

元素强化 · 重难

专题 1 ▶ 常考元素篇 (Fe、Si、Al、Mg、Ca)

强化训练

1. (1) $3d^8 4s^2$ (1 分)

(2) 共价晶体 (2 分)

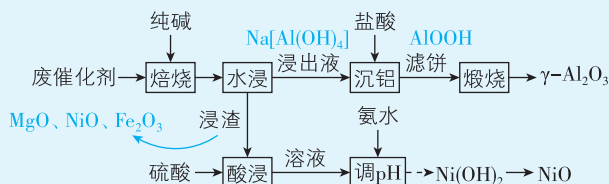
(3) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ (2 分)(4) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AlOOH} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(5) a (1 分) c (1 分)

(6) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgSO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(7) P204 中含有羟基, 容易形成分子间氢键, 同时让亲煤油端 (烃基) 与煤油接触 (2 分)

思路明晰

原料: 主— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 NiAl_2O_4 杂— Fe_2O_3 、 MgO 等目标产物: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 NiO

除杂元素: Fe、Mg

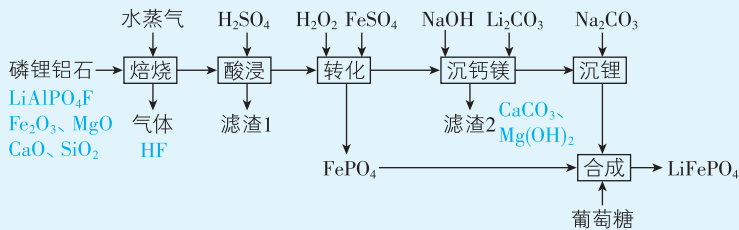
焙烧: 加入纯碱, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应生成 NaAlO_2 ;水浸: $\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 过滤得到 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 溶液;沉铝: “浸出液”与盐酸反应得到 AlOOH , “煅烧”得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

酸浸: “浸渣”溶于硫酸转化为对应金属阳离子进入“溶液”;

调 pH: 加氨水分步沉淀, 得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 最后分解得到 NiO 。【解析】(1) 镍的原子序数为 28, 位于第四周期第Ⅷ族, 属于 d 区元素, 基态 Ni 的电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$, 因此其价电子排布式为 $3d^8 4s^2$ 。(2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 硬度大、熔点高 (2 050 $^\circ\text{C}$), 符合共价晶体的特征, 故其晶体类型为共价晶体。(3) 氧化铝与碳酸钠经“焙烧”生成 NaAlO_2 和二氧化碳, 反应的化学方程式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ 。(4) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 溶液中加入盐酸生成 AlOOH 沉淀, 反应的离子方程式为 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AlOOH} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。(5) “酸浸”后的溶液中含有的金属离子为 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} , 分步沉淀需先沉淀除去 Fe^{3+} , 再沉淀 Ni^{2+} , 同时避免 Mg^{2+} 沉淀, 第一步除 Fe^{3+} : Fe^{3+} 完全沉淀的 pH 为 2.8, 需调 pH 至 2.8~6.21 (避免 Ni^{2+} 沉淀, Ni^{2+} 开始沉淀的 pH=6.23), 选 a; 第二步沉淀 Ni^{2+} : Ni^{2+} 完全沉淀的 pH 为 8.7, 需调 pH 至 8.7~9.2 (避免 Mg^{2+} 沉淀, Mg^{2+} 开始沉淀的 pH=9.2), 选 c。(6) “调 pH”沉镍后溶液中主要阳离子为 NH_4^+ 和 Mg^{2+} , 阴离子为 SO_4^{2-} (来自“酸浸”步骤), 且 pH=9, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量, 因此溶质主要成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgSO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

2. (1) 增大反应物间接接触面积,充分反应,提高反应速率(1分) $6\text{LiAlPO}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{AlPO}_4 + 6\text{HF}$ (2分)
- (2) 4.1 (1分) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 (1分)
- (3) $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{FePO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ (2分)
- (4) 0.02 (2分) 沉钙镁 (1分)
- (5) 1 896 (2分)

思路明晰



原料:磷锂铝石(主要成分为 LiAlPO_4F , 含少量 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2)

目标产物: LiFePO_4

除杂元素: Mg 、 Ca 、 Si 、 Al 、 F

焙烧: LiAlPO_4F 和水蒸气反应生成 Li_3PO_4 、 AlPO_4 、 Al_2O_3 和 HF ;

酸浸: 往焙烧后固体加 H_2SO_4 , AlPO_4 、 SiO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、部分 CaSO_4 不溶解形成滤渣1; 第(2)问

转化: H_2O_2 、 FeSO_4 与磷酸反应形成 FePO_4 沉淀;

沉钙镁: 形成 CaCO_3 沉淀和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀从而除去钙和镁;

沉锂: Na_2CO_3 将 Li^+ 转化为 Li_2CO_3 ;

合成: Li_2CO_3 与葡萄糖、 FePO_4 反应制得 LiFePO_4 。

【解析】(1) 由分析可知产物中有 Li_3PO_4 、 AlPO_4 、 Al_2O_3 、 HF , 设 LiAlPO_4F 化学计量数为 z , Li_3PO_4 、 AlPO_4 、 Al_2O_3 化学计量数分别为 a 、 b 、 c , 根据原子守恒, 可得: $a+b=z$ (P 守恒)、 $b+2c=z$ (Al 守恒)、 $3a=z$ (Li 守恒), 联立可得 $a:b:c=2:4:1$, 则 LiAlPO_4F 化学计量数为 6, 根据 F、H 原子守恒得 $6\text{LiAlPO}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{AlPO}_4 + 6\text{HF}$ 。

(2) AlPO_4 不溶解, 则有 $Q=c(\text{Al}^{3+}) \cdot c(\text{PO}_4^{3-}) \geq K_{\text{sp}}(\text{AlPO}_4)$, 得 $c(\text{PO}_4^{3-}) \geq \frac{1 \times 10^{-18}}{1 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 由 $K_{\text{a1}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot K_{\text{a3}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c^3(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$ 知, $c(\text{H}^+) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot K_{\text{a3}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c(\text{PO}_4^{3-})}} \leq \sqrt[3]{\frac{10^{-2.6} \times 10^{-7.8} \times 10^{-12.9} \times 0.01}{1 \times 10^{-13}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pH} \geq 4.1$ 。

(3) 转化中 Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与磷酸反应生成 FePO_4 沉淀, Fe 元素化合价由 +2 升至 +3, H_2O_2 中 O 元素化合价由 -1 降至 -2, 由得失电子守恒、原子守恒、电荷守恒配平得离子方程式: $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{FePO}_4 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(4) “沉锂”后所得溶液为 Li_2CO_3 饱和溶液, 由 $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = c^2(\text{Li}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$ 知, 得 $c(\text{Li}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-3}}{2.5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; “沉锂”后的母液分离 Na_2SO_4 后, 含有 Na^+ 、 Li^+ 、 CO_3^{2-} 、 OH^- , 可导入“沉钙镁”工序循环使用。

(5) 1 mol 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 被氧化为 CO_2 , C 的化合价从 0 升高到 +2, 1 mol 葡萄糖失去 12 mol 电子, FePO_4 转化为 LiFePO_4 , Fe 的化合价从 +3 降低到 +2, 1 mol FePO_4 得到 1 mol 电子, 根据得失电子守恒, 1 mol 葡萄糖可制备 12 mol LiFePO_4 , 质量为 $12 \text{ mol} \times 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1896 \text{ g}$ 。

专题2 ▶ 热考元素篇 (Au、Ag、Pd)

强化训练

3. (1) $\text{Cu}_2\text{O}_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (2分) 酸浸 (1分)

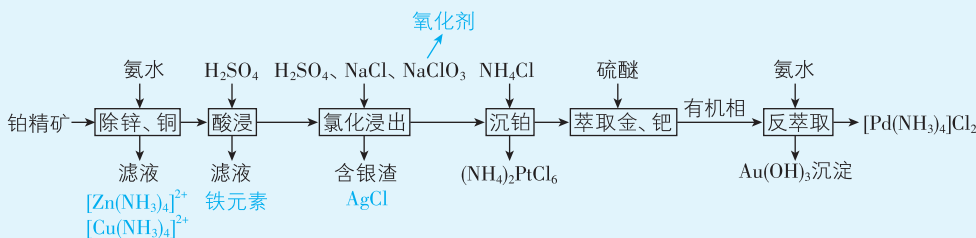
(2) ① $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^- \longrightarrow 2[\text{AuCl}_4]^-$ (2分) ② 温度升高, 氯气挥发, 溶液中 Cl_2 浓度降低, 导致浸出率下降 (2分)

