌可加快反应速率，故答案为：加热搅拌可加快反应速率；

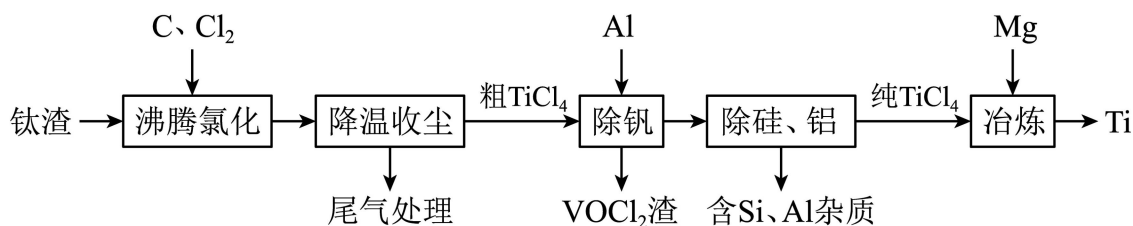
②“操作 X”的结果是分离出月桂酸，由信息可知，月桂酸 $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH})$ 熔点为 44°C ，故“操作 X”的过程为：先冷却结晶，再固液分离，故答案为：冷却结晶；

(5)由分析可知，该工艺中，可再生循环利用的物质有 MgSO_4 ，故答案为： MgSO_4 ；

(6)① YCl_3 中 Y 为 +3 价， PtCl_4 中 Pt 为 +4 价，而 Pt_3Y 中金属均为 0 价，所以还原 YCl_3 和 PtCl_4 熔融盐制备 Pt_3Y 时，生成 $1\text{mol Pt}_3\text{Y}$ 转移 15mol 电子，故答案为：15；

②碱性溶液中，氢氧燃料电池正极发生还原反应，发生的电极反应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ ，故答案为： $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ 。

5. (2022·湖南卷) 钛(Ti)及其合金是理想的高强度、低密度结构材料。以钛渣(主要成分为 TiO_2 ，含少量 V、Si 和 Al 的氧化物杂质)为原料，制备金属钛的工艺流程如下：

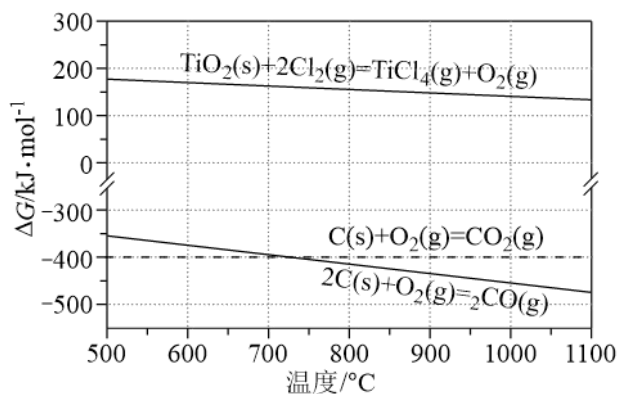


已知“降温收尘”后，粗 TiCl_4 中含有的几种物质的沸点：

物质	TiCl_4	VOCl_3	SiCl_4	AlCl_3
沸点/ $^\circ\text{C}$	136	127	57	180

回答下列问题：

(1)已知 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ， ΔG 的值只决定于反应体系的始态和终态，忽略 ΔH 、 ΔS 随温度的变化。若 $\Delta G < 0$ ，则该反应可以自发进行。根据下图判断：600℃时，下列反应不能自发进行的是_____。



- A. $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
 B. $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$
 C. $TiO_2(s) + 2Cl_2(g) = TiCl_4(g) + O_2(g)$
 D. $TiO_2(s) + C(s) + 2Cl_2(g) = TiCl_4(g) + CO_2(g)$

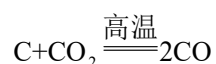
(2) TiO_2 与C、 Cl_2 ，在600℃的沸腾炉中充分反应后，混合气体中各组分的分压如下表：

物质	$TiCl_4$	CO	CO_2	Cl_2
分压 MPa	4.59×10^{-2}	1.84×10^{-2}	3.70×10^{-2}	5.98×10^{-9}

- ①该温度下， TiO_2 与C、 Cl_2 反应的总化学方程式为_____；
 ②随着温度升高，尾气中CO的含量升高，原因是_____。
 (3)“除钒”过程中的化学方程式为_____；“除硅、铝”过程中，分离 $TiCl_4$ 中含Si、Al杂质的方法是_____。
 (4)“除钒”和“除硅、铝”的顺序_____ (填“能”或“不能”)交换，理由是_____。
 (5)下列金属冶炼方法与本工艺流程中加入Mg冶炼Ti的方法相似的是_____。
 A. 高炉炼铁 B. 电解熔融氯化钠制钠
 C. 铝热反应制锰 D. 氧化汞分解制汞

【答案】(1)C

(2) $5\text{TiO}_2 + 6\text{C} + 10\text{Cl}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 5\text{TiCl}_4 + 2\text{CO} + 4\text{CO}_2$ 随着温度升高, CO_2 与 C 发生反应



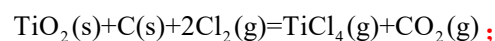
(3) $3\text{VOCl}_3 + \text{Al} = 3\text{VOCl}_2 + \text{AlCl}_3$ 蒸馏

(4)不能 若先“除硅、铝”再“除钒”, “除钒”时需要加入 Al, 又引入 Al 杂质;

(5)AC

【解析】钛渣中加入 C、 Cl_2 进行沸腾氯化, 转化为相应的氯化物, 降温收尘后得到粗 TiCl_4 , 加入单质 Al 除钒, 再除硅、铝得到纯 TiCl_4 , 加入 Mg 还原得到 Ti。

(1)记① $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, ② $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$, ③ $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, ④



A. 由图可知, 600°C 时 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta G < 0$, 反应自发进行, 故 A 不符合题意;

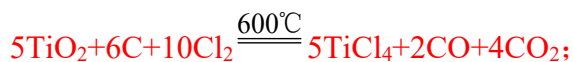
B. 由图可知, 600°C 时 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta G < 0$, 反应自发进行, 故 B 不符合题意;

C. 由图可知, 600°C 时 $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta G > 0$, 反应不能自发进行, 故 C 符合题意;

D. 根据盖斯定律, $\text{TiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 可由①+③得到, 则 600°C 时其 $\Delta G < 0$, 反应自发进行, 故 D 不符合题意;

故选 C;

(2)①根据表中数据可知, 该温度下 C 主要生成 CO 和 CO_2 , 根据相同条件下气体的压强之比是物质的量之比可知 TiCl_4 、CO 和 CO_2 的物质的量之比约是 5: 2: 4, 所以 TiO_2 与 C、 Cl_2 反应的总化学方程式为 $5\text{TiO}_2 + 6\text{C} + 10\text{Cl}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 5\text{TiCl}_4 + 2\text{CO} + 4\text{CO}_2$, 故答案为:



②随着温度升高, CO_2 与 C 发生反应 $\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CO}$, 导致 CO 含量升高, 故答案为: 随着温

度升高, CO_2 与 C 发生反应 $\text{C} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CO}$;

(3)“降温收尘”后钒元素主要以 VOCl_3 形式存在, 加入 Al 得到 VOCl_2 渣, 根据得失电子守恒和元素守恒配平方程式为 $3\text{VOCl}_3 + \text{Al} = 3\text{VOCl}_2 + \text{AlCl}_3$; AlCl_3 、 SiCl_4 与 TiCl_4 沸点差异较大, “除

硅、铝"过程中可采用蒸馏的方法分离 AlCl_3 、 SiCl_4 ，故答案为： $3\text{VOCl}_3 + \text{Al} = 3\text{VOCl}_2 + \text{AlCl}_3$ ；蒸馏；

(4)若先“除硅、铝”再“除钒”，“除钒”时需要加入 Al ，又引入 Al 杂质，因此“除钒”和“除硅、铝”的顺序不能交换，故答案为：不能；若先“除硅、铝”再“除钒”，“除钒”时需要加入 Al ，又引入 Al 杂质；

(5)本工艺中加入 Mg 冶炼 Ti 的方法为热还原法；

A. 高炉炼铁的原理是用还原剂将铁矿石中铁的氧化物还原成金属铁，属于热还原法，故 A 符合题意；

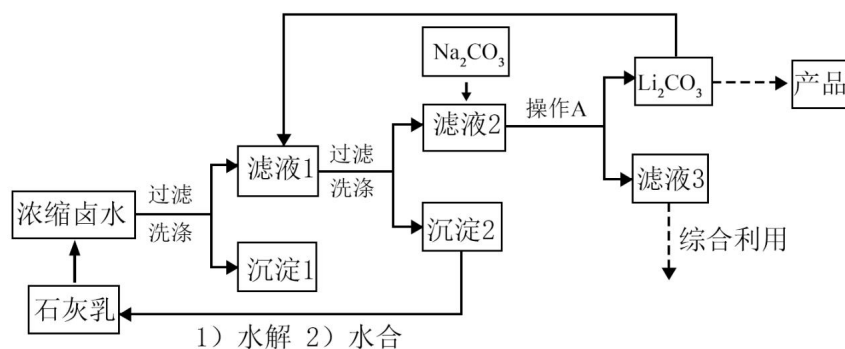
B. 电解熔融氯化钠制取金属钠的原理是电解法，故 B 不符合题意；

C. 铝热反应制锰是利用 Al 作还原剂，将锰从其化合物中还原出来，为热还原法，故 C 符合题意；

D. Hg 为不活泼金属，可以直接用加热分解氧化汞的方法制备汞，故 D 不符合题意；

故答案选 AC，故答案为：AC。

6. (2022·湖北卷) 全球对锂资源的需求不断增长，“盐湖提锂”越来越受到重视。某兴趣小组取盐湖水进行浓缩和初步除杂后，得到浓缩卤水(含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})，并设计了以下流程通过制备碳酸锂来提取锂。

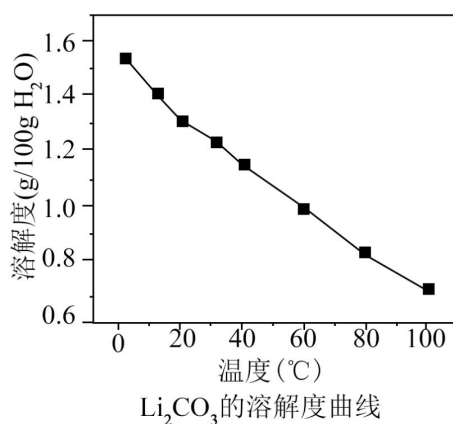


25°C 时相关物质的参数如下：

LiOH 的溶解度：12.4g / 100g H_2O

化合物	K_{sp}
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	5.6×10^{-12}

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.5×10^{-6}
CaCO_3	2.8×10^{-9}
Li_2CO_3	2.5×10^{-2}



回答下列问题:

- (1)“沉淀 1”为_____。
- (2)向“滤液 1”中加入适量固体 Li_2CO_3 的目的是_____。
- (3)为提高 Li_2CO_3 的析出量和纯度,“操作 A”依次为____、____、洗涤。
- (4)有同学建议用“侯氏制碱法”的原理制备 Li_2CO_3 。查阅资料后,发现文献对常温下的 Li_2CO_3 有不同的描述:①是白色固体;②尚未从溶液中分离出来。为探究 LiHCO_3 的性质,将饱和 LiCl 溶液与饱和 NaHCO_3 溶液等体积混合,起初无明显变化,随后溶液变浑浊并伴有气泡冒出,最终生成白色沉淀。上述现象说明,在该实验条件下 LiHCO_3 _____(填“稳定”或“不稳定”),有关反应的离子方程式为_____。
- (5)他们结合(4)的探究结果,拟将原流程中向“滤液 2”加入 Na_2CO_3 改为通入 CO_2 。这一改动能否达到相同的效果,作出你的判断并给出理由_____。

【答案】 (1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

(2)将 Ca^{2+} 转化成 CaCO_3 沉淀除去,同时不引入新杂质

(3)蒸发浓缩 趁热过滤

(4) 不稳定 $\text{Li}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{LiHCO}_3$, $2\text{LiHCO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(5)能达到相同效果,因为改为通入过量的 CO_2 ,则 LiOH 转化为 LiHCO_3 ,结合(4)的探究结果, LiHCO_3 也会很快分解产生 Li_2CO_3 ,所以这一改动能达到相同的效果

【解析】浓缩卤水(含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})中加入石灰乳 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 后得到含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 的滤液1,沉淀1为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,向滤液1中加入 Li_2CO_3 后,得到滤液2,含有的离子为 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和 OH^- ,沉淀2为 CaCO_3 ,向滤液2中加入 Na_2CO_3 ,得到 Li_2CO_3 沉淀,再通过蒸发浓缩,趁热过滤,洗涤、干燥后得到产品 Li_2CO_3 。

(1)浓缩卤水中含有 Mg^{2+} ,当加入石灰乳后,转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,所以沉淀1为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

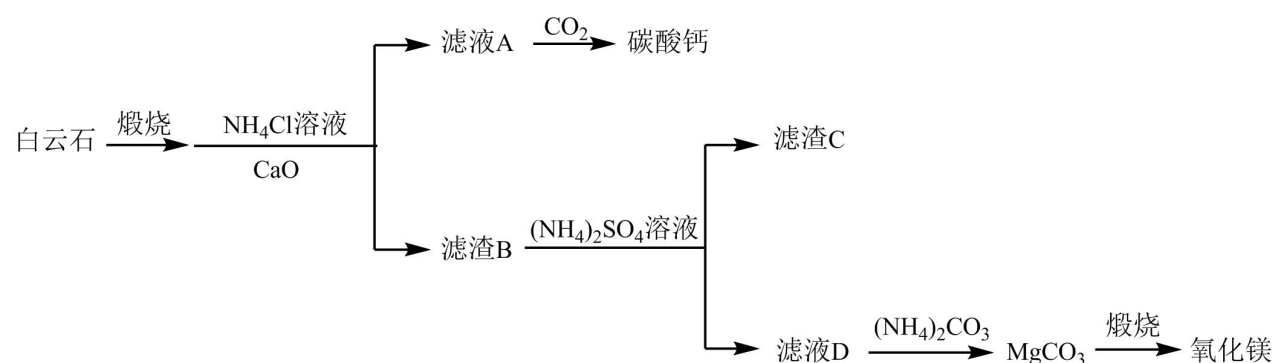
(2)滤液1中含有 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} ,结合已知条件: LiOH 的溶解度和化合物的溶度积常数,可推测,加入 Li_2CO_3 的目的是将 Ca^{2+} 转化成 CaCO_3 沉淀除去,同时不引入新杂质;

(3)由 Li_2CO_3 的溶解度曲线可知,温度升高, Li_2CO_3 的溶解度降低,即在温度高时,溶解度小,有利于析出,所以为提高 Li_2CO_3 的析出量和纯度,需要在较高温度下析出并过滤得到沉淀,即依次蒸发浓缩,趁热过滤,洗涤。故答案为:蒸发浓缩,趁热过滤;