③ AgCl (1分) 0.5 (2分)

(3) $[\text{PdCl}_3 \cdot \text{R}_2\text{S}]^-$ (1分)

(4) NH_4Cl (1分)

思路明晰



原料: 铂精矿 (含有 Zn、Cu、Fe、Ag、Pt、Pd、Au 等元素)

目标产物: Pt、Pd、Au

除杂元素: Zn、Cu、Fe、Ag

除锌、铜: 将锌、铜转化成可溶性氨配合物进入滤液;

酸浸: 将滤渣进行“酸浸”, 铁元素转化为可溶性硫酸盐进入滤液被除去, 贵金属仍留在固体中; 第(1)问

氯化浸出: NaClO_3 作为氧化剂, 在酸性条件下将 Pt、Pd、Au 氧化, 并与 Cl^- 形成稳定的配合物 (如 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{AuCl}_4]^-$) 进入溶液, 银则生成 AgCl 沉淀;

沉铂: 将 Pt 以难溶物 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 形式沉淀析出, 钯和金的配合物仍留在溶液中;

萃取金、钯: 利用有机溶剂硫醚, 将钯和金从水相萃取到有机相, 与其他杂质分离;

反萃取: 用氨水与有机相中的钯配合物反应, 生成 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 并转移至水相, 金则以 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 沉淀形式分离。

【解析】 (2) ① 根据氯元素化合价变化 $\overset{+5}{\text{ClO}_3^-} \rightarrow \overset{0}{\text{Cl}_2} \rightarrow [\text{MCl}_n]^{x-}$, 可知 Cl_2 作为氧化剂氧化 Au 生成 $[\text{AuCl}_4]^-$, Au 溶解的离子方程式为 $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^- \longrightarrow 2[\text{AuCl}_4]^-$ 。② Cl_2 溶解度随温度升高而降低, 85°C 后, 继续升高温度, 氯气挥发, 溶液中 Cl_2 浓度降低, 导致浸出率下降。③ Ag 被氧化生成 AgCl 沉淀, 和 PbSO_4 进入含银渣; 反应 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^- (\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{AgCl}_2]^-\}}{c(\text{Cl}^-)} = 2 \times 10^{-5}$, 要求 $c\{[\text{AgCl}_2]^-\} < 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入得 $c(\text{Cl}^-) < \frac{1 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 类比金的萃取原理: $[\text{AuCl}_4]^- + \text{R}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{AuCl}_3 \cdot \text{R}_2\text{S} + \text{Cl}^-$, R_2S 取代 1 个 Cl^- ; Pd“氯化浸出”后在水相中以 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 形式存在, 1 个 Cl^- 被 R_2S 取代后得到 $[\text{PdCl}_3 \cdot \text{R}_2\text{S}]^-$ 。

(4) 在“反萃取”步骤中有 NH_4Cl 生成, 而在“沉铂”过程中, NH_4Cl 是原料, 故循环使用的物质应为 NH_4Cl 。

4. (1) 利用硝酸根离子在酸性条件下的强氧化性, 将 Ag 单质氧化 (2分)

(2) $\text{PbO} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (2分)

(3) AgCl 和 PbSO_4 (2分)

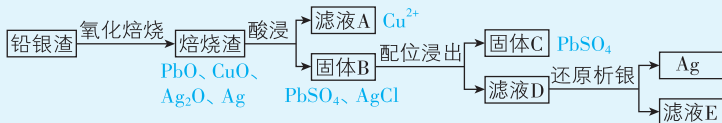
(4) 溶液 pH 增大抑制了 SO_3^{2-} 的水解, 即增大了 $c(\text{SO}_3^{2-})$, 促进 i 中的平衡正向移动 (2 分)

(5) 在 $\text{pH} \approx 9.7$ 时银浸出率已经足够高; 若加入 NaHSO_3 使 pH 降低至 8.0 以下, 银浸出率会明显下降 (2 分)

(6) 溶液中 SO_3^{2-} 被空气中的 O_2 氧化为 SO_4^{2-} , 使 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 降低, 配位平衡逆向移动; SO_3^{2-} 具有较强的还原性, 逐渐将 Ag^+ 还原为 Ag (2 分)

(7) $4 \quad 6 \quad 1 \quad \text{HCHO} \quad 4 \quad \text{Ag} \downarrow \quad 8 \quad \text{SO}_3^{2-} \quad 4 \quad \text{H}_2\text{O}$ (共 2 分)

思路明晰



原料: 铅银渣 (含 Pb、Ag、Cu 等金属)

目标产物: Ag

除杂元素: Pb、Cu

氧化焙烧: Pb、Cu 及部分 Ag 被氧化为 PbO、CuO 和 Ag_2O 。

酸浸: 使用 H_2SO_4 、NaCl 和硝酸钠混合液浸取焙烧渣; PbO 与硫酸反应生成难溶的 PbSO_4 沉淀进入固体 B; “氧化焙烧”时未反应的 Ag 单质在硫酸与硝酸钠的作用下生成 Ag^+ , Ag^+ 再与 Cl^- 结合, 转化为 AgCl 沉淀进入固体 B; Ag_2O 在 NaCl 和硫酸的作用下, 生成难溶的 AgCl 进入固体 B; CuO 则溶解为 Cu^{2+} 进入滤液 A。…………… 第 (1) (3) 问

配位浸出: AgCl 与配位剂 Na_2SO_3 形成可溶性配合物进入滤液 D, PbSO_4 进入固体 C。

【解析】(4) pH 增大, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 抑制 SO_3^{2-} 的水解, 从而使 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大, 使浸出平衡 $\text{AgCl} + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{Cl}^-$ 正向移动, 银浸出率升高。

(5) NaHSO_3 溶液呈酸性, 额外加 NaHSO_3 会让 pH 降低, 若 pH 降至 8.0 以下, 反而会使银浸出率下降。

(7) 甲醛被氧化为 CO_3^{2-} (C: 0 价 $\rightarrow$ +4 价), 1 mol HCHO 失去 4 mol 电子; Ag^+ 被还原为 Ag 单质 ($\text{Ag}: +1 \rightarrow 0$), 1 mol Ag 得到 1 mol 电子, 根据得失电子守恒、电荷守恒、原子守恒配平即可得 $4[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + 6\text{OH}^- + \text{HCHO} = 4\text{Ag} \downarrow + 8\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ 。

专题 3 ▶ 热考元素篇 (Li、Be、B、Ga、Sr)

强化训练

5. (1) 适当升高温度、搅拌、适当增大酸的浓度 (任写一点, 2 分)

(2) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{HCO}_3^-$ (2 分)

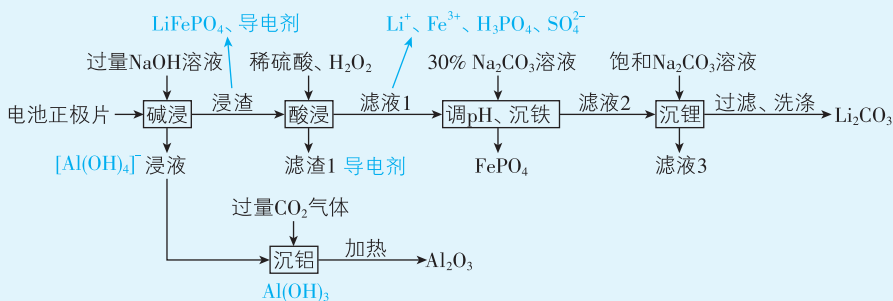
(3) 1:2 (2 分)

(4) 滴加几滴 KSCN 溶液, 溶液不显红色, 说明 Fe^{3+} 沉淀完全 (合理即可, 2 分)

(5) 硫酸 (或稀硫酸) (2 分) 无气泡产生 (2 分)

(6) 90 (2 分)

思路明晰



原料:废旧磷酸亚铁锂电池正极片(含铝箔、 LiFePO_4 活性材料和少量难溶于酸、碱的导电剂)

目标产物: Al_2O_3 、 Li_2CO_3 、 FePO_4

碱浸: Al 和过量氢氧化钠溶液反应生成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 浸液中含有 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$;

沉铝: 向浸液中通入过量的 CO_2 , 生成氢氧化铝沉淀, 加热得到氧化铝;

酸浸: 浸渣中含有 LiFePO_4 和少量难溶于酸、碱的导电剂, 加入稀硫酸和 H_2O_2 “酸浸”后, 少量难溶于酸、碱的导电剂过滤进入滤渣1中, LiFePO_4 与稀硫酸和 H_2O_2 反应, 滤液1中主要含有 Li^+ 、 Fe^{3+} 、 H_3PO_4 和 SO_4^{2-} ;