(4)饱和 LiCl 和饱和 NaHCO_3 等体积混合后,产生了 LiHCO_3 和 NaCl ,随后 LiHCO_3 分解产生了 CO_2 和 Li_2CO_3 。故答案为:不稳定, $\text{Li}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{LiHCO}_3$, $2\text{LiHCO}_3 = \text{Li}_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$;

(5)“滤液2”中含有 LiOH ,加入 Na_2CO_3 ,目的是将 LiOH 转化为 Li_2CO_3 。若改为通入过量的 CO_2 ,则 LiOH 转化为 LiHCO_3 ,结合(4)的探究结果, LiHCO_3 也会很快分解产生 Li_2CO_3 ,所以这一改动能达到相同的效果。故答案为:能达到相同效果,因为改为通入过量的 CO_2 ,则 LiOH 转化为 LiHCO_3 ,结合(4)的探究结果, LiHCO_3 也会很快分解产生 Li_2CO_3 ,所以这一改动能达到相同的效果。

7. (2022·北京卷)铵浸法由白云石[主要成分为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,含 Fe_2O_3 , SiO_2 杂质]制备高纯度碳酸钙和氧化镁。其流程如下:



已知:

物质	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	CaCO_3	MgCO_3
K_{sp}	5.5×10^{-6}	1.8×10^{-12}	2.8×10^{-9}	3.5×10^{-8}

(1)煅烧白云石的化学方程式为_____。

(2)根据下表数据分析:

$n(\text{NH}_4\text{Cl}):n(\text{CaO})$	CaO 浸出率 /%	MgO 浸出率 /%	$w(\text{CaCO}_3)$ 理论值 /%	$w(\text{CaCO}_3)$ 实测值 /%
2.1:1	98.4	1.1	99.7	-
2.2:1	98.8	1.5	99.2	99.5
2.3:1	98.9	1.8	98.8	99.5
2.4:1	99.1	6.0	95.6	97.6

已知: i. 对浸出率给出定义

ii. 对 $w(\text{CaCO}_3)$ 给出定义

①“沉钙”反应的化学方程式为_____。

②CaO 浸出率远高于 MgO 浸出率的原因为_____。

③不宜选用的“ $n(\text{NH}_4)\text{Cl}:n(\text{CaO})$ ”数值为_____。

④ $w(\text{CaCO}_3)$ 实测值大于理论值的原因为_____。

⑤蒸馏时, 随馏出液体积增大, MgO 浸出率可由 68.7% 增加至 98.9%, 结合化学反应原理解释 MgO 浸出率提高的原因为_____。

(3)滤渣 C 为_____。

(4)可循环利用的物质为_____。

【答案】(1) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2 \uparrow$

(2) $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积大于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能与 NH_4Cl 反应, 而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不能 2.4: 1 反应加入的 CaO 也转化为

$\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 蒸馏时, NH_3 逸出促进 NH_4^+ 水解, 溶液中 H^+ 浓度增大, 有利于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全转化为 MgSO_4

(3) SiO_2 、 Fe_2O_3

(4) NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

【解析】由题给流程可知, 白云石煅烧时, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 高温分解生成氧化钙和氧化镁, 向煅烧后的固体中加入氯化铵溶液和氧化钙, 氧化钙和氯化铵溶液反应生成氯化钙和一水合氨, 氧化镁与水反应生成氢氧化镁, 过滤得到含有氯化钙、一水合氨的滤液 A 和含有氢氧化镁、氧化铁、二氧化硅的滤渣 B; 向滤液 A 中通入二氧化碳, 二氧化碳与滤液 A 反应、过滤得到碳酸钙沉淀和氯化铵溶液; 向滤渣 B 中加入硫酸铵溶液蒸馏, 将氢氧化镁转化为硫酸镁, 氧化铁、二氧化硅与硫酸铵溶液不反应, 过滤得到含有氧化铁、二氧化硅的滤渣 C 和含有硫酸镁的滤液 D; 向滤液 D 中加入碳酸铵溶液, 碳酸铵溶液与滤液 D 反应、过滤得到碳酸镁沉淀和硫酸铵溶液, 煅烧碳酸镁得到氧化镁, 制备分离过程中氯化铵溶液和硫酸铵溶液可以循环利用。

(1) 由分析可知, 白云石煅烧时, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 高温分解生成氧化钙、氧化镁和二氧化碳, 反应的

的化学方程式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2\uparrow$, 故答案为:



(2) ①由分析可知, “沉钙”时发生的反应为二氧化碳与氯化钙和一水合氨混合溶液反应生成碳酸钙沉淀、氯化铵和水, 反应的化学方程式为 $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, 故答案为: $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$;

②由题给溶度积数据可知, 氢氧化钙的溶度积大于氢氧化镁, 溶液中氢氧化钙的浓度大于氢氧化镁, 能与氯化铵溶液反应生成氯化钙和一水合氨, 而氢氧化镁不能反应, 所以氧化钙的浸出率远高于氧化镁, 故答案为: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积大于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能与 NH_4Cl 反应, 而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不能;

③由题给数据可知, 氯化铵和氧化钙的物质的量比为 2.4: 1 时, 氧化镁的浸出率最高, 而碳酸钙的质量分数无论是理论值还是实测值都最低, 所以不宜选用的物质的量比为 2.4: 1, 故答案为: 2.4: 1;

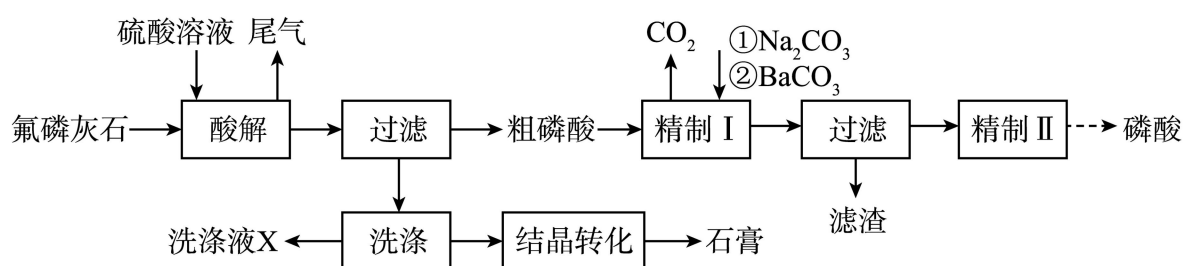
④硫酸铵是强酸弱碱盐, 铵根离子在溶液中的水解反应为吸热反应, 加热蒸馏时, 氨气逸出促进铵根离子水解, 溶液中氢离子浓度增大, 有利于氢氧化镁完全溶解转化为硫酸铵, 所以氧化

镁浸出率提高，故答案为： $\text{Mg}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，蒸馏时， NH_3 逸出促进 NH_4^+ 水解，溶液中 H^+ 浓度增大，有利于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全转化为 MgSO_4 ；

(3)由分析可知，滤渣 C 为氧化铁、二氧化硅，故答案为： SiO_2 、 Fe_2O_3 ；

(4)由分析可知，制备分离过程中氯化铵溶液和硫酸铵溶液可以循环利用，故答案为： NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

8. (2022·山东卷)工业上以氟磷灰石 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ ，含 SiO_2 等杂质]为原料生产磷酸和石膏，工艺流程如下：



回答下列问题：

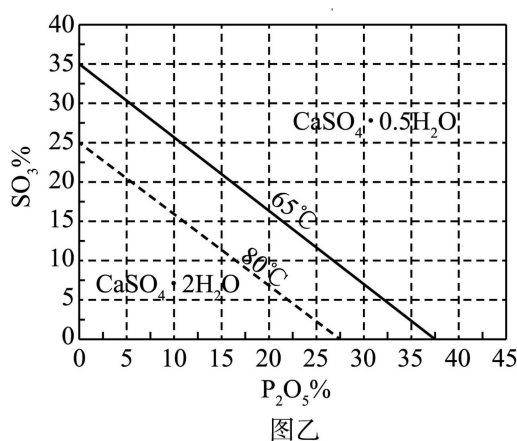
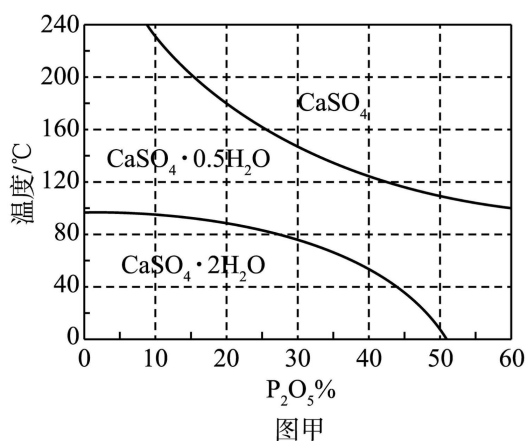
(1)酸解时有 HF 产生。氢氟酸与 SiO_2 反应生成二元强酸 H_2SiF_6 ，离子方程式为_____。

(2)部分盐的溶度积常数见下表。精制 I 中，按物质的量之比 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{SiF}_6^{2-})=1:1$ 加入 Na_2CO_3 脱氟，充分反应后， $c(\text{Na}^+)=$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；再分批加入一定量的 BaCO_3 ，首先转化为沉淀的离子是_____。

	BaSiF_6	Na_2SiF_6	CaSO_4	BaSO_4
K_{sp}	1.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}	9.0×10^{-4}	1.0×10^{-10}

(3) SO_4^{2-} 浓度(以 $\text{SO}_3\%$ 计)在一定范围时，石膏存在形式与温度、 H_3PO_4 浓度(以 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 计)的关系

如图甲所示。酸解后，在所得 100°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 为 45 的混合体系中，石膏存在形式为_____ (填化学式)；洗涤时使用一定浓度的硫酸溶液而不使用水，原因是_____，回收利用洗涤液 X 的操作单元是_____；一定温度下，石膏存在形式与溶液中 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 和 $\text{SO}_3\%$ 的关系如图乙所示，下列条件能实现酸解所得石膏结晶转化的是_____ (填标号)。



- A. 65°C、 $P_2O_5\%$ =15、 $SO_3\%$ =15 B. 80°C、 $P_2O_5\%$ =10、 $SO_3\%$ =20
C. 65°C、 $P_2O_5\%$ =10、 $SO_3\%$ =30 D. 80°C、 $P_2O_5\%$ =10、 $SO_3\%$ =10

【答案】(1) $6HF+SiO_2=2H^++SiF_6^{2-}+2H_2O$

(2) 2.0×10^{-2} SO_4^{2-}

(3) $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ 减少 $CaSO_4$ 的溶解损失，提高产品石膏的产率 酸解 D

【解析】氟磷灰石用硫酸溶解后过滤，得到粗磷酸和滤渣，滤渣经洗涤后结晶转化为石膏；粗磷酸以精制 I 脱氟、除硫酸根离子和 SiF_6^{2-} ，过滤，滤液经精制 II 等一系列操作得到磷酸。

(1) 氢氟酸与 SiO_2 反应生成二元强酸 H_2SiF_6 ，该反应的离子方程式为



(2) 精制 1 中，按物质的量之比 $n(Na_2CO_3):n(SiF_6^{2-}) = 1:1$ 加入 Na_2CO_3 脱氟，该反应的化学方程式为 $H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$ ，充分反应后得到沉淀 Na_2SiF_6 ，溶液中有饱和的 Na_2SiF_6 ，且 $c(Na^+) = 2c(SiF_6^{2-})$ ，根据 Na_2SiF_6 的溶度积可知 $K_{sp} = c^2(Na^+) \cdot c(SiF_6^{2-}) = 4c^3(SiF_6^{2-})$ ，

$c(SiF_6^{2-}) = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-6}}{4}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因此 $c(Na^+) = 2c(SiF_6^{2-}) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；同时，粗磷酸中

还有硫酸钙的饱和溶液， $c(Ca^{2+}) = c(SO_4^{2-}) = \sqrt{9.0 \times 10^{-4}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；分批加入一定量的

$BaCO_3$ ，当 $BaSiF_6$ 沉淀开始生成时， $c(Ba^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，当 $BaSO_4$ 沉淀开始生

成时， $c(Ba^{2+}) = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.0 \times 10^{-2}} \approx 3.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因此，首先转化为沉淀的离子是 SO_4^{2-} ，然后才是 SiF_6^{2-} 。

(3)根据图中的坐标信息，酸解后，在所得 100°C 、 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 为 45 的混合体系中，石膏存在形式为 $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ； CaSO_4 在硫酸中的溶解度小于在水中的，因此，洗涤时使用一定浓度的硫酸溶液而不使用水的原因是：减少 CaSO_4 的溶解损失，提高产品石膏的产率；洗涤液 X 中含有硫酸，其具有回收利用的价值，由于酸解时使用的也是硫酸，因此，回收利用洗涤液 X 的操作单元是：酸解。由图甲信息可知，温度越低，越有利于实现酸解所得石膏结晶的转化，由图乙信息可知，位于 65°C 线上方的晶体全部以 $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，位于 80°C 线下方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，在两线之间的以两种晶体的混合物形式存在：

A. $\text{P}_2\text{O}_5\%=15$ 、 $\text{SO}_3\%=15$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于两个温度线之间，故不能实现晶体的完全转化，A 不符合题意；

B. $\text{P}_2\text{O}_5\%=10$ 、 $\text{SO}_3\%=20$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于两个温度线（ 65°C 、 80°C ）之间，故不能实现晶体的完全转化，B 不符合题意；

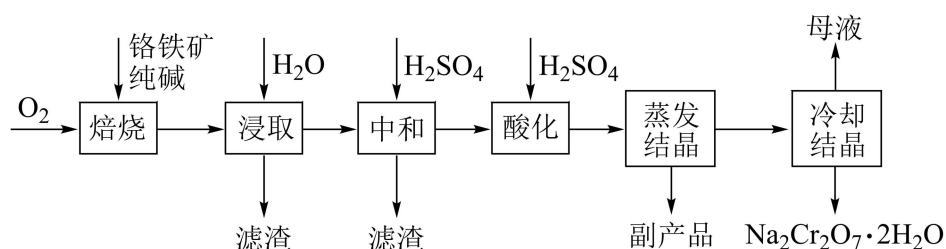
C. $\text{P}_2\text{O}_5\%=10$ 、 $\text{SO}_3\%=30$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于，该点坐标位于 65°C 线上方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，故不能实现晶体转化，C 不符合题意；

D. $\text{P}_2\text{O}_5\%=10$ 、 $\text{SO}_3\%=10$ ，由图乙信息可知，该点坐标位于 80°C 线下方，晶体全部以 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在，故能实现晶体的完全转化，D 符合题意；

综上所述，能实现酸解所得石膏结晶转化的是 D。

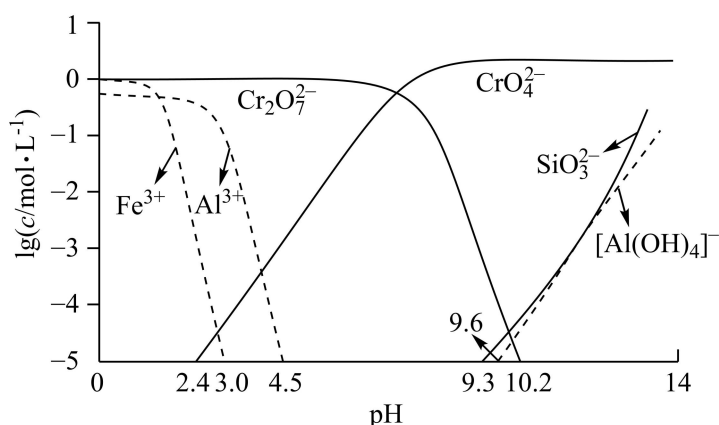
【2021 年】

1. （2021·山东卷）工业上以铬铁矿(FeCr_2O_4 ，含 Al、Si 氧化物等杂质)为主要原料制备红矾钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的工艺流程如图。回答下列问题：