调 pH、沉铁: 加入 30% 的碳酸钠溶液, 调节 pH 得到磷酸铁沉淀;

沉锂: 向滤液2中加入饱和碳酸钠溶液, 生成碳酸锂, 经过滤、洗涤、干燥得到碳酸锂。

【解析】(1) 适当升高温度、搅拌、适当增大酸的浓度都可以加快反应速率, 提高“酸浸”效率。

(2) “碱浸”后, 浸液中含有 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 通入过量的 CO_2 , 发生反应的离子方程式为 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{HCO}_3^-$ 。

(3) 反应中, H_2O_2 中 O 元素化合价由 -1 降至 -2 , 作氧化剂, LiFePO_4 中 Fe 元素化合价由 $+2$ 升至 $+3$, 作还原剂, 消耗 1 mol H_2O_2 转移 2 mol e^- , 消耗 1 mol LiFePO_4 转移 1 mol e^- , 根据得失电子守恒, 该反应中氧化剂与还原剂的物质的量之比为 $1:2$ 。

(4) Fe^{3+} 遇 KSCN 溶液变红, 检验 Fe^{3+} 已沉淀完全的实验方法为取少量滤液2于试管中, 滴加几滴 KSCN 溶液, 若溶液不显红色, 说明 Fe^{3+} 沉淀完全。

(5) 滤液3中的溶质除少量 Na_2CO_3 外, 主要为 Na_2SO_4 , 若从滤液3中回收 Na_2SO_4 , 可以将 Na_2CO_3 转化为 Na_2SO_4 , 利用碳酸盐能与酸反应生成 CO_2 气体, 且考虑不引入杂质, 可以向滤液3中加入稀硫酸, 至无气泡产生。

(6) 滤液2中 $c(\text{Li}^+) = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入等体积 Na_2CO_3 溶液, 体积加倍, 稀释后: $c_{\text{初始}}(\text{Li}^+) = \frac{4}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知

$K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = c^2(\text{Li}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.6 \times 10^{-3}$, “沉锂”后生成 Li_2CO_3 沉淀, 滤液3中 $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入得: $c_{\text{平衡}}(\text{Li}^+) =$

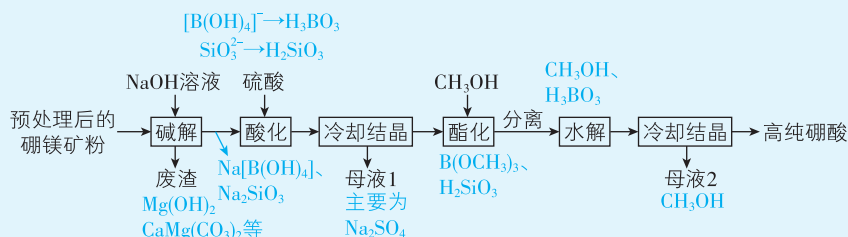
$$\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。 \text{沉淀率} = \frac{n_{\text{初始}}(\text{Li}^+) - n_{\text{平衡}}(\text{Li}^+)}{n_{\text{初始}}(\text{Li}^+)} \times 100\% = \frac{c_{\text{初始}}(\text{Li}^+) - c_{\text{平衡}}(\text{Li}^+)}{c_{\text{初始}}(\text{Li}^+)} \times 100\% = 90\%。$$

6. (1) p(2分) $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ (2分)

(2) Na_2SO_4 (1分) $35 \sim 37^\circ\text{C}$ 时, 硫酸钠和硼酸的溶解度差值最大, 有利于两者分离, 提高硼酸纯度 (2分)

(3) 蒸馏 (1分) 硼酸三甲酯分子间有较弱的范德华力, 故沸点较低; 而镁钙杂质属于离子化合物, 其晶体中有较强的离子键, 沸点较高 (2分) (4) 酯化 (2分) (5) 阳极 (2分)

思路明晰



原料: 硼镁矿[主要成分为 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, 以及少量 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 SiO_2 等]

目标产物: 高纯硼酸

碱解: $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 与 NaOH 反应, 镁元素转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 硼元素转化为 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 进入溶液, SiO_2 转化为 SiO_3^{2-} , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 难溶于碱, 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等一起形成废渣经过滤除去;

酸化: $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 转化为硼酸 (H_3BO_3), SiO_3^{2-} 转化为 H_2SiO_3 沉淀, 溶液中溶质为 Na_2SO_4 、 H_3BO_3 ;

冷却结晶: 利用硼酸和 Na_2SO_4 溶解度随温度变化的差异, 控制温度使硼酸结晶析出, Na_2SO_4 留在母液 1 中, 固体中含 H_3BO_3 、 H_2SiO_3 等;

酯化: 硼酸与过量甲醇 (CH_3OH) 反应, 硼元素转化为硼酸三甲酯 $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3]$, 利用硼酸三甲酯沸点低 (68°C) 的特点, 通过蒸馏, 将其从体系中蒸出, 与镁钙杂质等彻底分离;

水解: 硼酸三甲酯水解, 硼元素重新转化为硼酸, 同时生成甲醇;

冷却结晶: 水解得到的硼酸溶液经冷却结晶, 析出高纯硼酸晶体, 母液 2 中主要含甲醇, 可循环到“酯化”步骤使用。

第(4)问

【解析】(1) $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 与 NaOH 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, 离子方程式为 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 。

(2) 碱解液中含 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ 等, 加硫酸酸化至 $\text{pH}=3$, 发生的反应为 $2\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, 故 Y 为 Na_2SO_4 ; 由溶解度曲线可知, 温度为 $35\sim 37^\circ\text{C}$ 时, Na_2SO_4 和硼酸溶解度差异较大, 此时可使 Na_2SO_4 尽可能留在母液 1 中, 最大程度析出硼酸晶体。

(3) 硼酸三甲酯 $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3]$ 沸点为 68°C , 与镁钙杂质沸点差异大, 故采用蒸馏法分离; $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 是分子晶体, 分子间作用力为范德华力, 而镁钙杂质为离子化合物, 离子键远强于范德华力。

(5) 电解池中, 阳离子向阴极移动, 阴离子向阳极移动。图乙中 Na^+ 向电极 II 移动生成 NaOH , 电极 II 是阴极, 电极 I 是阳极, 发生反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, $\text{H}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^- \longrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

7. (1) 3d^{10} (1 分) 8 mol (1 分)

(2) $3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Na}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \downarrow + 6\text{H}^+$ (2 分)

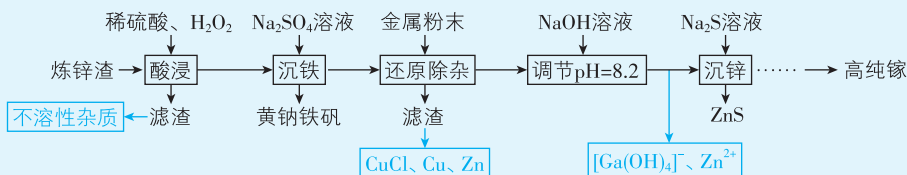
(3) 直接调 pH “沉铁”可能生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 不易除去 (2 分) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体容易吸附 Zn^{2+} 而造成 ZnS 产率降低 (2 分)

(4) 除去 Cl^- , 避免 Cl^- 影响后续镓的析出 (2 分)

(5) 当 pH 过高时, Zn^{2+} 将转化为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 较稳定不利于 ZnS 生成, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 直接沉淀, 会导致 ZnS 中混有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (2 分)

(6) 2.0×10^{-6} (2 分)

思路明晰



原料:炼锌渣(主要含 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 FeO 、一定量的 GaCl_3 和不溶性杂质)

目标产物: Ga 、 ZnS

除杂元素: Cu 、 Fe 等

酸浸:加入稀硫酸、 H_2O_2 “酸浸”,过滤除去不溶性杂质,将 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 FeO 转化为 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 。

沉铁:向滤液中加入 Na_2SO_4 溶液进行“沉铁”,得到 $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 。

还原除杂:根据题目信息可知,溶液中的氯离子会影响镓的析出,先加入 Cu 粉除去 Cl^- ,发生反应: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}$,再加入过量 Zn 粉除去剩余 Cu^{2+} 。……………第(4)问

调节 pH=8.2:加入 NaOH 溶液调节 pH 为 8.2,目的是将 Ga^{3+} 转化为 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 。……………第(5)问

沉锌:加入 Na_2S 溶液将 Zn^{2+} 转化为 ZnS 。

【解析】(1) 锌为 30 号元素,基态原子的价层电子排布式为 $3d^{10}4s^2$,则基态 Zn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^{10}$; $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 中, O 和 H 间存在 σ 键, O 与 Ga 以配位键(属于 σ 键)结合, $1 \text{ mol } [\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 中含有 σ 键的物质的量为 8 mol。

(2) “沉铁”时,加入硫酸钠溶液生成黄钠铁矾沉淀,此时溶液呈酸性,根据电荷守恒、原子守恒即可写出离子方程式。

(6) 设反应 $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + \text{NH}_4^+$ 平衡常数为 K_1 , 则 $K_1 = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c\{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- \}}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times$

$\frac{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})}{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times [c^3(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})] \times \frac{c\{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- \}}{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})} = K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \times K_{sp}[\text{Ga}(\text{OH})_3] \times K =$

$2.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-35} \times 1.0 \times 10^{34} = 2.0 \times 10^{-6}$ 。

8. (1) 煤油 (1 分)

(2) $\text{SrSO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{\text{微波加热}} \text{SrS} + 4\text{CO} \uparrow$ (2 分)

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgO (2 分)

(4) 8 : 1 (2 分) 随着蒸馏水的增加,在冷却结晶、过滤的过程中部分氢氧化锶留在母液中 (2 分)

(5) $\text{SO}_4^{2-} + \text{Sr}^{2+} \rightleftharpoons \text{SrSO}_4 \downarrow$ (2 分)

(6) B (2 分)

(7) $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 分)

思路明晰

原料:工业碳酸锶(含 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaCO_3 等杂质)

目标产物: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

除杂元素: Ca 、 Mg 、 Ba 等

煅烧、水浸:“煅烧”生成对应的氧化物 SrO 、 CaO 、 MgO 、 BaO , SrO 与水反应生成 $\text{Sr}(\text{OH})_2$, CaO 与水反应生成微溶于水的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, BaO 与水反应生成 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, MgO 难溶于水;滤渣主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgO 。……………第(3)问

【解析】(1) 锶与钙元素同主族,且锶的金属性强于钙,易与水、乙醇等物质反应,故金属锶应保存在煤油中。

(2) 根据氧化还原反应原理可知, SrSO_4 与过量焦炭隔绝空气微波加热生成硫化锶和 CO , 化学方程式为 $\text{SrSO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{\text{微波加热}} \text{SrS} + 4\text{CO} \uparrow$ 。

(4) 根据表中信息得质量比为 8 : 1 时 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的纯度和产率均相对较高;当质量比大于该比值时, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 产率减小,其原因是随着蒸馏水的增加,在冷却结晶、过滤的过程中部分氢氧化锶留在母液中。

(6) 氢氧化锶完全溶于水,与氯化镁反应后生成氯化锶和氢氧化镁沉淀,由于溶液 pH 变化明显,最简单的方法是测定不同时间反应液的 pH。

(7) 脱水过程失重为 H_2O 的质量。假设 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为 1 mol,则其质量为 267 g,在 170 °C 下预脱水,失重 33.7%,失去的质量为 $267 \text{ g} \times 33.7\% \approx 90 \text{ g}$,则失水的物质的量约为 $\frac{90}{2+16} \text{ mol} = 5 \text{ mol}$,此时产物的化学式为 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

专题 4 ▶ 热考元素篇 (Co、Ni、Ti)

强化训练

9. (1) 粉碎镍钴废渣、搅拌、适当升高温度、适当提高硫酸浓度 (任写两条,合理即可,2 分)

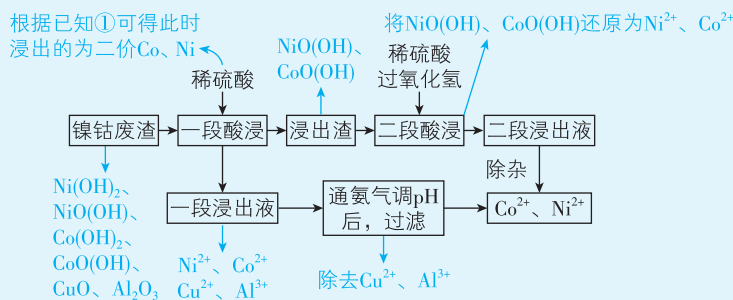
(2) $2\text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{NiSO}_4 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(3) $6.7 \leq \text{pH} < 7.15$ (2 分)

(4) 取最后一次洗涤液少许于试管中,加入足量氨水,若生成沉淀,则说明浸出渣洗涤干净 (2 分)

(5) 增大 (2 分) Cyanex272 (2 分) 0.4 (2 分)

思路明晰



【解析】(2) 结合思路明晰可知在二段酸浸中,利用过氧化氢的还原性将三价 Co 和 Ni 还原为二价, $1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1 \text{ mol } \text{O}_2$, 转移 $2 \text{ mol } e^-$, $1 \text{ mol } \text{NiO}(\text{OH}) \rightarrow 1 \text{ mol } \text{Ni}^{2+}$, 转移 $1 \text{ mol } e^-$, 故 $\text{NiO}(\text{OH})$ 与 H_2O_2 的化学计量数之比为 2:1, 反应在酸性条件下进行, 则产物为 O_2 、 NiSO_4 、 H_2O , 再结合元素守恒可得化学方程式。

(3) 通氨气调 pH 的目的是除去 Al 元素和 Cu 元素, 使之以沉淀的形式分离出来, 同时防止 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 沉淀。由 $\text{p}K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 19.6$ 可知 $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 10^{-19.6}$, 设 Cu^{2+} 恰好沉淀完全时 OH^- 浓度为 $c_1(\text{OH}^-)$, 则 $1 \times 10^{-5} \times c_1^2(\text{OH}^-) = 10^{-19.6}$, 可得 $c_1(\text{OH}^-) = 10^{-7.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同理可求出 Al^{3+} 恰好沉淀完全时的 OH^- 浓度小于 $c_1(\text{OH}^-)$, 又根据已知信息可知 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 10^{-14.7}$, $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 10^{-15.7}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 比 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 先沉淀, 设 Ni^{2+} 刚开始沉淀的 OH^- 浓度为 $c_2(\text{OH}^-)$, 则有 $0.01 \times c_2^2(\text{OH}^-) = 10^{-15.7}$, 可得 $c_2(\text{OH}^-) = 10^{-6.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故通氨气调 pH 时控制溶液 $6.7 \leq \text{pH} < 7.15$ 。

(5) 由题图可知, 钴、镍的萃取率随萃取剂浓度增大而增大; 由图可知, 当用 Cyanex272 作萃取剂时, 钴、镍萃取率相差较大, 分离效果更好; 当萃取剂浓度达到 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 再提高萃取剂浓度, 钴的萃取率升高不明显, 而镍的萃取率上升, 则保证分离钴、镍效果最好时的萃取剂浓度大约为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

10. (1) 第四周期第 IVB 族 (1 分)

(2) $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \longrightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(3) $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow 3\text{Fe}^{2+}$ (2 分)

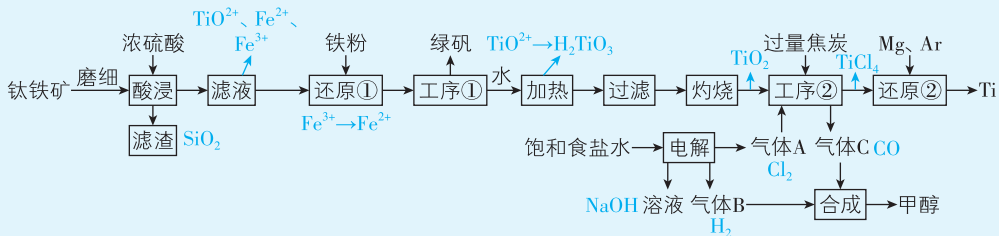
(4) 蒸发浓缩, 冷却结晶 (2 分) 减少晶体溶解损失; 乙醇易挥发, 有利于产品干燥 (2 分)

(5) C (2 分)

(6) 将甲醇液化分离;适当增大压强 (2 分)

(7) TiF_4 为离子晶体, TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 为分子晶体, 故 TiF_4 熔点最高; TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 相对分子质量依次增大, 分子间作用力依次增强, 故熔点依次升高 (2 分)

思路明晰



原料: 钛铁矿 (主要成分为 FeTiO_3 , 含有少量 Fe_2O_3 、 SiO_2)

目标产物: Ti 和绿矾

除杂元素: Si

酸浸: 钛铁矿中 FeTiO_3 转化为 TiO^{2+} , 铁元素的价态不改变, 转化为对应的硫酸盐, SiO_2 不反应, 以滤渣的形式除去;

还原①: 加入适量铁粉将滤液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 发生反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$; 第(3)问