(1)焙烧的目的是将 FeCr_2O_4 转化为 Na_2CrO_4 并将 Al、Si 氧化物转化为可溶性钠盐，焙烧时气体与矿料逆流而行，目的是___。

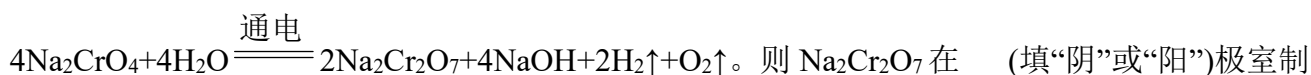
(2)矿物中相关元素可溶性组分物质的量浓度 c 与 pH 的关系如图所示。当溶液中可溶组分浓度 $c \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，可认为已除尽。



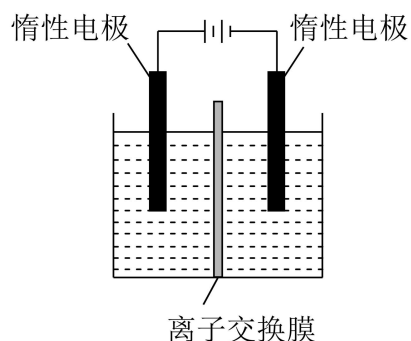
中和时 pH 的理论范围为___；酸化的目的是___；Fe 元素在___(填操作单元的名称)过程中除去。

(3)蒸发结晶时，过度蒸发将导致___；冷却结晶所得母液中，除 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 外，可在上述流程中循环利用的物质还有___。

(4)利用膜电解技术(装置如图所示)，以 Na_2CrO_4 为主要原料制备 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的总反应方程式为：



得，电解时通过膜的离子主要为___。



【答案】增大反应物接触面积，提高化学反应速率 $4.5 \leq \text{pH} \leq 9.3$ 使

$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 平衡正向移动，提高 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的产率 浸取 所得溶液中含有大量 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 阳 Na^+

【分析】

以铬铁矿(FeCr_2O_4 ，含 Al、Si 氧化物等杂质)为主要原料制备红矾钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)过程中，向铬铁矿中加入纯碱和 O_2 进行焙烧， FeCr_2O_4 转化为 Na_2CrO_4 ，Fe(II)被 O_2 氧化成 Fe_2O_3 ，Al、Si 氧化物转化为 NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 ，加入水进行“浸取”， Fe_2O_3 不溶于水，过滤后向溶液中加入 H_2SO_4 调节溶液 pH 使 AlO_2^- 、 SiO_3^{2-} 转化为沉淀过滤除去，再向滤液中加入 H_2SO_4 ，将 Na_2CrO_4

转化为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，将溶液蒸发结晶将 Na_2SO_4 除去，所得溶液冷却结晶得到 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体，母液中还含有大量 H_2SO_4 。据此解答。

【详解】

(1)焙烧时气体与矿料逆流而行，目的是利用热量使 O_2 向上流动，增大固体与气体的接触面积，提高化学反应速率，故答案为：增大反应物接触面积，提高化学反应速率。

(2)中和时调节溶液 pH 目的是将 AlO_2^- 、 SiO_3^{2-} 转化为沉淀过滤除去，由图可知，当溶液 $\text{pH} \geq 4.5$ 时， Al^{3+} 除尽，当溶液 $\text{pH} > 9.3$ 时， H_2SiO_3 会再溶解生成 SiO_3^{2-} ，因此中和时 pH 的理论范围为 $4.5 \leq \text{pH} \leq 9.3$ ；将 Al 元素和 Si 元素除去后，溶液中 Cr 元素主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 存在，溶液中存在平衡： $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ，降低溶液 pH，平衡正向移动，可提高 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的产率；由上述分析可知，Fe 元素在“浸取”操作中除去，故答案为： $4.5 \leq \text{pH} \leq 9.3$ ；使 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 平衡正向移动，提高 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的产率；浸取。

(3)蒸发结晶时， Na_2SO_4 主要以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 存在， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度随温度升高先增大后减小，若蒸发结晶时，过度蒸发将导致所得溶液中含有大量 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ；由上述分析可知，流程中循环利用的物质除 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 外，还有 H_2SO_4 ，故答案为：所得溶液中含有大量 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ； H_2SO_4 。

(4)由 $4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ 可知，电解过程中实质是电解水，

阳极上水失去电子生成 H^+ 和 O_2 ，阴极上 H^+ 得到电子生成 H_2 ，由

$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 可知， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在氢离子浓度较大的电极室中制得，即 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在阳极室产生；电解过程中，阴极产生氢氧根离子，氢氧化钠在阴极生成，所以为提高制备 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的效率， Na^+ 通过离子交换膜移向阴极，故答案为：阳； Na^+ 。

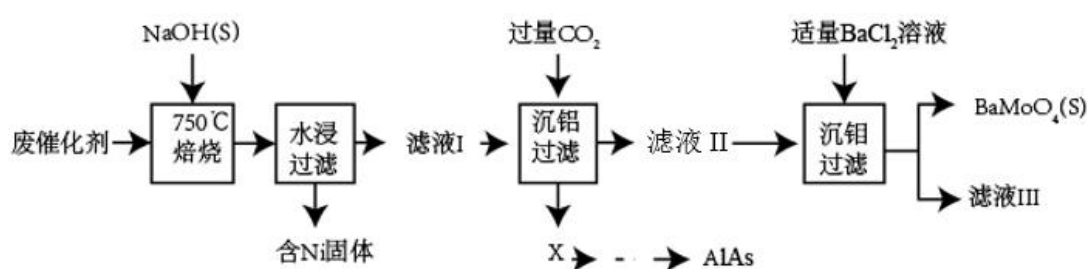
2. (2021·全国甲卷) 碘(紫黑色固体，微溶于水)及其化合物广泛用于医药、染料等方面。回答下列问题：

(1) I_2 的一种制备方法如下图所示：

(2)先向 NaIO_3 溶液中加入计量的 NaHSO_3 ，生成碘化物即含 I^- 的物质；再向混合溶液中（含 I^- ）加入 NaIO_3 溶液，反应得到 I_2 ，上述制备 I_2 的两个反应中 I^- 为中间产物，总反应为 IO_3^- 与 HSO_3^- 发生氧化还原反应，生成 SO_4^{2-} 和 I_2 ，根据得失电子守恒、电荷守恒及元素守恒配平离子方程式即可得： $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- = \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，故答案为： $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- = \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ；

(3) KI 溶液和 CuSO_4 溶液混合可生成 CuI 沉淀和 I_2 ，化学方程式为 $4\text{KI} + 2\text{CuSO}_4 = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ ，若生成 1mol I_2 ，则消耗的 KI 至少为 4mol ；反应中加入过量 KI ， I^- 浓度增大，可逆反应 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ 平衡右移，增大 I_2 溶解度，防止 I_2 升华，有利于蒸馏时防止单质碘析出，故答案为：4；防止单质碘析出。

3. （2021·广东卷）对废催化剂进行回收可有效利用金属资源。某废催化剂主要含铝(Al)、钼(Mo)、镍(Ni)等元素的氧化物，一种回收利用工艺的部分流程如下：



已知：25℃时， H_2CO_3 的 $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ ； $K_{sp}(\text{BaMoO}_4) = 3.5 \times 10^{-8}$ ；

$K_{sp}(\text{BaCO}_3) = 2.6 \times 10^{-9}$ ；该工艺中， $\text{pH} > 6.0$ 时，溶液中 Mo 元素以 MoO_4^{2-} 的形态存在。

(1)“焙烧”中，有 Na_2MoO_4 生成，其中 Mo 元素的化合价为_____。

(2)“沉铝”中，生成的沉淀 X 为_____。

(3)“沉钼”中， pH 为 7.0。

①生成 BaMoO_4 的离子方程式为_____。

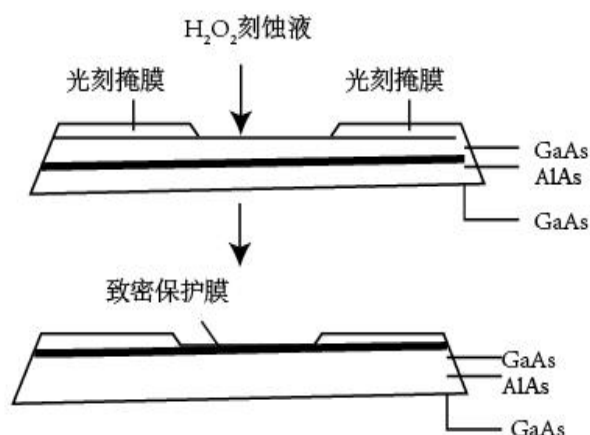
②若条件控制不当， BaCO_3 也会沉淀。为避免 BaMoO_4 中混入 BaCO_3 沉淀，溶液中

$c(\text{HCO}_3^-):c(\text{MoO}_4^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}}$ (列出算式)时，应停止加入 BaCl_2 溶液。

(4)①滤液III中，主要存在的钠盐有 NaCl 和 Y ， Y 为_____。

②往滤液Ⅲ中添加适量 NaCl 固体后，通入足量_____ (填化学式) 气体，再通入足量 CO₂，可析出 Y。

(5) 高纯 AlAs (砷化铝) 可用于芯片制造。芯片制造中的一种刻蚀过程如图所示，图中所示致密保护膜为一种氧化物，可阻止 H₂O₂ 刻蚀液与下层 GaAs (砷化镓) 反应。



①该氧化物为_____。

②已知：Ga 和 Al 同族，As 和 N 同族。在 H₂O₂ 与上层 GaAs 的反应中，As 元素的化合价变为 +5 价，则该反应的氧化剂与还原剂物质的量之比为_____。

【答案】+6 Al(OH)₃ $\text{MoO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaMoO}_4 \downarrow$ $\frac{1 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 2.6 \times 10^{-9}}{4.7 \times 10^{-11} \times 3.5 \times 10^{-8}}$

NaHCO₃ NH₃ Al₂O₃ 4:1

【分析】

由题中信息可知，废催化剂与氢氧化钠一起焙烧后，铝和钼都发生了反应分别转化为偏铝酸钠和钼酸钠，经水浸、过滤，分离出含镍的固体滤渣，滤液 I 中加入过量的二氧化碳，偏铝酸钠转化为氢氧化铝沉淀，过滤得到的沉淀 X 为氢氧化铝，滤液 II 中加入适量的氯化钡溶液沉钼后，过滤得到钼酸钡。

【详解】

(1) “焙烧”中，有 Na₂MoO₄ 生成，其中 Na 和 O 的化合价为 +1 和 -2，根据化合价的代数和为 0 可知，Mo 元素的化合价为 +6。

(2) “沉铝”中，偏铝酸钠转化为氢氧化铝，因此，生成的沉淀 X 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

(3) ①滤液 II 中含有钼酸钠，加入氯化钡溶液后生成 BaMoO_4 沉淀，该反应的离子方程式为 $\text{MoO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaMoO}_4 \downarrow$ 。

②若开始生成 BaCO_3 沉淀，则体系中恰好建立如下平衡：

$\text{HCO}_3^- + \text{BaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+$ ，该反应的化学平衡常数为

$$K = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{MoO}_4^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{MoO}_4^{2-})c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{HCO}_3^-)c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{K_{a2}K_{sp}(\text{BaMoO}_4)}{K_{sp}(\text{BaCO}_3)}。 \text{为避免 } \text{BaMoO}_4 \text{ 中混}$$

入 BaCO_3 沉淀，必须满足 $\frac{c(\text{H}^+)c(\text{MoO}_4^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} \leq \frac{K_{a2}K_{sp}(\text{BaMoO}_4)}{K_{sp}(\text{BaCO}_3)}$ ，由于“沉钼”中 pH 为 7.0，

$c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，所以溶液中 $\frac{c(\text{MoO}_4^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{K_{a2}K_{sp}(\text{BaMoO}_4)}{1 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times K_{sp}(\text{BaCO}_3)}$ 时，开始生成 BaCO_3 沉

淀，因此， $c(\text{HCO}_3^-):c(\text{MoO}_4^{2-}) = \frac{1 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times K_{sp}(\text{BaCO}_3)}{K_{a2}K_{sp}(\text{BaMoO}_4)} = \frac{1 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 2.6 \times 10^{-9}}{4.7 \times 10^{-11} \times 3.5 \times 10^{-8}}$ 时，应

停止加入 BaCl_2 溶液。

(4) ①滤液 I 中加入过量的二氧化碳，偏铝酸钠转化为氢氧化铝沉淀，同时生成碳酸氢钠，过滤得到的滤液 II 中含有碳酸氢钠和钼酸钠。滤液 II 中加入适量的氯化钡溶液沉钼后，因此，过滤得到的滤液 III 中，主要存在的钠盐有 NaCl 和 NaHCO_3 ，故 Y 为 NaHCO_3 。

②根据侯氏制碱法的原理可知，往滤液 III 中添加适量 NaCl 固体后，通入足量 NH_3 ，再通入足量 CO_2 ，可析出 NaHCO_3 。

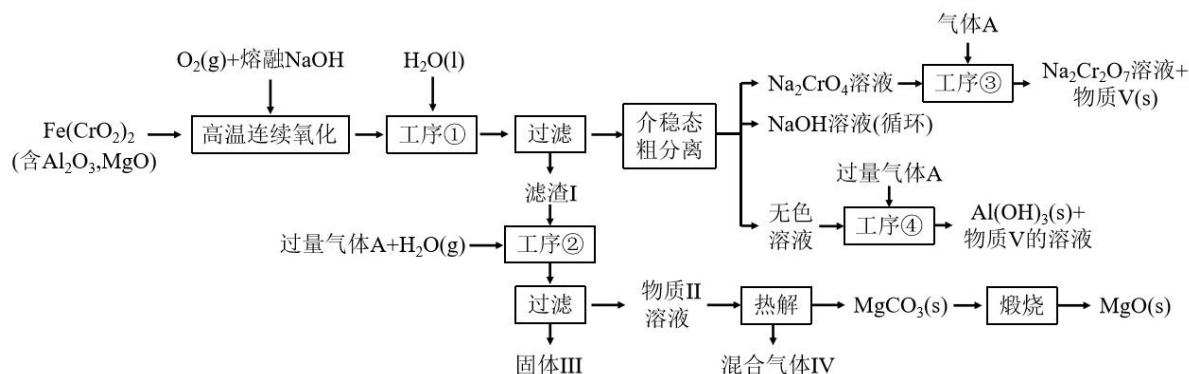
(5) ①由题中信息可知，致密的保护膜为一种氧化物，是由 H_2O_2 与 AlAs 反应生成的，联想到金属铝表面容易形成致密的氧化膜可知，该氧化物为 Al_2O_3 。