工序①: 还原后滤液经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得到绿矾, 再用 75% 的乙醇溶液洗去表面杂质, 绿矾在乙醇溶液中的溶解度小, 且乙醇易挥发, 有利于产品干燥, 剩余滤液 (含 TiO^{2+}) 进入加热工序; 第(4)问

加热: 由已知②知发生反应 $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{TiO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$;

过滤、灼烧: 过滤出 H_2TiO_3 , 灼烧分解获得 TiO_2 , 发生反应 $\text{H}_2\text{TiO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

电解: 电解饱和食盐水生成氢气 (气体 B)、氯气 (气体 A) 和氢氧化钠溶液;

工序②: 过量焦炭、 Cl_2 与 TiO_2 发生反应 $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$, 气体 C 为 CO;

还原②: Ar 作保护气条件下, 用 Mg 将 TiCl_4 还原为 Ti, 发生反应 $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow[\text{Ar}]{\text{高温}} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$;

合成: CO 和氢气合成甲醇。

【解析】(1) Ti 为 22 号元素, 在元素周期表中的位置为第四周期第 IV B 族。

(2) 由已知①知, FeTiO_3 与浓硫酸反应生成 TiOSO_4 、 FeSO_4 和 H_2O , 则发生反应的化学方程式为 $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) = \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) “工序②”中加入过量焦炭, 生成 CO, A 错误; 氮气与镁在高温下发生反应, B 错误; 铝热反应制锰与“还原②”冶炼制钛, 均为用还原剂在高温条件下制备金属的热还原法, C 正确。

(6) 气体 C 为 CO, 气体 B 为 H_2 , 合成甲醇时发生反应 $\text{CO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$, 该反应为气体分子数减小的反应, 将甲醇液化分离和适当增大压强都能促进平衡正向移动, 提高甲醇的平衡产率。

(7) 由题表数据可知, TiF_4 熔点与其他三种物质相差较大, 则 TiF_4 与其他三种物质不属于同种晶体类型; TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 三者熔点较低, 且熔点随相对分子质量的增大而增大, 则三者应为分子晶体。

专题5 ▸ 热考元素篇 (Cr、Mn、V)

强化训练

11. (1) 粉碎矿石、适当增大硫酸浓度、适当提高浸取温度、延长浸取时间等 (任写一条, 1 分) 90~95 °C (2 分)

(2) $\text{ZnS} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{S}$ (2 分) 作催化剂 (1 分)

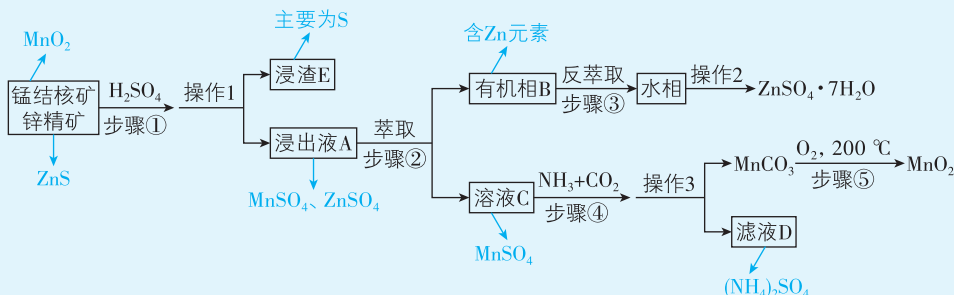
(3) 破坏矿物表面的硫膜 (2 分)

(4) 蒸发浓缩, 冷却结晶 (2 分)

(5) $\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ (2 分)

(6) Mn_2O_3 (2 分)

思路明晰



原料: 锰结核矿 (主要成分为 MnO_2)、锌精矿 (主要成分为 ZnS)

目标产物: MnO_2 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

步骤①: 锌精矿与锰结核矿加入硫酸酸浸后, 过滤, 得到的滤液中含有 MnSO_4 、 ZnSO_4 等。

步骤②: 进行萃取后, 进入水相的是 MnSO_4 , Zn 进入有机相。

步骤③: 反萃取后, 水相中含硫酸锌, 通过操作 2 (蒸发浓缩, 冷却结晶, 过滤, 洗涤, 干燥) 得到 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。…… 第(4)问

步骤④: 硫酸锰溶液中通入氨气和二氧化碳, 生成碳酸锰沉淀, 离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ 。…… 第(5)问

步骤⑤: MnCO_3 氧化加热得到 MnO_2 。

【解析】(1) 为了提高浸出率, 还可以通过粉碎矿石、适当增大硫酸浓度、适当提高浸取温度、延长浸取时间等方法来提高浸出率; 从锌、锰离子浸出率与温度的关系图中可知, 当温度为 90~95 °C, 锌、锰离子浸出率都比较高, 继续升高温度, 浸出率提升不大, 且耗费更多能源。

(2) 铁离子能够与硫化锌发生氧化还原反应, 离子方程式为 $\text{ZnS} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{S}$; Fe^{2+} 先与 MnO_2 反应后又生成, 且加入少量的 FeSO_4 能明显加快反应速率, FeSO_4 在该步骤中的作用为作催化剂。

(3) 步骤①生成的 S 会覆盖在矿物表面, 阻止对矿物的浸取, 四氯化碳可以破坏矿物表面的硫膜, 提高锰和锌的浸出率。

(6) 步骤⑤中的产物为 MnO_2 , MnO_2 摩尔质量为 $87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 8.7 g MnO_2 的物质的量为 0.1 mol, 含 0.1 mol Mn, Mn 的质量为 5.5 g, 530~1 000 °C 时固体质量为 7.9 g, 含 O 的质量为 $7.9 \text{ g} - 5.5 \text{ g} = 2.4 \text{ g}$, O 的物质的量为 0.15 mol, Mn、O 的原子个数比为 0.1 : 0.15 = 2 : 3, 则其化学式为 Mn_2O_3 。

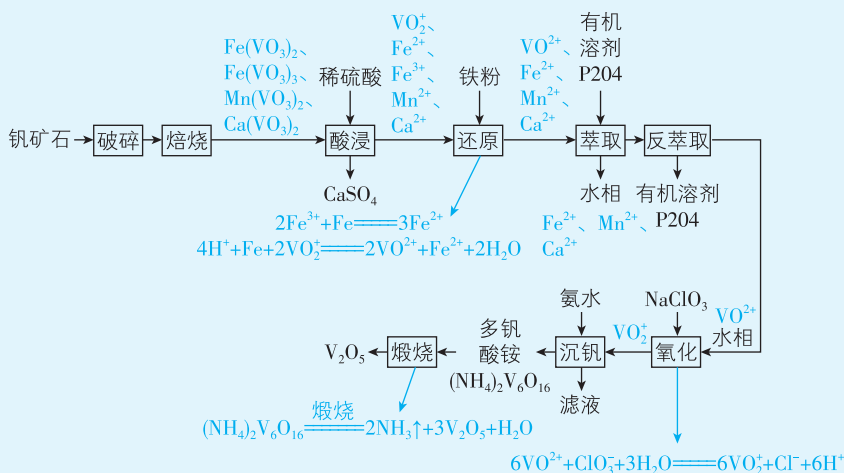
12. (1) $4\text{H}^+ + \text{Fe} + 2\text{VO}_2^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(2) 温度: 820 °C 左右 (800~830 °C 之间均可); 硫酸加入量: 6% (6%~6.5% 之间均可, 2 分) 降低多钒酸铵的溶解度, 减少损失 (2 分)

(3) NH_3 (或氨水)、有机溶剂 P204 (2 分)

(4) H_2O_2 (2 分) MnO (2 分) 2.5×10^2 (2 分)

思路明晰



酸浸:加入稀硫酸,Fe、Mn、Ca 生成对应的硫酸盐,钒以 VO_2^+ 形式存在, CaSO_4 微溶,大部分经过滤除去;

还原:加入铁粉,发生反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$, $4\text{H}^+ + \text{Fe} + 2\text{VO}_2^+ = 2\text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$; 第(1)问

萃取:有机溶剂 P204 对四价钒 (VO^{2+}) 具有高选择性, Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和少量的 Ca^{2+} 留在水相后经分液除去。

【解析】(2) 结合图甲、乙进行分析可知,适宜的工艺条件为温度:820 ℃ 左右 (800~830 ℃ 之间均可),硫酸加入量:6% (6%~6.5% 之间均可),此时钒的浸出率最高;由已知 iii 可知,洗涤多钒酸铵时要用冰水洗涤,目的是降低多钒酸铵的溶解度,减少溶解损失。

(3) 循环使用的物质具有“既消耗,又生成”的特点,根据工艺流程可知,“萃取”时消耗有机溶剂 P204,其在“反萃取”时又生成,“沉钒”时消耗氨水,在“煅烧”时发生反应 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \xrightarrow{\text{煅烧}} 2\text{NH}_3 \uparrow + 3\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$,生成 NH_3 ,则可循环利用的物质有 NH_3 (或氨水)、有机溶剂 P204。

(4) “萃取”分离后,所得水相中的金属离子有 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和少量的 Ca^{2+} ,欲得到 MnSO_4 溶液,需除去杂质 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} ,“沉钙”工序已除去 Ca^{2+} ,则“氧化”和“调 pH”工序应除去 Fe^{2+} ,结合各金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 可知,需将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,然后调溶液的 pH,使 Fe^{3+} 转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,为不引入杂质离子,可用 H_2O_2 溶液作氧化剂(不选用 MnO_2 ,是因为本流程的目的是回收 MnSO_4), MnO 调 pH。已知常温下 MnF_2 、 CaF_2 的 K_{sp} 分别为 5.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-10} ,“沉钙”后 $c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据 $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)}{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{MnF}_2)} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-8}$,则理论上 $c(\text{Mn}^{2+}) < \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{4 \times 10^{-8}} = \frac{10^{-5}}{4 \times 10^{-8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.5 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

13. (1) ① $2\text{CN}^- + 5\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCO}_3^- + \text{N}_2 \uparrow + 5\text{Cl}^-$ (2 分)

② ClO^- 氧化 CN^- ,使 $c(\text{CN}^-)$ 降低,平衡 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$ 正向移动, $c(\text{Ni}^{2+})$ 增大,利于生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀 (2 分)

(2) 预调 pH=7,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 低,平衡 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 正向移动, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 增大,生成 BaCrO_4 沉淀量增大;预调 pH=7 要加入更多的石灰乳,会将更多的 SO_4^{2-} 转化为 CaSO_4 沉淀,从而减少了溶液 1 中 SO_4^{2-} 的量,使更多的 Ba^{2+} 与 CrO_4^{2-} 反应生成 BaCrO_4 沉淀 (2 分)

(3) $2\text{BaCrO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} = 2\text{BaSO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (2 分)

(4) ① 保证废水中 Ba^{2+} 沉淀完全 (2 分) ② $\frac{13.7(c-b)}{a}$ (2 分)

思路明晰

原料:酸性含铬废水{含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 等}

目标:回收 Cr

预调 pH:加入石灰乳, SO_4^{2-} 转化为 CaSO_4 沉淀(微溶), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 转化成 CrO_4^{2-} ;

破氰: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀;

溶液 1 中加入 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,生成的沉淀 2 为 BaCrO_4 和 BaSO_4 ;

沉淀 2 中加入 H_2SO_4 , BaCrO_4 转化为 BaSO_4 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

【解析】(1)①NaClO 能氧化 CN^- ,生成无毒无味气体 N_2 和 HCO_3^- ,NaClO 被还原为 Cl^- , CN^- 失去 5 个电子, ClO^- 获得 2 个电子,根据得失电子守恒及元素守恒,可得反应的离子方程式: $2\text{CN}^- + 5\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCO}_3^- + \text{N}_2 \uparrow + 5\text{Cl}^-$ 。

(3)沉淀 2 中铬元素以 BaCrO_4 形式存在,六价铬 $[\text{Cr}(\text{VI})]$ 在水溶液中存在平衡: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$,则加入 H_2SO_4 后, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 减小, BaCrO_4 沉淀溶解平衡正向移动,生成的 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合生成 BaSO_4 沉淀,则反应的离子方程式为 $2\text{BaCrO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} = 2\text{BaSO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。

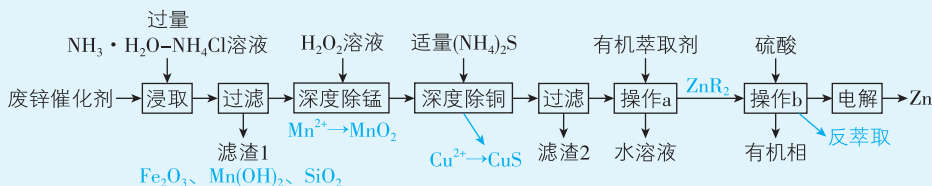
(4)②根据离子方程式: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{BaCrO}_4 \downarrow$,步骤 2 消耗的 HCl 与标准溶液中全部的 Na_2CrO_4 反应,步骤 1 中,与全部 Ba^{2+} 反应后剩余的 CrO_4^{2-} 和 HCl 反应,与全部 Ba^{2+} 反应的 Na_2CrO_4 的物质的量 $n(\text{CrO}_4^{2-}) = n(\text{H}^+) = (c-b) \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = (c-b) \times 10^{-4} \text{ mol}$,则 $n(\text{Ba}^{2+}) = (c-b) \times 10^{-4} \text{ mol}$, $m(\text{Ba}^{2+}) = 137 \times (c-b) \times 10^{-4} \text{ g}$,则废水中 Ba^{2+} 的含量为 $\frac{13.7(c-b)}{a} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

专题 6 ▸ 热考元素篇 (Cu、Zn)

强化训练

14. (1) 温度升高,氨气挥发量增加且 NH_4Cl 发生分解,生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的量减少,不利于废锌催化剂中锌的浸出(2 分)
- (2) Fe_2O_3 、 SiO_2 (1 分)
- (3) $\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)
- (4) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ZnS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 分)
- (5) NH_4Cl 、 H_2SO_4 (1 分)
- (6) ①(2 分) >(2 分) 键角③是双键和单键之间形成的角,双键电子云密度大,与单键的排斥力较大,键角较大,键角④是单键和单键之间形成的角,单键电子云密度小,与单键的排斥力较小,键角较小(2 分)

思路明晰



原料:主—ZnO

杂— Fe_2O_3 、 CuO 、 MnO 、 SiO_2

目标产物:金属 Zn

除杂元素:Fe、Cu、Mn、Si 等

浸取: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液作为浸取剂,提供 NH_3 ,使 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 形成稳定的配离子进入溶液,实现部分杂质的分离。

ZnO 和 CuO 分别转化为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 进入溶液,而 Fe_2O_3 、 SiO_2 等杂质不发生转化, MnO 与浸取剂发生反应生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

过滤: 滤渣 1 主要成分为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 ,滤液中含有 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等。…………… 第(2)问

深度除锰: H_2O_2 作氧化剂,在碱性条件下(溶液中存在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_2 ,反应的离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} +$

$2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$,从而进一步除去锰元素。…………… 第(3)问

深度除铜: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 提供 S^{2-} ,由于 $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 远小于 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS})$, S^{2-} 先与 Cu^{2+} 结合生成 CuS 沉淀,实现铜与锌的分离,但需控制用量,过多会导致 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 转化为 ZnS 沉淀,反应为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{ZnS} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

…………… 第(4)问

过滤: 将“深度除铜”后的混合物过滤,除去生成的 CuS 等沉淀,得到含有 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的滤液。

操作 a: 向过滤后的滤液中加入有机萃取剂进行萃取,发生反应 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{ZnR}_2 + 2\text{H}^+$ (HR 代表有机萃取剂), Zn 元素进入有机相。

操作 b: 加入硫酸将有机相中的锌反萃取出来,得到含 Zn^{2+} 的水溶液。

电解: 将反萃取得到的含 Zn^{2+} 的水溶液进行电解,在阴极上 Zn^{2+} 得到电子析出金属 Zn 。

【解析】(5) 加入有机萃取剂萃取分离出含锌的有机相,水溶液中含有氯化铵,加入硫酸反萃取得到含锌的水相,电解得到锌和硫酸,则整个过程中除有机萃取剂外还可循环利用的物质有 NH_4Cl 、 H_2SO_4 。

(6) N 和 O 相比, N 的电负性小,更容易提供孤电子对,形成的配位键更加稳定,故更加稳定的是配位键①。

15. (1) 第四周期第 V A 族 (1 分)

(2) $4\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ (2 分)

(3) $2\text{CuSO}_4 + \text{S} \xrightarrow{600\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{CuO} + 3\text{SO}_2 \uparrow$ (2 分)

(4) 二氯化四氨合铜(或氯化四氨合铜) (2 分)

(5) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{Cu} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (2 分)

(6) 除去可溶性杂质,且乙醇易挥发,便于干燥(或除去 CuCl 表面的盐酸和水分) (2 分) 防止 CuCl 在空气中被氧化 (1 分)

(7) $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ (2 分)

思路明晰

原料: 铜冶炼烟尘(主要含 S 、 As_2O_3 及 Cu 、 Pb 的硫酸盐)