②由 Ga 和 Al 同族、As 和 N 同族可知，GaAs 中显+3 价（其最高价）、As 显-3 价。在 H_2O_2 与上层 GaAs 的反应中，As 元素的化合价变为+5 价，其化合价升高了 8，As 元素被氧化，则该反应的氧化剂为 H_2O_2 ，还原剂为 GaAs。 H_2O_2 中的 O 元素为-1 价，其作为氧化剂时，O 元素

要被还原到-2价，每个 H_2O_2 参加反应会使化合价降低2，根据氧化还原反应中元素化合价升高的总数值等于化合价降低的总数值可知，该反应的氧化剂与还原剂物质的量之比为

$$8:2=4:1。$$

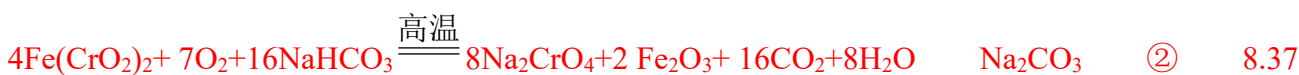
4. (2021·河北卷) 绿色化学在推动社会可持续发展中发挥着重要作用。某科研团队设计了一种熔盐液相氧化法制备高价铬盐的新工艺，该工艺不消耗除铬铁矿、氢氧化钠和空气以外的其他原料，不产生废弃物，实现了Cr—Fe—Al—Mg的深度利用和 Na^+ 内循环。工艺流程如图：



回答下列问题：

- (1) 高温连续氧化工序中被氧化的元素是_____ (填元素符号)。
- (2) 工序①的名称为_____。
- (3) 滤渣的主要成分是_____ (填化学式)。
- (4) 工序③中发生反应的离子方程式为_____。
- (5) 物质 V 可代替高温连续氧化工序中的 NaOH，此时发生的主要反应的化学方程式为_____，可代替 NaOH 的化学试剂还有_____ (填化学式)。
- (6) 热解工序产生的混合气体最适宜返回工序_____ (填“①”或“②”或“③”或“④”) 参与内循环。
- (7) 工序④溶液中的铝元素恰好完全转化为沉淀的 pH 为_____。(通常认为溶液中离子浓度小于 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为沉淀完全； $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$ ； $K=10^{0.63}$ ， $K_w=10^{-14}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]=10^{-33}$)

【答案】 Fe、Cr 溶解浸出 MgO 、 Fe_2O_3 $2\text{Na}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$



【分析】

由题给流程可知，铬铁矿、氢氧化钠和空气在高温下连续氧化发生的反应为，在熔融氢氧化钠作用下， $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 被氧气高温氧化生成铬酸钠和氧化铁，氧化铝与熔融氢氧化钠反应转化为

偏铝酸钠，氧化镁不反应；将氧化后的固体加水溶解，过滤得到含有氧化镁、氧化铁的滤渣 1 和含有过量氢氧化钠、铬酸钠、偏铝酸钠的滤液；将滤液在介稳态条件下分离得到铬酸钠溶液、氢氧化钠溶液和偏铝酸钠溶液；向铬酸钠溶液中通入过量的二氧化碳得到重铬酸钠和碳酸氢钠沉淀；向偏铝酸钠溶液中通入过量的二氧化碳气体得到氢氧化铝沉淀和碳酸氢钠；向滤渣 1 中通入二氧化碳和水蒸气，氧化镁与二氧化碳和水蒸气反应转化为碳酸氢镁溶液；碳酸氢镁溶液受热分解得到碳酸镁固体和二氧化碳、水蒸气，二氧化碳、水蒸气可以在工序②循环使用；碳酸镁高温煅烧得到氧化镁。

【详解】

(1)由分析可知，高温连续氧化工序中被氧化的元素是铁元素和铬元素，故答案为：**Fe、Cr**；

(2)由分析可知，工序①为将氧化后的固体加水溶解浸出可溶性物质，故答案为：**溶解浸出**；

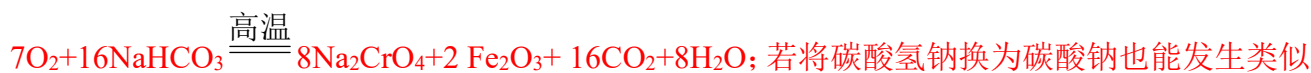
(3)由分析可知，滤渣I的主要成分是氧化铁和氧化镁，故答案为：**MgO、Fe₂O₃**；

(4)工序③中发生的反应为铬酸钠溶液与过量的二氧化碳反应生成重铬酸钠和碳酸氢钠沉淀，

反应的离子方程式为 $2\text{Na}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{NaHCO}_3\downarrow$ ，故答案为：



(5)碳酸氢钠代替高温连续氧化工序中的氢氧化钠发生的主要反应为高温下， $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 与氧气和碳酸氢钠反应生成铬酸钠、氧化铁、二氧化碳和水，反应的化学方程式为 $4\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 +$



的反应，故答案为： $4\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 7\text{O}_2 + 16\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 16\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ；

(6)热解工序产生的混合气体为二氧化碳和水蒸气，将混合气体通入滤渣 1 中可以将氧化镁转化为碳酸氢镁溶液，则混合气体最适宜返回工序为工序②，故答案为：**②**；

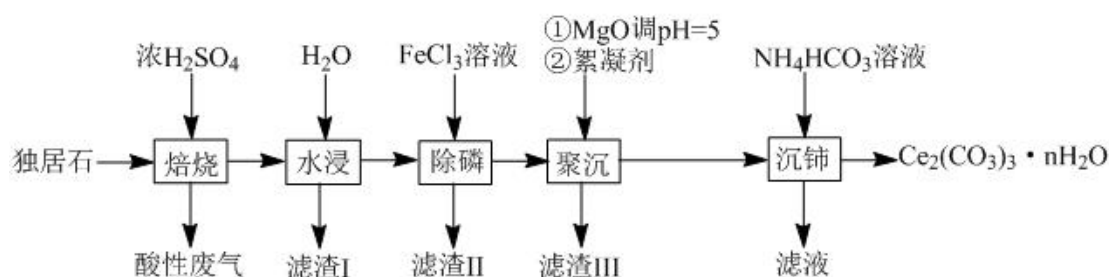
(7)工序④溶液中的铝元素恰好完全转化为沉淀的反应为 $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ ，反

应的平衡常数为 $K_1 = \frac{1}{\text{c}[\text{Al}(\text{OH})_4^-]\text{c}(\text{H}^+)} = \frac{\text{c}(\text{OH}^-)}{\text{c}[\text{Al}(\text{OH})_4^-]\text{c}(\text{H}^+)\text{c}(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K \cdot K_w} = 10^{13.37}$ ，当

$\text{c}[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 为 10^{-5}mol/L 时，溶液中氢离子浓度为

$\frac{1}{\text{c}[\text{Al}(\text{OH})_4^-]K_1} = \frac{1}{10^{-5} \times 10^{13.37}} \text{mol/L} = 10^{-8.37} \text{mol/L}$ ，则溶液的 pH 为 8.37，故答案为：**8.37**。

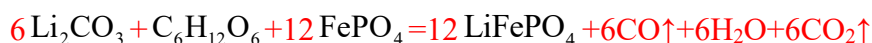
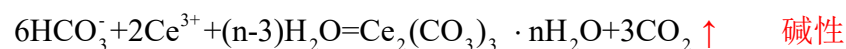
5. (2021·湖南卷) $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 可用于催化剂载体及功能材料的制备。天然独居石中, 铈(Ce)主要以 CePO_4 形式存在, 还含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaF_2 等物质。以独居石为原料制备 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的工艺流程如下:



回答下列问题:

- (1) 铈的某种核素含有 58 个质子和 80 个中子, 该核素的符号为_____;
- (2) 为提高“水浸”效率, 可采取的措施有_____(至少写两条);
- (3) 滤渣III的主要成分是_____(填化学式);
- (4) 加入絮凝剂的目的是_____;
- (5) “沉铈”过程中, 生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的离子方程式为_____, 常温下加入的 NH_4HCO_3 溶液呈_____(填“酸性”“碱性”或“中性”)(已知: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$, H_2CO_3 的 $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$);
- (6) 滤渣II的主要成分为 FePO_4 , 在高温条件下, Li_2CO_3 、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和 FePO_4 可制备电极材料 LiFePO_4 , 同时生成 CO 和 H_2O , 该反应的化学方程式为_____

【答案】 ${}^{138}_{58}\text{Ce}$ 适当升高温度, 将独居石粉碎等 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 促使铝离子沉淀



【分析】

焙烧浓硫酸和独居石的混合物、水浸, CePO_4 转化为 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_3PO_4 , SiO_2 与硫酸不反应, Al_2O_3 转化为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 转化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CaF_2 转化为 CaSO_4 和 HF , 酸性废气含 HF ; 后过滤, 滤渣I为 SiO_2 和磷酸钙、 FePO_4 , 滤液主要含 H_3PO_4 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,

加氯化铁溶液除磷，滤渣II为 FePO_4 ；聚沉将铁离子、铝离子转化为沉淀，过滤除去，滤渣III主要为氢氧化铝，还含氢氧化铁；加碳酸氢铵沉铈得 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

【详解】

(1) 铈的某种核素含有 58 个质子和 80 个中子，则质量数为 $58+80=138$ ，该核素的符号为 $^{138}_{58}\text{Ce}$ ；

(2) 为提高“水浸”效率，可采取的措施有适当升高温度，将独居石粉碎等；

(3) 结合流程可知，滤渣III的主要成分是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ；

(4) 加入絮凝剂的目的是促使铝离子沉淀；

(5) 用碳酸氢铵“沉铈”，则结合原子守恒、电荷守恒可知生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的离子方程式为

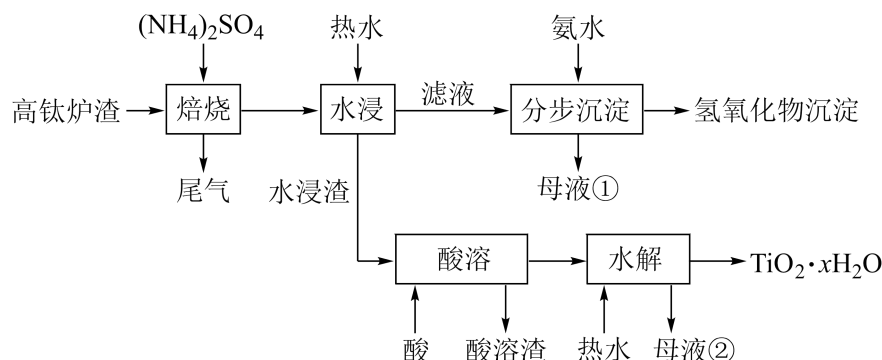
$6\text{HCO}_3^- + 2\text{Ce}^{3+} + (n-3)\text{H}_2\text{O} = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \uparrow$ ；铵根离子的水解常数

$$K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \approx 5.7 \times 10^{-10}, \text{碳酸氢根的水解常数 } K_h(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 2.3 \times 10^{-8},$$

则 $K_h(\text{NH}_4^+) < K_h(\text{HCO}_3^-)$ ，因此常温下加入的 NH_4HCO_3 溶液呈碱性；

(6) 由在高温条件下， Li_2CO_3 、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和 FePO_4 可制备电极材料 LiFePO_4 ，同时生成 CO 和 H_2O 可知，该反应中 Fe 价态降低，C 价态升高，结合得失电子守恒、原子守恒可知该反应的化学方程式为 $6\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12\text{FePO}_4 = 12\text{LiFePO}_4 + 6\text{CO} \uparrow + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 \uparrow$ 。

6. (2021·全国乙卷) 磁选后的炼铁高钛炉渣，主要成分有 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 以及少量的 Fe_2O_3 。为节约和充分利用资源，通过如下工艺流程回收钛、铝、镁等。



该工艺条件下，有关金属离子开始沉淀和沉淀完全的 pH 见下表

金属离子	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
------	------------------	------------------	------------------	------------------

开始沉淀的 pH	2.2	3.5	9.5	12.4
沉淀完全 ($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 pH	3.2	4.7	11.1	13.8

回答下列问题:

(1)“焙烧”中, TiO_2 、 SiO_2 几乎不发生反应, Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 转化为相应的硫酸盐, 写出 Al_2O_3 转化为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的化学方程式_____。

(2)“水浸”后“滤液”的 pH 约为 2.0, 在“分步沉淀”时用氨水逐步调节 pH 至 11.6, 依次析出的金属离子是_____。

(3)“母液①”中 Mg^{2+} 浓度为_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4)“水浸渣”在 160°C “酸溶”最适合的酸是_____。“酸溶渣”的成分是_____、_____。

(5)“酸溶”后, 将溶液适当稀释并加热, TiO^{2+} 水解析出 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 该反应的离子方程式是_____。

(6)将“母液①”和“母液②”混合, 吸收尾气, 经处理得_____, 循环利用。

【答案】 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{NH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow$ Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+}

1.0×10^{-6} **硫酸** SiO_2 CaSO_4 $\text{TiO}^{2+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}^+$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

【分析】

由题给流程可知, 高钛炉渣与硫酸铵混合后焙烧时, 二氧化钛和二氧化硅不反应, 氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化铁转化为相应的硫酸盐, 尾气为氨气; 将焙烧后物质加入热水水浸, 二氧化钛、二氧化硅不溶于水, 微溶的硫酸钙部分溶于水, 硫酸铁、硫酸镁和硫酸铝铵溶于水, 过滤得到含有二氧化钛、二氧化硅、硫酸钙的水浸渣和含有硫酸铁、硫酸镁、硫酸铝铵和硫酸钙的滤液; 向 pH 约为 2.0 的滤液中加入氨水至 11.6, 溶液中铁离子、铝离子和镁离子依次沉淀, 过滤得到含有硫酸铵、硫酸钙的母液①和氢氧化物沉淀; 向水浸渣中加入浓硫酸加热到 160°C 酸溶, 二氧化硅和硫酸钙与浓硫酸不反应, 二氧化钛与稀硫酸反应得到 TiOSO_4 , 过滤得到含

有二氧化硅、硫酸钙的酸溶渣和 TiOSO_4 溶液；将 TiOSO_4 溶液加入热水稀释并适当加热，使 TiOSO_4 完全水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 沉淀和硫酸，过滤得到含有硫酸的母液②和 $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 。

【详解】

(1) 氧化铝转化为硫酸铝铵发生的反应为氧化铝、硫酸铵在高温条件下反应生成硫酸铝铵、氨气和水，反应的化学方程式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{NH}_3\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ，故答案为：



(2) 由题给开始沉淀和完全沉淀的 pH 可知，将 pH 约为 2.0 的滤液加入氨水调节溶液 pH 为 11.6 时，铁离子首先沉淀、然后是铝离子、镁离子，钙离子没有沉淀，故答案为： Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} ；