目标: 回收砷、铜和铅

600 °C 焙烧: 根据已知信息, CuSO_4 分解生成 CuO 、 SO_2 和 O_2 , PbSO_4 未分解, As_2O_3 因沸点低被蒸出, S 被 CuSO_4 分解所得的 O_2 氧化为 SO_2 ,故发生的总反应的化学方程式为 $2\text{CuSO}_4 + \text{S} \xrightarrow{600\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{CuO} + 3\text{SO}_2 \uparrow$,最终所得气体含 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 和 SO_2 ,固体含 CuO 和 PbSO_4 ;…………… 第(3)问

冷凝: 气体经过冷凝分离,得到 As_2O_3 固体和 SO_2 气体;

碱浸取: 通入 O_2 的条件下, As_2O_3 经 NaOH 溶液浸取得到 Na_3AsO_4 溶液;

转化: SO_2 与 Na_2CO_3 、 Na_2S 反应生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $4\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$;…………… 第(2)问

氨浸取: 焙烧所得固体加入 HCl 、氨水后 CuO 转化为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, PbSO_4 不溶解;

还原及后续流程: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 加入 Cu 后反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 中加入硫酸后所得固体先后经盐酸、乙醇洗涤,得到较纯净的 CuCl ,未反应的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 在空气、液氨、 HCl 作用下再生为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$,循环到“还原”步骤中再利用。

【解析】(1) As 元素在元素周期表中第四周期第 V A 族。

(4) “再生”中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 在空气、液氨、HCl 作用下转化为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的名称为二氯化四氨合铜或氯化四氨合铜。

(5) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 与 Cu 反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, 化学方程式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{Cu} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 。

(6) 用乙醇洗涤可以除去 CuCl 表面附着的盐酸等可溶性杂质, 同时乙醇与水互溶且易挥发, 便于后续干燥; CuCl 易被空气中的 O_2 氧化, 故真空干燥是为了防止 CuCl 在空气中被氧化。

(7) 铅酸蓄电池充电时阳极硫酸铅失电子转化为二氧化铅, 电极反应式为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ 。

专题 7 ▶ 涉考元素篇 (F、As、Se)

强化训练

16. (1) $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (2 分) 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-} (2 分)

(2) S (2 分)

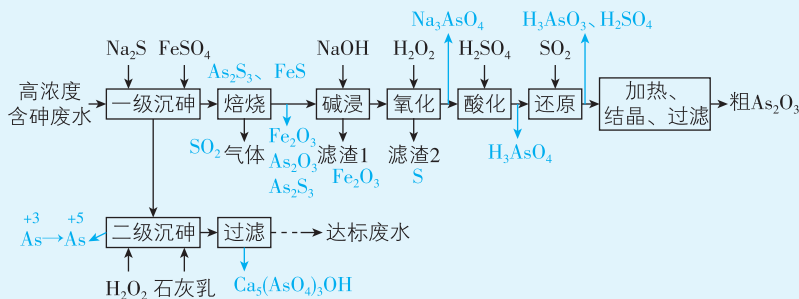
(3) $2.15 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2 分)

(4) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2 分)

(5) SO_2 和 H_2SO_4 (2 分)

(6) 硫酸的浓度约为 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 冷却至 25°C (2 分)

思路明晰



原料: 高浓度含砷废水 (砷元素主要以 H_3AsO_3 形式存在)

目标: 处理含砷废水, 提取粗 As_2O_3

一级沉砷: 向高浓度含砷废水中加入 Na_2S 、 FeSO_4 , H_3AsO_3 与 Na_2S 反应生成 As_2S_3 , 离子方程式为 $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$, 由已知 II 可知 As_2S_3 可与过量的 S^{2-} 反应转化为 AsS_3^{3-} , 所以加入 FeSO_4 是为了消耗过量的 S^{2-} , 使其转化为 FeS 沉淀。..... 第(1)问

二级沉砷: H_2O_2 将 +3 价的 As 氧化为 +5 价, 在石灰乳的作用下将砷元素转化为 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 沉淀, 过滤后, 获得达标废水。

焙烧: As_2S_3 和 FeS 在空气中焙烧生成 SO_2 气体、 Fe_2O_3 固体、 As_2O_3 固体,同时残留少量 As_2S_3 固体。

碱浸: As_2O_3 固体和 As_2S_3 固体溶于 NaOH 溶液得到 Na_3AsO_3 、 Na_3AsS_3 , Fe_2O_3 和 NaOH 溶液不反应,故滤渣 1 的成分为 Fe_2O_3 。

氧化: H_2O_2 将 Na_3AsO_3 、 Na_3AsS_3 氧化为 Na_3AsO_4 和 S 单质,所以滤渣 2 的成分为 S 。…………… 第(2)问

酸化: Na_3AsO_4 经硫酸酸化后转化为 H_3AsO_4 。

还原: H_3AsO_4 被 SO_2 还原成 H_3AsO_3 , 化学方程式为 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。…………… 第(4)问

加热、结晶、过滤: H_3AsO_3 分解为 As_2O_3 。

【解析】(3) 溶液中 $c(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可得 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-7}}{0.01^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中

$$c(\text{AsO}_4^{3-}) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}]}{c^5(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-40}}{(10^{-3})^5 \times 10^{-2}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 2.15 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

(5) “焙烧”时产生 SO_2 气体, “还原”时消耗 SO_2 气体, “酸化”时消耗 H_2SO_4 , “还原”过程中生成 H_2SO_4 , 则可循环利用的物质为 SO_2 和 H_2SO_4 。

(6) 为了提高粗 As_2O_3 的产率, 需要使其溶解度尽可能小, 由图乙可得结晶过程中应控制的条件为保持硫酸的浓度约为 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 冷却至 25°C 。

专题 8 ▸ 涉考元素篇 (Pb、W、Ce)

强化训练

17. (1) 0.050 (1 分) 200 (1 分)

(2) 避免生成 NaHCO_3 , 造成 Na_2CO_3 浪费 (2 分)

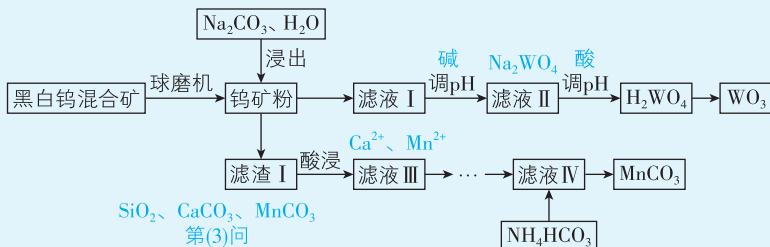
(3) MnCO_3 、 CaCO_3 (2 分)

(4) $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{WO}_4 \downarrow$ (2 分)

(5) 7.8 (2 分) NH_4HCO_3 溶液碱性比 Na_2CO_3 溶液弱, 可避免生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀 (2 分)

(6) WC (1 分) 6 (1 分)

思路明晰



原料: 主—— CaWO_4 、 MnWO_4
 杂—— CaCO_3 、 SiO_2 等
 目标产物: WO_3 、 MnCO_3
 除杂元素: Ca 、 Si 等

【解析】(1) 结合图甲、乙, 当磨矿细度为 0.050 mm 和温度为 200°C 时, 钨的浸出率已经较高, 再减小细度和提升温度, 浸出率都没有较大提升, 且生产成本增加, 故工业上浸出钨的条件是用球磨机研磨至约 0.050 mm 细度, 在 200°C 下浸出。

(2) 由已知信息 i 中的反应②可知,浸出过程中发生的反应②会生成碳酸氢钠,碳酸氢钠的生成会造成碳酸钠的利用率下降,因此加入氢氧化钠的作用是避免生成 NaHCO_3 ,造成 Na_2CO_3 浪费。

(4) 向滤液 II 中加入盐酸调 pH 时, Na_2WO_4 与盐酸反应生成 H_2WO_4 和 NaCl ,依据元素守恒,可得出反应的化学方程式为 $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{WO}_4 \downarrow$ 。

(5) 当 $c(\text{Mn}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.1 \times c^2(\text{OH}^-) = 4 \times 10^{-14}$, $c(\text{OH}^-) \approx 10^{-6.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH} \approx 6.2$,即 $\text{pH} < 7.8$ 时不生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

(6) 由图丙中晶体结构可知,钨原子位于顶点、棱上、上下底面面心和体心,1 个该结构所含 W 原子的数目为 $12 \times \frac{1}{6} + 6 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 6$,碳原子位于体内,所含 C 原子的数目为 6,则该物质中 W 和 C 的个数比为 1 : 1,故化学式为 WC 。图示中,以该结构体心的 W 原子为例,其周围距离最近的 C 有 6 个。