(3) 由镁离子完全沉淀时，溶液 pH 为 11.1 可知，氢氧化镁的溶度积为

$1 \times 10^{-5} \times (1 \times 10^{-2.9})^2 = 1 \times 10^{-10.8}$ ，当溶液 pH 为 11.6 时，溶液中镁离子的浓度为

$$\frac{1 \times 10^{-10.8}}{(1 \times 10^{-2.4})^2} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}, \text{ 故答案为: } 1 \times 10^{-6};$$

(4) 增大溶液中硫酸根离子浓度，有利于使微溶的硫酸钙转化为沉淀，为了使微溶的硫酸钙完全沉淀，减少 TiOSO_4 溶液中含有硫酸钙的量，应加入浓硫酸加热到 160°C 酸溶；由分析可知，二氧化硅和硫酸钙与浓硫酸不反应，则酸溶渣的主要成分为二氧化硅和硫酸钙，故答案为：硫酸； SiO_2 、 CaSO_4 ；

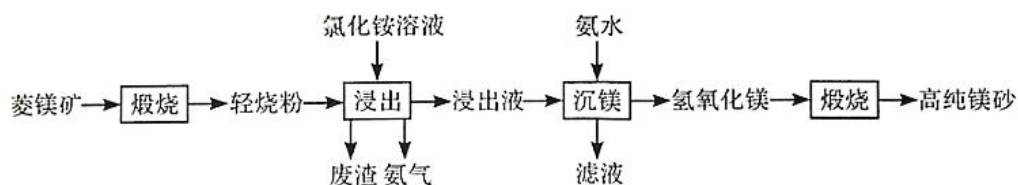
(5) 酸溶后将 TiOSO_4 溶液加入热水稀释并适当加热，能使 TiOSO_4 完全水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 沉淀和硫酸，反应的离子方程式为 $\text{TiO}^{2+} + (x+1) \text{H}_2\text{O} \triangleq \text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ ，故答案为：



(6) 由分析可知，尾气为氨气，母液①为硫酸铵、母液②为硫酸，将母液①和母液②混合后吸收氨气得到硫酸铵溶液，可以循环使用，故答案为： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

【2020 年】

1. (2020·山东卷) 以菱镁矿(主要成分为 MgCO_3 ，含少量 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3) 为原料制备高纯镁砂的工艺流程如下：



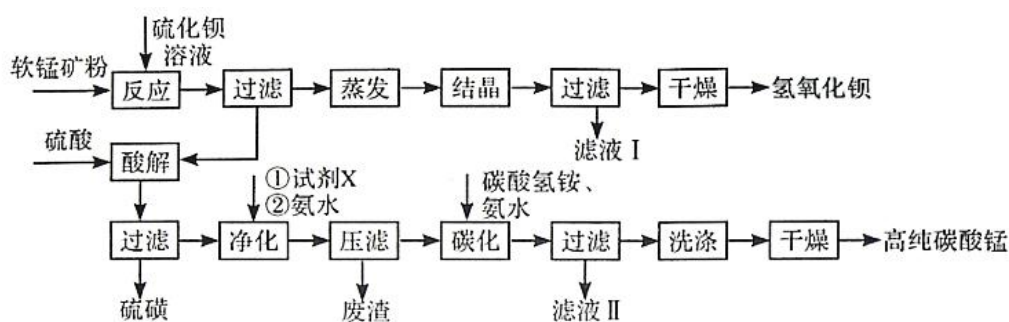
已知浸出时产生的废渣中有 SiO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。下列说法错误的是

- A. 浸出镁的反应为 $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- B. 浸出和沉镁的操作均应在较高温度下进行
- C. 流程中可循环使用的物质有 NH_3 、 NH_4Cl
- D. 分离 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 是利用了它们氢氧化物 K_{sp} 的不同

【答案】B

【解析】菱镁矿煅烧后得到轻烧粉， MgCO_3 转化为 MgO ，加入氯化铵溶液浸取，浸出的废渣有 SiO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，同时产生氨气，则此时浸出液中主要含有 Mg^{2+} ，加入氨水得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，煅烧得到高纯镁砂。高温煅烧后 Mg 元素主要以 MgO 的形式存在， MgO 可以与铵根水解产生的氢离子反应，促进铵根的水解，所以得到氯化镁、氨气和水，化学方程式为 $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，故 A 正确；一水合氨受热易分解，沉镁时在较高温度下进行会造成一水合氨大量分解，挥发出氨气，降低利用率，故 B 错误；浸出过程产生的氨气可以回收制备氨水，沉镁时氯化镁与氨水反应生成的氯化铵又可以利用到浸出过程中，故 C 正确； $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 远小于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} ，所以当 pH 达到一定值时 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 产生沉淀，而 Mg^{2+} 不沉淀，从而将其分离，故 D 正确；故答案为 B。

2. (2020·山东卷) 用软锰矿(主要成分为 MnO_2 ，含少量 Fe_3O_4 、 Al_2O_3)和 BaS 制备高纯 MnCO_3 的工艺流程如下：



已知： MnO_2 是一种两性氧化物；25℃时相关物质的 K_{sp} 见下表。

物质	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
K_{sp}	$1 \times 10^{-16.3}$	$1 \times 10^{-38.6}$	$1 \times 10^{-32.3}$	$1 \times 10^{-12.7}$

回答下列问题

(1) 软锰矿预先粉碎的目的是_____， MnO_2 与 BaS 溶液反应转化为 MnO 的化学方程式为_____。

(2) 保持 BaS 投料量不变，随 MnO_2 与 BaS 投料比增大， S 的量达到最大值后无明显变化，而 Ba(OH)_2 的量达到最大值后会减小，减小的原因是_____。

(3) 滤液 I 可循环使用，应当将其导入到_____操作中(填操作单元的名称)。

(4) 净化时需先加入的试剂 X 为_____ (填化学式)。再使用氨水调溶液的 pH，则 pH 的理论最小值为_____ (当溶液中某离子浓度 $c \cdot 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，可认为该离子沉淀完全)。

(5) 碳化过程中发生反应的离子方程式为_____。

【答案】 (1) 增大接触面积，充分反应，提高反应速率：

$\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba(OH)}_2 + \text{MnO} + \text{S}$ (2) 过量的 MnO_2 消耗了产生的 Ba(OH)_2 (3)

蒸发 (4) H_2O_2 4.9

(5) $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

【解析】软锰矿粉(主要成分为 MnO_2 ，含少量 Fe_3O_4 、 Al_2O_3)加入硫化钡溶液进行反应，主要发生 $\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba(OH)}_2 + \text{MnO} + \text{S}$ ，过滤得到 Ba(OH)_2 溶液，经蒸发结晶、过滤、干燥得到氢氧化钡；滤渣用硫酸溶解，得到的滤液中主要金属阳离子有 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，得到的滤渣为不溶于稀硫酸的硫磺；之后向滤液中加入合适的氧化剂将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ，然后加入氨水调节 pH，使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为沉淀除去，压滤得到的废渣为 Fe(OH)_3 和 Al(OH)_3 ，此时滤液中的金属阳离子只有 Mn^{2+} ，向滤液中加入碳酸氢铵、氨水， Mn^{2+} 和碳酸氢根电离出的碳酸根结合生成碳酸锰沉淀，过滤、洗涤、干燥得到高纯碳酸锰。

(1) 软锰矿预先粉碎可以增大反应物的接触面积，使反应更充分，提高反应速率； MnO_2 与 BaS 反应转化为 MnO ，Mn 元素的化合价由 +4 价降低为 +2 价，根据元素价态规律可知 -2 价的 S 元素应被氧化得到 S 单质，则 MnO_2 与 BaS 的系数比应为 1:1，根据后续流程可知产物还有 Ba(OH)_2 ，结合元素守恒可得化学方程式为： $\text{MnO}_2 + \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba(OH)}_2 + \text{MnO} + \text{S}$ ；

(2) 根据题目信息可知 MnO_2 为两性氧化物，所以当 MnO_2 过量时，会消耗反应产生的 Ba(OH)_2 ，从而使 Ba(OH)_2 的量达到最大值或会减小；

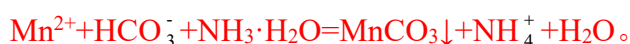
(3) 滤液 I 为结晶后剩余的 Ba(OH)_2 饱和溶液，所以可以导入到蒸发操作中循环使用；

(4) 净化时更好的除去 Fe 元素需要将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，为了不引入新的杂质，且将 Mn 元素氧化，加入的试剂 X 可以是 H_2O_2 ；根据表格数据可知， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为同种沉淀，而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 稍大，所以当 Al^{3+} 完全沉淀时， Fe^{3+} 也一定完全沉淀，当 $c(\text{Al}^{3+})=1.0\times 10^{-5}\text{mol/L}$

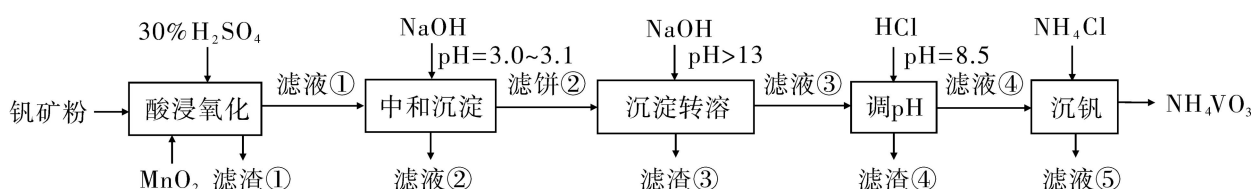
$$\text{时}, c(\text{OH}^-)=\sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c(\text{Al}^{3+})}}=\sqrt[3]{\frac{1\times 10^{-32.3}}{1\times 10^{-5}}}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=10^{-9.1}\text{mol/L}, \text{所以 } c(\text{H}^+)=10^{-4.9}\text{mol/L}, \text{pH}=4.9,$$

即 pH 的理论最小值为 4.9;

(5) 碳化过程 Mn^{2+} 和碳酸氢根电离出的碳酸根结合生成碳酸锰沉淀，促进碳酸氢根的电离，产生的氢离子和一水合氨反应生成铵根和水，所以离子方程式为



3. (2020·新课标I) 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+}

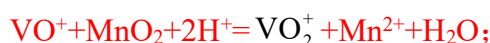


(6) 利用同离子效应, 促进 NH_4VO_3 尽可能析出完全

【解析】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% H_2SO_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 。

(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);
(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



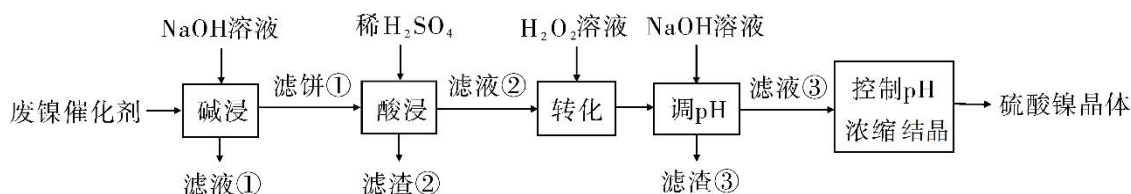
(3) 根据分析, “中和沉淀”中, 钒水解并沉淀为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 随滤液②可除去金属离子 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Mn^{2+} , 以及部分的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ;

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

(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 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

(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。

4. (2020·新课标III) 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：

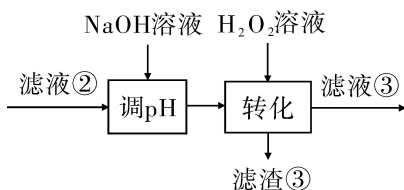
金属离子	Ni^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
开始沉淀时($c=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 pH	7.2	3.7	2.2	7.5
沉淀完全时($c=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 pH	8.7	4.7	3.2	9.0

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_____。若工艺流程改为先“调 pH”后“转化”，即



“滤液③”中可能含有的杂质离子为_____。

(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_____。

【答案】(1) 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) Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} (3) O_2 或空气 Fe^{3+} (4)

$0.01 \times (10^{7.2-14})^2$ 或 $10^{-5} \times (10^{8.7-14})^2$ 3.2~6.2

(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】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。

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

(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+} ;

(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+} ;

(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 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-7.8}} = 10^{-6.2}$,

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;

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

(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。

5. (2020·江苏卷) 实验室由炼钢污泥(简称铁泥, 主要成份为铁的氧化物)制备软磁性材料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

其主要实验流程如下:



(1) 酸浸: 用一定浓度的 H_2SO_4 溶液浸取铁泥中的铁元素。若其他条件不变, 实验中采取下列措施能提高铁元素浸出率的有 _____ (填序号)。

- A. 适当升高酸浸温度
- B. 适当加快搅拌速度
- C. 适当缩短酸浸时间

(2) 还原: 向“酸浸”后的滤液中加入过量铁粉, 使 Fe^{3+} 完全转化为 Fe^{2+} 。“还原”过程中除生成 Fe^{2+} 外, 还会生成 _____ (填化学式); 检验 Fe^{3+} 是否还原完全的实验操作是 _____。

(3) 除杂: 向“还原”后的滤液中加入 NH_4F 溶液, 使 Ca^{2+} 转化为 CaF_2 沉淀除去。若溶液的 pH 偏低、将会导致 CaF_2 沉淀不完全, 其原因是 _____ [$K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 5.3 \times 10^{-9}$, $K_{\text{a}}(\text{HF}) = 6.3 \times 10^{-4}$]。

(4) 沉铁: 将提纯后的 FeSO_4 溶液与氨水- NH_4HCO_3 混合溶液反应, 生成 FeCO_3 沉淀。

①生成 FeCO_3 沉淀的离子方程式为 _____。

②设计以 FeSO_4 溶液、氨水- NH_4HCO_3 混合溶液为原料, 制备 FeCO_3 的实验方案: _____。

【 FeCO_3 沉淀需“洗涤完全”, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀的 $\text{pH}=6.5$ 】。

【答案】(1) AB H_2 (2) 取少量清液，向其中滴加几滴 KSCN 溶液，观察溶液颜色是否呈血红色

(3) pH 偏低形成 HF，导致溶液中 F^- 浓度减小， CaF_2 沉淀不完全

(4) $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+$

在搅拌下向 FeSO_4 溶液中缓慢加入氨水- NH_4HCO_3 混合溶液，控制溶液 pH 不大于 6.5；静置后过滤，所得沉淀用蒸馏水洗涤 2~3 次；取最后一次洗涤后的滤液，滴加盐酸酸化的 BaCl_2 溶液，不出现白色沉淀

【解析】铁泥的主要成份为铁的氧化物，铁泥用 H_2SO_4 溶液“酸浸”得到相应硫酸盐溶液，向“酸浸”后的滤液中加入过量铁粉将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ；向“还原”后的滤液中加入 NH_4F 使 Ca^{2+} 转化为 CaF_2 沉淀而除去；然后进行“沉铁”生成 FeCO_3 ，将 FeCO_3 沉淀经过系列操作制得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ；据此分析作答。

(1) 适当升高酸浸温度，加快酸浸速率，能提高铁元素的浸出率，A 选；适当加快搅拌速率，增大铁泥与硫酸溶液的接触，加快酸浸速率，能提高铁元素的浸出率，B 选；适当缩短酸浸时间，铁元素的浸出率会降低，C 不选；