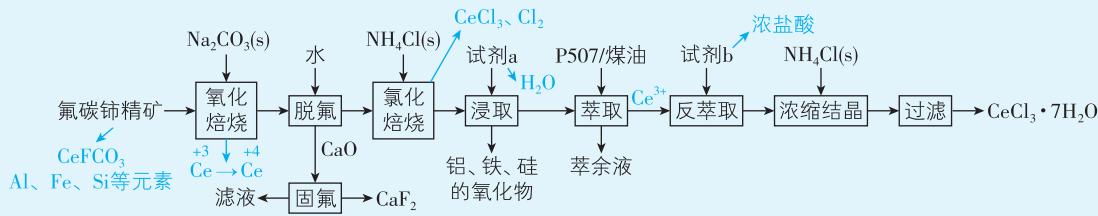
18. (1) 将精矿粉碎、增加焙烧时间、适当提高焙烧温度等(任写 1 条即可,1 分)

(2) $4\text{CeFCO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{NaF} + 4\text{CeO}_2 + 6\text{CO}_2$ (2 分)

(3) 制备盐酸、用作自来水消毒剂、制备漂白粉等(任写 1 条即可,2 分) 温度过高,会有部分 CeCl_3 转化为 CeO_2 进入滤渣,使铈元素损失(2 分) (4) 水(2 分) 浓盐酸(2 分)

(5) 增加氯离子浓度,有利于 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 析出(2 分) (6) 12.5(2 分)

思路明晰



原料: 氟碳铈精矿
目标产物: $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (七水合氯化铈)
除杂元素: F、Al、Si、Fe 等

氧化焙烧: CeFCO_3 和 O_2 、 Na_2CO_3 反应转化为 CeO_2 、 CO_2 和 NaF , Ce 元素化合价由 +3 价上升到 +4 价, O 元素化合价由 0 价下降到 -2 价, 根据得失电子守恒和原子守恒配平化学方程式: $4\text{CeFCO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{NaF} + 4\text{CeO}_2 + 6\text{CO}_2$ 。

..... 第(2)问

脱氟: 向“氧化焙烧”后的产物中加水, 溶解可溶性物质, 过滤得到滤液和滤渣。
氯化焙烧: “脱氟”后的滤渣与 NH_4Cl 固体混合, 高温下发生氯化反应, 生成 CeCl_3 和黄绿色气体(Cl_2)。
浸取: “氯化焙烧”后的产物加水溶解, 过滤得到浸取液和滤渣。
萃取: 向浸取液中加入 P507/煤油, Ce^{3+} 进入有机相。
反萃取: 向有机相中加入浓盐酸, 使 Ce^{3+} 转移到水相。
浓缩结晶、过滤: 向反萃取得到的 CeCl_3 溶液中加入 NH_4Cl 固体, 蒸发浓缩、冷却结晶、过滤, 得到 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

【解析】(3) “氯化焙烧”中, “脱氟”后滤渣中的 CeO_2 和 NH_4Cl 固体反应生成的黄绿色气体为氯气, 该气体的用途有制备盐酸、用作自来水消毒剂、制备漂白粉等; 当温度高于 $325\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 铈提取率降低的原因是温度过高, 会有部分 CeCl_3 转化为 CeO_2 进入滤渣, 使铈元素损失。

(4) Al、Fe、Si 对应的氧化物均不溶于水, 试剂 a 为水。萃取铈的原理: $\text{Ce}^{3+} + 3\text{HR} \rightleftharpoons \text{CeR}_3 + 3\text{H}^+$, 结合目标产物, 反萃取时加入浓盐酸使平衡逆向移动, 得到含有 Ce^{3+} 的水相。

(6) 常温下,“固氟”中得到了纯净的 CaF_2 ,则未产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,测得滤液中 $c(\text{F}^-)$ 为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{c^2(\text{F}^-)} = \frac{5.5 \times 10^{-9}}{(10^{-3})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,即溶液中 $c(\text{OH}^-) \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{c(\text{Ca}^{2+})}} = \sqrt{\frac{5.5 \times 10^{-6}}{5.5 \times 10^{-3}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-1.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) \geq \frac{10^{-14}}{10^{-1.5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-12.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} \leq 12.5$,则溶液的 pH 不大于 12.5。

专题9 ▸ 涉考元素篇 (Sn、Rh)

强化训练

19. (1) $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ (2分)

(2) ① H_2S (或 SnS , 2分) ② 温度升高, Sn^{2+} 被氧化为 SnO_2 的速率加快; ZnO 、 CdO 与酸反应的速率加快,使相同时间内剩余酸浓度减小,导致 SnO_2 的溶解量降低 (2分)

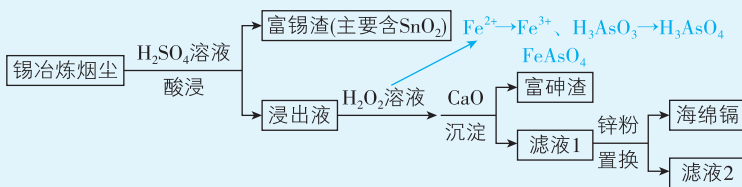
(3) ① 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 将 H_3AsO_3 氧化为 H_3AsO_4 , 便于在调 pH 后形成 FeAsO_4 沉淀 (2分)

② pH 过高会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, $c(\text{Fe}^{3+})$ 降低, $\text{FeAsO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})$ 平衡正向移动, As 去除率下降 (2分)

③ $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) > n(\text{As}_2\text{O}_3)$ (2分)

(4) 避免锌粉过量,影响海绵锡的纯度;除去滤液中的 Cd^{2+} 等,减少 ZnSO_4 滤液中的杂质 (2分)

思路明晰



酸浸:向锡冶炼烟尘中加入 H_2SO_4 溶液进行酸浸, SnS 被氧化生成 SnO_2 , SnO_2 难溶于水和稀酸,过滤后以滤渣形式分离,其余物质转化为相应粒子进入溶液,过滤得到浸出液和富锡渣(主要含 SnO_2);

H_2O_2 溶液:浸出液中加入 H_2O_2 溶液将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 并将 H_3AsO_3 氧化为 H_3AsO_4 ;

沉淀:加入 CaO 调 pH 至 4~6, 过滤得到富砷渣和滤液 1。

【解析】(1) 酸性条件下, SnS 易被 O_2 氧化为 SnO_2 , 根据第 i 步反应和 Sn^{2+} 被 O_2 氧化为 SnO_2 , 则第 ii 步反应的方程式为 $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ 。

(2) ①在酸浸中, 杂质 Fe_2O_3 最终被还原为 Fe^{2+} , 结合烟尘组成, 则将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的物质应该为 SnS 或 SnS 在酸性条件下生成的还原性气体 H_2S 。②根据反应温度对烟尘中锡、锌、镉浸出率的影响可知, 温度越高, 锡元素的浸出率越低, 即固体残留越多, 其原因可能为温度升高, Sn^{2+} 被氧化为 SnO_2 的速率加快; 温度升高, ZnO 、 CdO 与酸反应的速率加快, 使相同时间内剩余酸浓度减小, 导致 SnO_2 的溶解量降低。

(3) ①浸出液中含 Fe^{2+} 和 H_3AsO_3 , 形成 FeAsO_4 后 Fe 元素变为 +3 价, As 元素由 H_3AsO_3 中的 +3 价变为 FeAsO_4 中的 +5 价, 则加入 H_2O_2 溶液的主要目的是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 将 H_3AsO_3 氧化为 H_3AsO_4 , 便于在调 pH 后形成 FeAsO_4 沉淀; ②除砷时要用 CaO 调 pH 至 4~6, pH 如果过高 Fe^{3+} 则会转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 使 $c(\text{Fe}^{3+})$ 降低, 导致 $\text{FeAsO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})$ 平衡正向移动, 使 As 去除率下降; ③若将烟尘中的砷充分转化为 FeAsO_4 沉淀脱除, 根据 FeAsO_4 中 $\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{As})} = \frac{1}{1}$ 可

知 $\frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{n(\text{As}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{1}$, 但要保证砷充分除去, 则 Fe 元素需要适当过量, 即烟尘中 $\frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{n(\text{As}_2\text{O}_3)} > 1 \Rightarrow n(\text{Fe}_2\text{O}_3) > n(\text{As}_2\text{O}_3)$ 。

(4) 先加入接近理论投加量的锌粉的目的是防止过量的锌粉在过滤后混在海绵锡中影响海绵锡的纯度; 充分反应后过滤, 再向滤液 2 中加入少量锌粉, 目的是进一步除去滤液中残留的 Cd^{2+} 等, 减少 ZnSO_4 滤液中的杂质。