(2) 为了提高铁元素的浸出率，“酸浸”过程中硫酸溶液要适当过量，故向“酸浸”后的滤液中加入过量的铁粉发生的反应有： $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ ，“还原”过程中除生成 Fe^{2+} 外，还有 H_2 生成；通常用 KSCN 溶液检验 Fe^{3+} ，故检验 Fe^{3+} 是否还原完全的实验操作是：取少量清液，向其中滴加几滴 KSCN 溶液，观察溶液颜色是否呈血红色，若不呈血红色，则 Fe^{3+} 还原完全，若溶液呈血红色，则 Fe^{3+} 没有还原完全。

(3) 向“还原”后的滤液中加入 NH_4F 溶液，使 Ca^{2+} 转化为 CaF_2 沉淀， $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$ ，当 Ca^{2+} 完全沉淀（某离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 表明该离子沉淀完全）时，溶液中 $c(\text{F}^-)$ 至少为

$\sqrt{\frac{5.3 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-5}}} \text{mol/L} = \sqrt{5.3} \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ；若溶液的 pH 偏低，即溶液中 H^+ 浓度较大， H^+ 与 F^- 形成弱酸 HF，导致溶液中 $c(\text{F}^-)$ 减小， CaF_2 沉淀不完全。

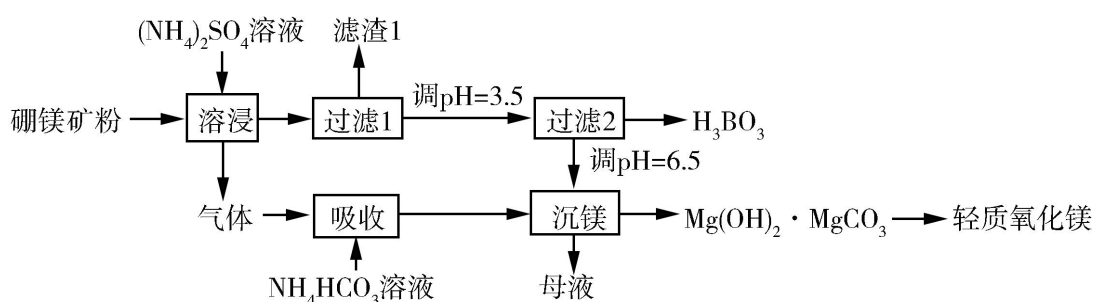
(4) ①将提纯后的 FeSO_4 溶液与氨水— NH_4HCO_3 混合溶液反应生成 FeCO_3 沉淀，生成 FeCO_3 的化学方程式为 $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{FeCO}_3 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ [或 $\text{FeSO}_4 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{FeCO}_3 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]，离子方程式为

$\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ （或 $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+$ ）。

②根据题意 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀的 $\text{pH}=6.5$ ，为防止产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀，所以将 FeSO_4 溶液与氨水— NH_4HCO_3 混合溶液反应制备 FeCO_3 沉淀的过程中要控制溶液的 pH 不大于 6.5； FeCO_3 沉淀需“洗涤完全”，所以设计的实验方案中要用盐酸酸化的 BaCl_2 溶液检验最后的洗涤液中不含 SO_4^{2-} 。

【2019 年】

1. [2019·新课标I]硼酸 (H_3BO_3) 是一种重要的化工原料，广泛应用于玻璃、医药、肥料等工艺。一种以硼镁矿 (含 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 及少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3) 为原料生产硼酸及轻质氧化镁的工艺流程如下：



回答下列问题：

- (1) 在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ “溶浸”硼镁矿粉，产生的气体在“吸收”中反应的化学方程式为_____。
- (2) “滤渣 1”的主要成分有_____。为检验“过滤 1”后的滤液中是否含有 Fe^{3+} 离子，可选用的化学试剂是_____。
- (3) 根据 H_3BO_3 的解离反应： $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}(\text{OH})_4^-$ ， $K_a = 5.81 \times 10^{-10}$ ，可判断 H_3BO_3 是_____酸；在“过滤 2”前，将溶液 pH 调节至 3.5，目的是_____。
- (4) 在“沉镁”中生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ 沉淀的离子方程式为_____，母液经加热后可返回_____工序循环使用。由碱式碳酸镁制备轻质氧化镁的方法是_____。

【答案】 (1) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

(2) SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 KSCN

(3) 一元弱 转化为 H_3BO_3 ，促进析出

(4) $2\text{Mg}^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + 2\text{HCO}_3^-$

(或 $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$) 溶浸 高温焙烧

【解析】 (1) 根据流程图知硼镁矿粉中加入硫酸铵溶液产生的气体为氨气，用碳酸氢铵溶液吸收，反应方程式为： $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

(2)滤渣 I 为不与硫酸铵溶液反应的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 ；检验 Fe^{3+} ，可选用的化学试剂为 KSCN ，

(3)由硼酸的离解方程式知，硼酸在水溶液中是通过与水分子的配位作用产生氢离子，而三价硼原子最多只能再形成一个配位键，且硼酸不能完全解离，所以硼酸为一元弱酸；在“过滤 2”前，将溶液 pH 调节至 3.5，目的是将 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 转化为 H_3BO_3 ，并促进 H_3BO_3 析出，

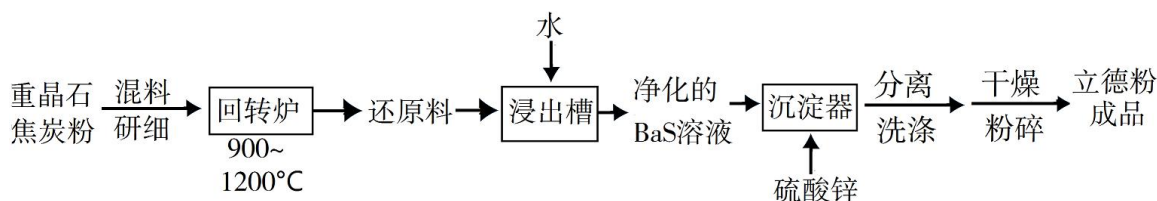
(4)沉镁过程中用碳酸铵溶液与 Mg^{2+} 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ ，沉镁过程的离子反应为： $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + 2\text{HCO}_3^-$ ；母液加热分解后生成硫酸铵溶液，可以返回“溶浸”工序循环使用；碱式碳酸镁不稳定，高温下可以分解，故由碱式碳酸镁制备轻质氧化镁的方法是高温焙烧。

2. [2019·新课标II]立德粉 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ （也称锌钡白），是一种常用白色颜料。回答下列问题：

(1)利用焰色反应的原理既可制作五彩缤纷的节日烟花，亦可定性鉴别某些金属盐。灼烧立德粉样品时，钡的焰色为_____（填标号）。

A. 黄色 B. 红色 C. 紫色 D. 绿色

(2)以重晶石（ BaSO_4 ）为原料，可按如下工艺生产立德粉：



①在回转炉中重晶石被过量焦炭还原为可溶性硫化钡，该过程的化学方程式为_____。回转炉尾气中含有有毒气体，生产上可通过水蒸气变换反应将其转化为 CO_2 和一种清洁能源气体，该反应的化学方程式为_____。

②在潮湿空气中长期放置的“还原料”，会逸出臭鸡蛋气味的气体，且水溶性变差。其原因是“还原料”表面生成了难溶于水的_____（填化学式）。

③沉淀器中反应的离子方程式为_____。

(3)成品中 S^{2-} 的含量可以用“碘量法”测得。称取 $m \text{ g}$ 样品，置于碘量瓶中，移取 25.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{I}_2\text{--KI}$ 溶液于其中，并加入乙酸溶液，密闭，置暗处反应 5 min ，有单质硫析出。以淀粉为指示剂，过量的 I_2 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，反应式为 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。测定时消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积 $V \text{ mL}$ 。终点颜色变化为_____，样品中 S^{2-} 的含量为_____（写出表达式）。

【答案】 (1) D



(3) 浅蓝色至无色
$$\frac{(25.00 - \frac{1}{2}V) \times 0.1000 \times 32}{m \times 1000} \times 100\%$$

【解析】

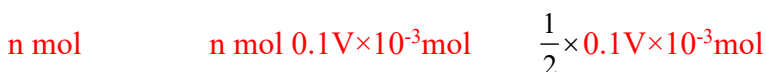
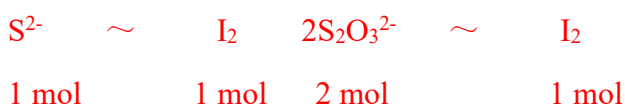
(1) 焰色反应不是化学变化，常用来检验金属元素存在，常见金属元素焰色：A. 钠的焰色为黄色，故 A 错误；B. 钙的焰色为红色，故 B 错误；C. 钾的焰色为紫色，故 C 错误；D. 钡的焰色为绿色，故 D 正确；故选 D。

(2) ①注意焦炭过量生成 CO，反应物为硫酸钡与焦炭，产物为 BaS 与 CO，写出方程式 $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \rightleftharpoons \text{BaS} + 4\text{CO}\uparrow$ ；CO 与水蒸气反应生成 CO_2 与 H_2 ，写出方程式： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 。

②根据信息臭鸡蛋气味气体为硫化氢气体，由强酸制弱酸原理，还原料硫化钡与空气中水，二氧化碳反应生成了碳酸钡与硫化氢气体。

③硫化钡与硫酸锌为可溶性强电解质，写成离子形式，产物硫酸钡与硫化锌为沉淀，不可电离，写出离子方程式： $\text{S}^{2-} + \text{Ba}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}\downarrow$ 。

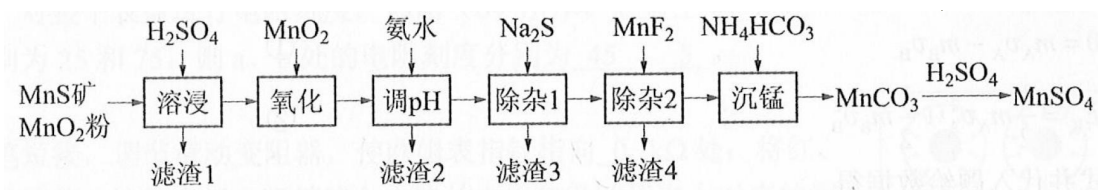
(3) 碘单质与硫离子的反应： $\text{S}^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{I}^-$ ；碘单质与淀粉混合为蓝色，用硫代硫酸钠滴定过量的 I_2 ，故终点颜色变化为浅蓝色至无色；根据氧化还原反应得失电子数相等，利用关系式法解题；根据化合价升降相等列关系式，设硫离子物质的量为 n mol：



$$n + \frac{1}{2} \times 0.1V \times 10^{-3} \text{ mol} = 25 \times 0.1V \times 10^{-3} \text{ mol}, \text{ 得 } n = (25 - \frac{1}{2}V) \times 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{则样品中硫离子含量为: } \frac{n \times M(\text{S}^{2-})}{m} \times 100\% = \frac{(25.00 - \frac{1}{2}V) \times 0.1000 \times 32}{m \times 1000} \times 100\%。$$

3. [2019·新课标III] 高纯硫酸锰作为合成镍钴锰三元正极材料的原料，工业上可由天然二氧化锰粉与硫化锰矿（还含Fe、Al、Mg、Zn、Ni、Si等元素）制备，工艺如下图所示。回答下列问题：



相关金属离子 $[c_0(M^{n+})=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 形成氢氧化物沉淀的 pH 范围如下：

金属离子	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
开始沉淀的 pH	8.1	6.3	1.5	3.4	8.9	6.2	6.9
沉淀完全的 pH	10.1	8.3	2.8	4.7	10.9	8.2	8.9

- (1) “滤渣1”含有S和_____；写出“溶浸”中二氧化锰与硫化锰反应的化学方程式_____。
- (2) “氧化”中添加适量的 MnO_2 的作用是_____。
- (3) “调pH”除铁和铝，溶液的pH范围应调节为_____~6之间。
- (4) “除杂1”的目的是除去 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} ，“滤渣3”的主要成分是_____。
- (5) “除杂2”的目的是生成 MgF_2 沉淀除去 Mg^{2+} 。若溶液酸度过高， Mg^{2+} 沉淀不完全，原因是_____。
- (6) 写出“沉锰”的离子方程式_____。
- (7) 层状镍钴锰三元材料可作为锂离子电池正极材料，其化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ，其中Ni、Co、Mn的化合价分别为+2、+3、+4。当 $x=y=\frac{1}{3}$ 时， $z=$ _____。

【答案】 (1) SiO_2 （不溶性硅酸盐） $\text{MnO}_2 + \text{MnS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{MnSO}_4 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}

(3) 4.7

(4) NiS 和 ZnS

(5) F^- 与 H^+ 结合形成弱电解质 HF ， $\text{MgF}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$ 平衡向右移动

(6) $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(7) $\frac{1}{3}$

【解析】(1) Si 元素以 SiO_2 或不溶性硅盐存在, SiO_2 与硫酸不反应, 所以滤渣 I 中除了 S 还有 SiO_2 ; 在硫酸的溶浸过程中, 二氧化锰和硫化锰发生了氧化还原反应, 二氧化锰作氧化剂, 硫化锰作还原剂, 方程式为: $\text{MnO}_2 + \text{MnS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 二氧化锰作为氧化剂, 使得 MnS 反应完全, 且将溶液中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。

(3) 由表中数据知 pH 在 4.7 时, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉淀完全, 所以应该控制 pH 在 4.7~6 之间。

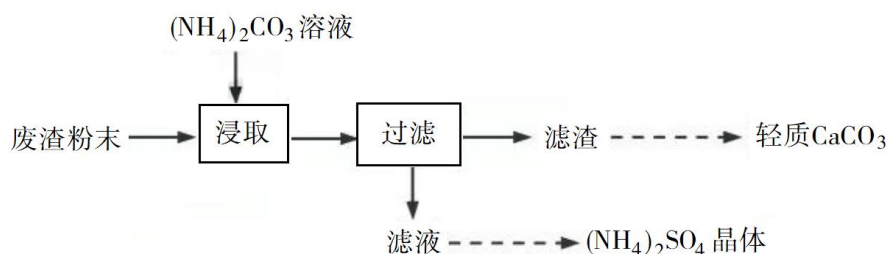
(4) 根据题干信息, 加入 Na_2S 除杂为了除去锌离子和镍离子, 所以滤渣 3 是生成的沉淀 ZnS 和 NiS 。

(5) 由 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ 知, 酸度过大, F^- 浓度减低, 使得 $\text{MgF}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$ 平衡向沉淀溶解方向移动, Mg^{2+} 沉淀不完全。

(6) 根据题干信息沉锰的过程是生成了 MnCO_3 沉淀, 所以反应离子方程式为:
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

(7) 根据化合物中各元素化合价代数和为 0 的规律得: $1 + 2x + 3y + 4z = 6$, 已知, $x = y = 1/3$, 带入计算得: $z = 1/3$ 。

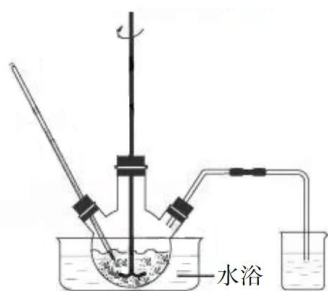
4. [2019·江苏卷] 实验室以工业废渣 (主要含 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 还含少量 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3) 为原料制取轻质 CaCO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体, 其实验流程如下:



(1) 室温下, 反应 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 达到平衡, 则溶液中 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$
 ▲ $[K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 4.8 \times 10^{-5}, K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 3 \times 10^{-9}]$ 。

(2) 将氨水和 NH_4HCO_3 溶液混合, 可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液, 其离子方程式为 ▲; 浸取废渣时, 向 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中加入适量浓氨水的目的是 ▲。

(3) 废渣浸取在如图所示的装置中进行。控制反应温度在 60~70 °C, 搅拌, 反应 3 小时。温度过高将会导致 CaSO_4 的转化率下降, 其原因是 ▲; 保持温度、反应时间、反应物和溶剂的量不变, 实验中提高 CaSO_4 转化率的操作有 ▲。



(4) 滤渣水洗后，经多步处理得到制备轻质 CaCO_3 所需的 CaCl_2 溶液。设计以水洗后的滤渣为原料，制取 CaCl_2 溶液的实验方案：____▲____[已知 $\text{pH}=5$ 时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀完全； $\text{pH}=8.5$ 时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 开始溶解。实验中必须使用的试剂：盐酸和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$]。

【答案】 (1) 1.6×10^4

(2) $\text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)

增加溶液中 CO_3^{2-} 的浓度，促进 CaSO_4 的转化

(3) 温度过高， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分解 加快搅拌速率

(4) 在搅拌下向足量稀盐酸中分批加入滤渣，待观察不到气泡产生后，过滤，向滤液中分批加入少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，用 pH 试纸测量溶液 pH ，当 pH 介于5~8.5时，过滤

【解析】

(1) 反应 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 达到平衡时，溶液中

$$\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.8 \times 10^{-5}}{3 \times 10^{-9}} = 1.6 \times 10^4。$$

(2) NH_4HCO_3 属于酸式盐，与氨水反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，反应的化学方程式为

$\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [或 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$]，离子方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)；浸取废渣时，加入的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 属于弱酸弱碱盐，溶液中存在水解平衡：

$\text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，加入适量浓氨水，水解平衡逆向移动，溶液中 CO_3^{2-} 的浓度增大，反应 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 正向移动，促进 CaSO_4 的转化。

(3) 由于铵盐具有不稳定性，受热易分解，所以温度过高， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分解，从而使 CaSO_4 转化率下降；由于浸取过程中的反应属于固体与溶液的反应（或发生沉淀的转化），保持温度、反应时间、反应物和溶剂的量不变，提高 CaSO_4 转化率即提高反应速率，结合外界条件对化学

反应速率的影响，实验过程中提高 CaSO_4 转化率的操作为加快搅拌速率（即增大接触面积，加快反应速率，提高浸取率）。

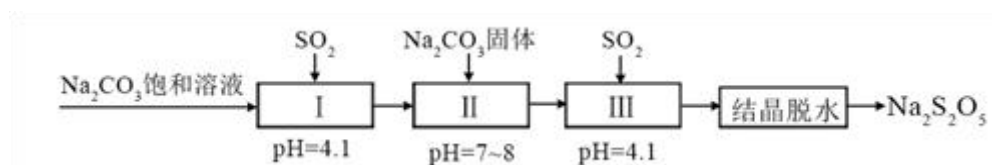
（4）工业废渣主要含 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，还含有少量 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液浸取，其中 CaSO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反应生成 CaCO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 都不反应，过滤后所得滤渣中含 CaCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ；若以水洗后的滤渣为原料制取 CaCl_2 溶液，根据题给试剂，首先要加入足量盐酸将 CaCO_3 完全转化为 CaCl_2 ，发生的反应为 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ，与此同时发生反应 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ， SiO_2 不反应，经过滤除去 SiO_2 ；得到的滤液中含 CaCl_2 、 AlCl_3 、 FeCl_3 ，根据“ $\text{pH}=5$ 时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀完全， $\text{pH}=8.5$ 时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 开始溶解”，为了将滤液中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 完全除去，应加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节溶液的 pH 介于 $5 \sim 8.5$ [加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的过程中要边加边测定溶液的 pH]，然后过滤即可制得 CaCl_2 溶液。

【2018 年】

1. （2018·全国卷I）焦亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ）在医药、橡胶、印染、食品等方面应用广泛。回答下列问题：

（1）生产 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ，通常是由 NaHSO_3 过饱和溶液经结晶脱水制得。写出该过程的化学方程式_____。

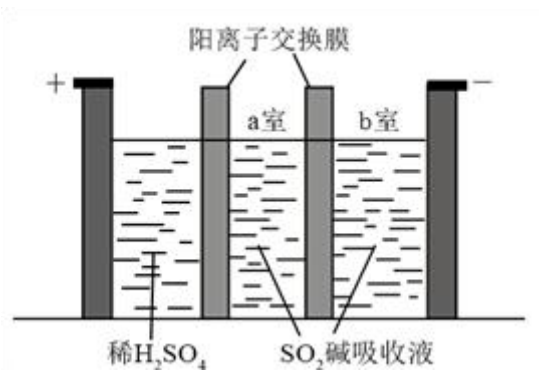
（2）利用烟道气中的 SO_2 生产 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的工艺为：



① $\text{pH}=4.1$ 时，I 中为_____溶液（写化学式）。

②工艺中加入 Na_2CO_3 固体、并再次充入 SO_2 的目的是_____。

（3）制备 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 也可采用三室膜电解技术，装置如图所示，其中 SO_2 碱吸收液中含有 NaHSO_3 和 Na_2SO_3 。阳极的电极反应式为_____。电解后，_____室的 NaHSO_3 浓度增加。将该室溶液进行结晶脱水，可得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。



(4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 可用作食品的抗氧化剂。在测定某葡萄酒中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 残留量时，取 50.00 mL 葡萄酒样品，用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘标准液滴定至终点，消耗 10.00 mL。滴定反应的离子方程式为_____，该样品中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的残留量为_____ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 SO_2 计)。

【答案】 (1). $2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (2). ① NaHSO_3 ② 得到 NaHSO_3 过饱和溶液

(3). $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$ a (4). $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+$ 0.128

【解析】

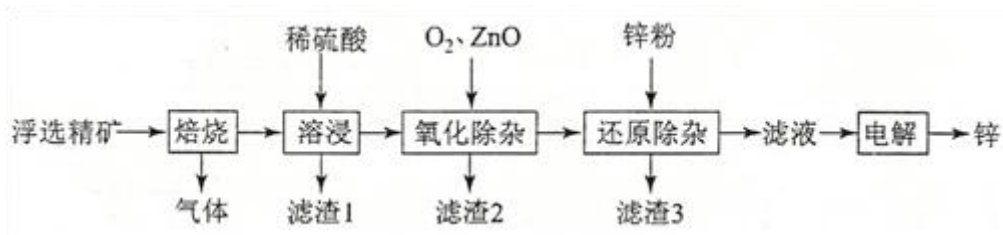
(1) 亚硫酸氢钠过饱和溶液脱水生成焦亚硫酸钠，根据原子守恒可知反应的方程式为 $2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ；

(2) ① 碳酸钠饱和溶液吸收 SO_2 后的溶液显酸性，说明生成物是酸式盐，即 I 中为 NaHSO_3 ；
② 要制备焦亚硫酸钠，需要制备亚硫酸氢钠过饱和溶液，因此工艺中加入碳酸钠固体、并再次充入二氧化硫的目的是得到 NaHSO_3 过饱和溶液；

(3) 阳极发生失去电子的氧化反应，阳极区是稀硫酸，氢氧根放电，则电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$ 。阳极区氢离子增大，通过阳离子交换膜进入 a 室与亚硫酸钠结合生成亚硫酸钠。阴极是氢离子放电，氢氧根浓度增大，与亚硫酸氢钠反应生成亚硫酸钠，所以电解后 a 室中亚硫酸氢钠的浓度增大。

(4) 单质碘具有氧化性，能把焦亚硫酸钠氧化为硫酸钠，反应的方程式为 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+$ ；消耗碘的物质的量是 0.0001 mol ，所以焦亚硫酸钠的残留量 (以 SO_2 计) 是 $\frac{0.0001 \text{ mol} \times 64 \text{ g/mol}}{0.05 \text{ L}} = 0.128 \text{ g/L}$ 。

2. (2018·全国卷 II) 我国是世界上最早制得和使用金属锌的国家，一种以闪锌矿 (ZnS ，含有 SiO_2 和少量 FeS 、 CdS 、 PbS 杂质) 为原料制备金属锌的流程如图所示：



相关金属离子 $[c_0(M^{n+})=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 形成氢氧化物沉淀的 pH 范围如下：

金属离子	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
开始沉淀的 pH	1.5	6.3	6.2	7.4
沉淀完全的 pH	2.8	8.3	8.2	9.4

回答下列问题：

- 焙烧过程中主要反应的化学方程式为_____。
- 滤渣 1 的主要成分除 SiO_2 外还有_____；氧化除杂工序中 ZnO 的作用是_____，若不通入氧气，其后果是_____。
- 溶液中的 Cd^{2+} 可用锌粉除去，还原除杂工序中反应的离子方程式为_____。
- 电解硫酸锌溶液制备单质锌时，阴极的电极反应式为_____；沉积锌后的电解液可返回_____工序继续使用。

【答案】 (1). $\text{ZnS} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{ZnO} + \text{SO}_2$ (2). PbSO_4 (3). 调节溶液的 pH (4). 无法除去杂质 Fe^{2+} (5). $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$ (6). $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ (7). 溶浸

【解析】焙烧时硫元素转化为 SO_2 ，然后用稀硫酸溶浸，生成硫酸锌、硫酸亚铁和硫酸镉，二氧化硅与稀硫酸不反应转化为滤渣，由于硫酸铅不溶于水，因此滤渣 1 中还含有硫酸铅。由于沉淀亚铁离子的 pH 较大，需要将其氧化为铁离子，通过控制 pH 得到氢氧化铁沉淀；滤液中加入锌粉置换出 Cd，最后将滤液电解得到金属锌，据此将解答。

(1) 由于闪锌矿的主要成分是 ZnS ，因此焙烧过程中主要反应的化学方程式为

$$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2。$$

(2) 由于硫酸铅不溶于水，因此滤渣 1 的主要成分除 SiO_2 外还有 PbSO_4 ；要测定铁离子，需要调节溶液的 pH，又因为不能引入新杂质，所以需要利用氧化锌调节 pH，即氧化除杂工序中

ZnO 的作用是调节溶液的 pH 。根据表中数据可知沉淀亚铁离子的 pH 较大，所以若不通入氧气，其后果是无法除去杂质 Fe^{2+} 。

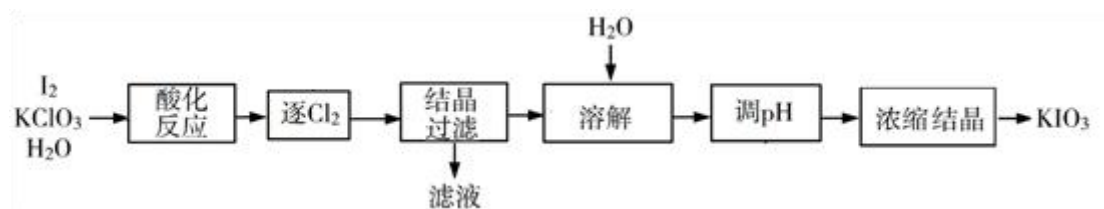
(3) 溶液中的 Cd^{2+} 可用锌粉除去，反应的离子方程式为 $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$ 。

(4) 电解硫酸锌溶液制备单质锌时，阴极发生得到电子的还原反应，因此阴极是锌离子放电，则阴极的电极反应式为 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ ；阳极是氢氧根放电，破坏水的电离平衡，产生氢离子，所以电解后还有硫酸产生，因此沉积锌后的电解液可返回溶浸工序继续使用。

3. (2018·全国卷III) KIO_3 是一种重要的无机化合物，可作为食盐中的补碘剂。回答下列问题：

(1) KIO_3 的化学名称是_____。

(2) 利用“ KClO_3 氧化法”制备 KIO_3 工艺流程如下图所示：



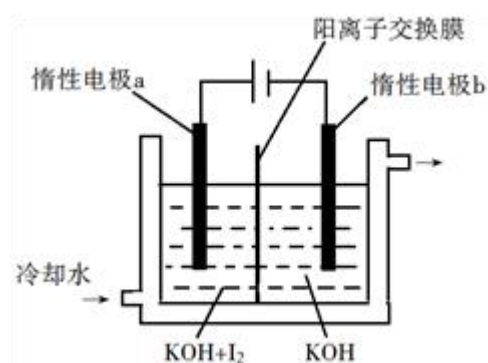
“酸化反应”所得产物有 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 、 Cl_2 和 KCl 。“逐 Cl_2 ”采用的方法是_____。“滤液”中的溶质主要是_____。“调 pH ”中发生反应的化学方程式为_____。

(3) KIO_3 也可采用“电解法”制备，装置如图所示。

①写出电解时阴极的电极反应式_____。

②电解过程中通过阳离子交换膜的离子主要为_____，其迁移方向是_____。

③与“电解法”相比，“ KClO_3 氧化法”的主要不足之处有_____（写出一处）。



【答案】(1). 碘酸钾 (2). 加热 (3). KCl (4). $\text{KH}(\text{IO}_3)_2 + \text{KOH} = 2\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{HIO}_3 + \text{KOH} = \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ (5). $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ (6). K^+ (7). a 到 b (8). 产生 Cl_2 易污染环境

【解析】

(1) 根据氯酸钾 (KClO_3) 可以推测 KIO_3 为碘酸钾。

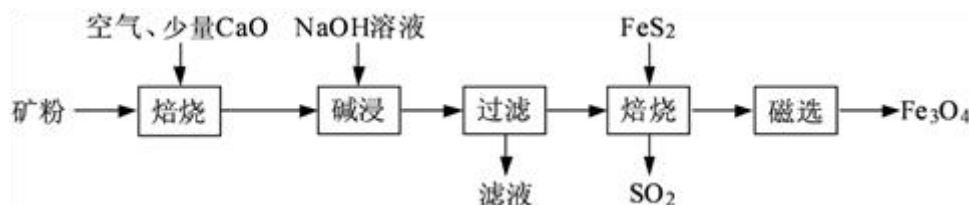
(2) 将溶解在溶液中的气体排出的一般方法是将溶液加热，原因是气体的溶解度是随温度上升而下减小。第一步反应得到的产品中氯气在“逐 Cl_2 ”时除去，根据图示，碘酸钾在最后得到，所以过滤时 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 应该在滤渣中，所以滤液中主要为 KCl 。“调 pH”的主要目的是将 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 转化为 KIO_3 ，所以方程式为： $\text{KH}(\text{IO}_3)_2 + \text{KOH} = 2\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

(3) ①由图示，阴极为氢氧化钾溶液，所以反应为水电离的氢离子得电子，反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ 。

②电解时，溶液中的阳离子应该向阴极迁移，明显是溶液中大量存在的钾离子迁移，方向为由左向右，即由 a 到 b。

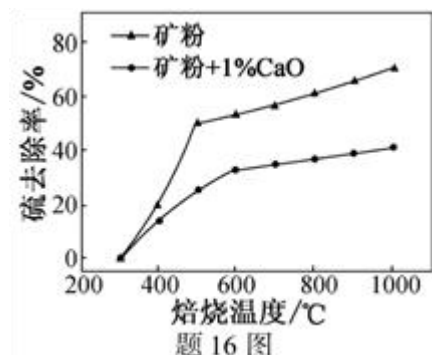
③ KClO_3 氧化法的最大不足之处在于，生产中会产生污染环境的氯气。

4. (2018·江苏卷) 以高硫铝土矿(主要成分为 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 ，少量 FeS_2 和金属硫酸盐)为原料，生产氧化铝并获得 Fe_3O_4 的部分工艺流程如下：



(1) 焙烧过程均会产生 SO_2 ，用 NaOH 溶液吸收过量 SO_2 的离子方程式为_____。

(2) 添加 1% CaO 和不添加 CaO 的矿粉焙烧，其硫去除率随温度变化曲线如题 16 图所示。



已知：多数金属硫酸盐的分解温度都高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$

$$\text{硫去除率} = \left(1 - \frac{\text{焙烧后矿粉中硫元素总质量}}{\text{焙烧前矿粉中硫元素总质量}} \right) \times 100\%$$

①不添加 CaO 的矿粉在低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧时，去除的硫元素主要来源于_____。

② $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧时，添加 1% CaO 的矿粉硫去除率比不添加 CaO 的矿粉硫去除率低，其主要原因是_____。

(3) 向“过滤”得到的滤液中通入过量 CO_2 ，铝元素存在的形式由_____ (填化学式) 转化为_____。

_____（填化学式）。

（4）“过滤”得到的滤渣中含大量的 Fe_2O_3 。 Fe_2O_3 与 FeS_2 混合后在缺氧条件下焙烧生成 Fe_3O_4 和 SO_2 ，理论上完全反应消耗的 $n(\text{FeS}_2) : n(\text{Fe}_2\text{O}_3) =$ _____。

【答案】（12分）

（1） $\text{SO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-$

（2）① FeS_2

② 硫元素转化为 CaSO_4 而留在矿粉中

（3） NaAlO_2 $\text{Al}(\text{OH})_3$

（4）1 : 16

【解析】根据流程，矿粉焙烧时 FeS_2 与 O_2 反应生成 Fe_2O_3 和 SO_2 ，在空气中 CaO 可将 SO_2 转化为 CaSO_4 ；“碱浸”时 Al_2O_3 、 SiO_2 转化为溶于水的 NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 ； Fe_2O_3 与 FeS_2 混合后在缺氧条件下焙烧生成 Fe_3O_4 和 SO_2 ，

（1）过量 SO_2 与 NaOH 反应生成 NaHSO_3 和 H_2O ，反应的化学方程式为 $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$ ，离子方程式为 $\text{SO}_2 + \text{OH}^- = \text{HSO}_3^-$ 。

（2）① 根据题给已知，多数金属硫酸盐的分解温度高于 600°C ，不添加 CaO 的矿粉低于 500°C 焙烧时，去除的硫元素主要来源于 FeS_2 。

② 添加 CaO ， CaO 起固硫作用，添加 CaO 发生的反应为 $2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CaSO}_4$ ，根据硫去除率的含义， 700°C 焙烧时，添加 1% CaO 的矿粉硫去除率比不添加 CaO 的矿粉硫去除率低的原因是：硫元素转化为 CaSO_4 留在矿粉中。

（3）“碱浸”时 Al_2O_3 、 SiO_2 转化为溶于水的 NaAlO_2 、 Na_2SiO_3 ，向“过滤”得到的滤液中通入过量 CO_2 ， CO_2 与 NaAlO_2 反应生成 NaHCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，反应的离子方程式为 $\text{CO}_2 + \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{HCO}_3^-$ ，即 Al 元素存在的形式由 NaAlO_2 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

（4） Fe_2O_3 与 FeS_2 混合后在缺氧条件下焙烧生成 Fe_3O_4 和 SO_2 ，反应的化学方程式为

$\text{FeS}_2 + 16\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} 11\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{SO}_2 \uparrow$ ，理论上完全反应消耗的 $n(\text{FeS}_2) : n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1:16$ 。

5.（2018·江苏卷）以 Cl_2 、 NaOH 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ （尿素）和 SO_2 为原料可制备 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （水合肼）和无水 Na_2SO_3 ，其主要实验流程如下：

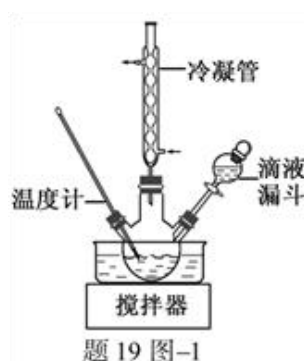


已知：① $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 是放热反应。

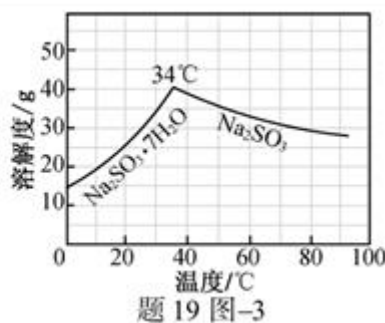
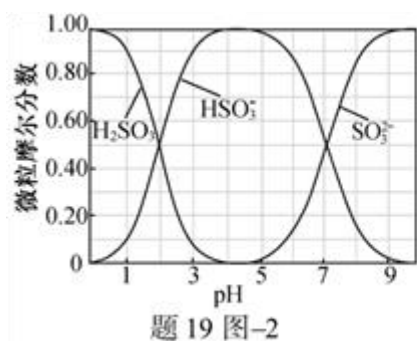
② $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沸点约 118°C ，具有强还原性，能与 NaClO 剧烈反应生成 N_2 。

(1) 步骤I制备 NaClO 溶液时，若温度超过 40°C ， Cl_2 与 NaOH 溶液反应生成 NaClO_3 和 NaCl ，其离子方程式为_____；实验中控制温度除用冰水浴外，还需采取的措施是_____。

(2) 步骤II合成 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的装置如题 19 图-1 所示。 NaClO 碱性溶液与尿素水溶液在 40°C 以下反应一段时间后，再迅速升温至 110°C 继续反应。实验中通过滴液漏斗滴加的溶液是_____；使用冷凝管的目的是_____。



(3) 步骤IV用步骤III得到的副产品 Na_2CO_3 制备无水 Na_2SO_3 （水溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 随 pH 的分布如题 19 图-2 所示， Na_2SO_3 的溶解度曲线如题 19 图-3 所示）。



①边搅拌边向 Na_2CO_3 溶液中通入 SO_2 制备 NaHSO_3 溶液。实验中确定何时停止通 SO_2 的实验操作为_____。

②请补充完整由 NaHSO_3 溶液制备无水 Na_2SO_3 的实验方案：_____，用少量无水乙醇洗涤，干燥，密封包装。

【答案】（15 分）

(1) $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 缓慢通入 Cl_2

(2) NaClO 碱性溶液 减少水合肼的挥发

(3) ①测量溶液的 pH，若 pH 约为 4，停止通 SO_2

②边搅拌边向 NaHSO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液，测量溶液 pH，pH 约为 10 时，停止滴加 NaOH 溶液，加热浓缩溶液至有大量晶体析出，在高于 34°C 条件下趁热过滤

【解析】步骤 I 中 Cl_2 与 NaOH 溶液反应制备 NaClO ；步骤 II 中的反应为 NaClO 碱性溶液与尿素水溶液反应制备水合肼，；步骤 III 分离出水合肼溶液；步骤 IV 由 SO_2 与 Na_2CO_3 反应制备 Na_2SO_3 。

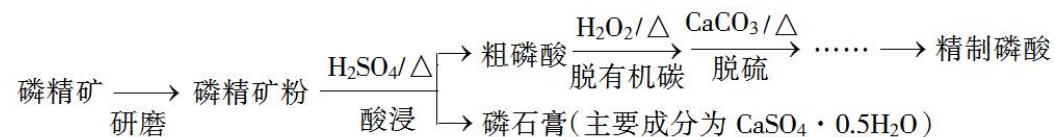
(1) 温度超过 40°C ， Cl_2 与 NaOH 溶液发生歧化反应生成 NaClO_3 、 NaCl 和 H_2O ，反应的化学方程式为 $3\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，离子方程式为 $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。由于 Cl_2 与 NaOH 溶液的反应为放热反应，为了减少 NaClO_3 的生成，应控制温度不超过 40°C 、减慢反应速率；实验中控制温度除用冰水浴外，还需采取的措施是：缓慢通入 Cl_2 。

(2) 步骤 II 中的反应为 NaClO 碱性溶液与尿素水溶液反应制备水合肼，由于水合肼具有强还原性、能与 NaClO 剧烈反应生成 N_2 ，为了防止水合肼被氧化，应逐滴滴加 NaClO 碱性溶液，所以通过滴液漏斗滴加的溶液是 NaClO 碱性溶液。 NaClO 碱性溶液与尿素水溶液在 110°C 继续反应， $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沸点约 118°C ，使用冷凝管的目的是：减少水合肼的挥发。

(3) ①向 Na_2CO_3 溶液中通入 SO_2 制备 NaHSO_3 溶液，根据图示溶液 pH 约为 4 时， HSO_3^- 的摩尔分数最大，则溶液的 pH 约为 4 时停止通入 SO_2 ；实验中确定何时停止通入 SO_2 的实验操作为：测量溶液的 pH，若 pH 约为 4，停止通 SO_2 。

②由 NaHSO_3 溶液制备无水 Na_2SO_3 ，首先要加入 NaOH 将 NaHSO_3 转化为 Na_2SO_3 ，根据含硫微粒与 pH 的关系，加入 NaOH 应调节溶液的 pH 约为 10；根据 Na_2SO_3 的溶解度曲线，温度高于 34°C 析出 Na_2SO_3 ，低于 34°C 析出 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，所以从 Na_2SO_3 溶液中获得无水 Na_2SO_3 应控制温度高于 34°C 。由 NaHSO_3 溶液制备无水 Na_2SO_3 的实验方案为：边搅拌边向 NaHSO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液，测量溶液 pH，pH 约为 10 时，停止滴加 NaOH 溶液，加热浓缩溶液至有大量晶体析出，在高于 34°C 条件下趁热过滤，用少量无水乙醇洗涤，干燥，密封包装。

6. (2018·北京卷) 磷精矿湿法制备磷酸的一种工艺流程如下：

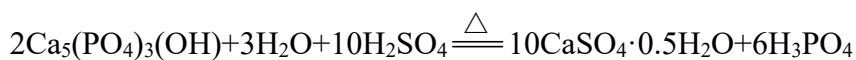


已知：磷精矿主要成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ，还含有 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 和有机碳等。

溶解度： $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) < \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

(1) 上述流程中能加快反应速率的措施有_____。

(2) 磷精矿粉酸浸时发生反应:



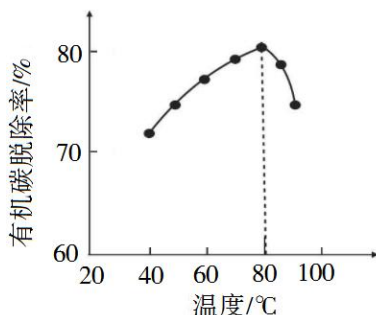
①该反应体现出酸性关系: H_3PO_4 _____ H_2SO_4 (填“>”或“<”)。

②结合元素周期律解释①中结论: P和S电子层数相同, _____。

(3) 酸浸时, 磷精矿中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 所含氟转化为 HF , 并进一步转化为 SiF_4 除去。写出生成 HF 的化学方程式: _____。

(4) H_2O_2 将粗磷酸中的有机碳氧化为 CO_2 脱除, 同时自身也会发生分解。相同投料比、相同反应时间, 不同温度下的有机碳脱除率如图所示。80℃后脱除率变化的原因:

_____。



(5) 脱硫时, CaCO_3 稍过量, 充分反应后仍有 SO_4^{2-} 残留, 原因是_____; 加入 BaCO_3 可进一步提高硫的脱除率, 其离子方程式是_____。

(6) 取 $a\text{ g}$ 所得精制磷酸, 加适量水稀释, 以百里香酚酞作指示剂, 用 $b\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定至终点时生成 Na_2HPO_4 , 消耗 NaOH 溶液 $c\text{ mL}$ 。精制磷酸中 H_3PO_4 的质量分数是_____。

(已知: H_3PO_4 摩尔质量为 $98\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

【答案】(1) 研磨、加热

(2) ①<

②核电荷数 $\text{P}<\text{S}$, 原子半径 $\text{P}>\text{S}$, 得电子能力 $\text{P}<\text{S}$, 非金属性 $\text{P}<\text{S}$



(4) 80℃后, H_2O_2 分解速率大, 浓度显著降低



$$(6) \frac{0.049bc}{a}$$

【解析】（1）研磨能增大反应物的接触面积，加快反应速率，加热，升高温度加快反应速率；流程中能加快反应速率的措施有：研磨、加热。

（2）①根据“强酸制弱酸”的复分解反应规律，酸性： $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

②用元素周期律解释酸性： $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ ，P和S电子层数相同，核电荷数 $\text{P} < \text{S}$ ，原子半径 $\text{P} > \text{S}$ ，得电子能力 $\text{P} < \text{S}$ ，非金属性 $\text{P} < \text{S}$ 。

（3）根据“强酸制弱酸”的复分解反应规律， $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 与 H_2SO_4 反应生成 HF、磷石膏和磷酸，生成 HF 的化学方程式为 $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 10\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HF} \uparrow$ 。

（4）图示是相同投料比、相同反应时间，不同温度下的有机碳脱除率， 80°C 前温度升高反应速率加快，相同时间内有机碳脱除率增大； 80°C 后温度升高， H_2O_2 分解速率大， H_2O_2 浓度显著降低，反应速率减慢，相同条件下有机碳脱除率减小。

（5）脱硫时， CaCO_3 稍过量，充分反应后仍有 SO_4^{2-} 残留，原因是： CaSO_4 微溶于水。加入 BaCO_3 可进一步提高硫的脱除率，因为 BaSO_4 难溶于水，其中 SO_4^{2-} 与 BaCO_3 生成更难溶的 BaSO_4 和 CO_3^{2-} ， H_3PO_4 的酸性强于 H_2CO_3 ，在粗磷酸中 CO_3^{2-} 转化成 H_2O 和 CO_2 ，反应的离子方程式为 $\text{BaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 =$

$\text{BaSO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

（6）滴定终点生成 Na_2HPO_4 ，则消耗的 H_3PO_4 与 NaOH 物质的量之比为 1：2， $n(\text{H}_3\text{PO}_4)$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \times b \text{ mol/L} \times c \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{bc}{2000} \text{ mol}, m(\text{H}_3\text{PO}_4) \\ &= \frac{bc}{2000} \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = \frac{49bc}{1000} \text{ g} = 0.049bc \text{ g}, \text{精制磷酸中 } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 的质量分数为 } \frac{0.049bc}{a} \end{aligned}$$

