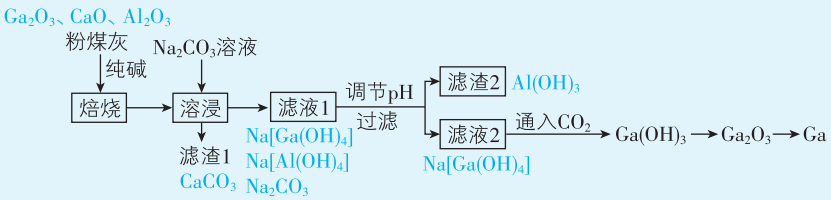
# 强化训练 · 实战

## 实战训练 1

**1-1. D**

**思路明晰**

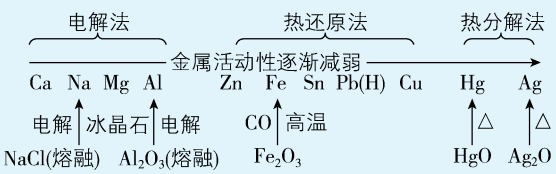



【解析】粉煤灰(主要成分为 $Ga_2O_3$,含 CaO、$Al_2O_3$ 等杂质)与纯碱“焙烧”会生成 $NaGaO_2$ 和 $NaAlO_2$,同时产生 $CO_2$,A 正确;“溶浸”的目的是使镓、铝化合物溶于溶液,同时使氧化钙转化为碳酸钙沉淀,过滤除去碳酸钙,B 正确;“滤液 1”的溶质主要有 $Na_2CO_3$、$Na[Ga(OH)_4]$和 $Na[Al(OH)_4]$,溶液显碱性,加入酸性物质,使溶液的 pH 减小,四羟基合铝酸根离子转化为氢氧化铝沉淀,过滤与含 $Na[Ga(OH)_4]$的溶液分离,C 正确;“镓的活动性与锌相似”,工业上为了降低成本,大规模冶炼锌采用热还原法,故冶炼镓也用热还原法,D 错误。

**归纳总结**

**金属冶炼方法**

根据金属的活动性不同,金属冶炼的方法分为热分解法、热还原法、电解法等。




**1-2. B**

**思路明晰**

原料:电解铜阳极泥(主要含有 Au、Ag、Se、Te、CuSe、$Ag_2Se$、CuTe、$Ag_2Te$ 等)

目标产物:红硒

除杂元素:Au、Ag、Te、Cu

**烧结**:加入苏打,反应得到 $Na_2SeO_3$、$Na_2SeO_4$、$Na_2TeO_3$、Au、Ag、$Na_2TeO_4$ 等;

**热浸、操作 a**:加入 80 ℃水热浸,经过滤分离出 Au、Ag、$Na_2TeO_4$ 等,滤液中含有 $Na_2SeO_3$、$Na_2SeO_4$、$Na_2TeO_3$;

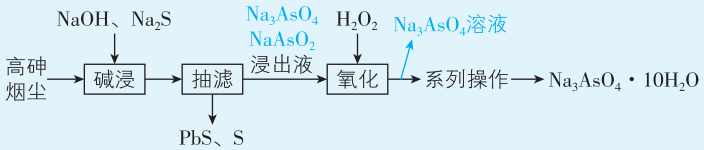
**沉碲**:向滤液中加入盐酸,过滤得到 $TeO_2$;

**热还原、还原**:酸性条件下,加入硫酸亚铁将 $H_2SeO_4$ 还原为 $H_2SeO_3$,然后通入 $SO_2$ 还原 $H_2SeO_3$ 得到红硒。

【解析】“热浸”后,经过过滤(操作 a)可得 Au、Ag 等固体,滤液进一步加盐酸“沉碲”,A 正确;“热还原”中,酸性条件下,$H_2SeO_4$ 被 $Fe^{2+}$ 还原为 $H_2SeO_3$,$H_2SeO_4$ 为氧化剂,Se 从+6 价降为+4 价,$Fe^{3+}$ 为氧化产物,Fe 从+2 价升至+3 价,根据得失电子守恒,可得 $n$(氧化剂):$n$(氧化产物)= 1:2,B 错误;$Fe^{2+}$ 易被氧气氧化而失去还原能力,故“热还原”应在无氧环境下进行,C 正确;$H_2SeO_3$ 和 $SO_2$ 反应生成红硒,反应的化学方程式为 $H_2SeO_3+2SO_2+H_2O \xlongequal{} Se\downarrow+2H_2SO_4$,D 正确。

**1-3. C**

**思路明晰**




原料：高砷烟尘（主要成分为 $As_2O_3$、$As_2O_5$ 和 $Pb_5O_8$）

目标产物：$Na_3AsO_4 \cdot 10H_2O$

**碱浸**：加入氢氧化钠和硫化钠，沉淀为 PbS 和 S，发生反应：$Pb_5O_8+8Na_2S+8H_2O \xlongequal{} 5PbS+16NaOH+3S$；

**氧化**：加入过氧化氢，发生反应：$H_2O_2+AsO_2^-+2OH^- \xlongequal{} AsO_4^{3-}+2H_2O$，得到 $Na_3AsO_4$ 溶液；

**系列操作**：蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，得到砷酸钠晶体。

【解析】As 是第 33 号元素，位于元素周期表中第四周期第ⅤA 族，A 错误；根据分析可知，“碱浸”时发生反应：$Pb_5O_8+8Na_2S+8H_2O \xlongequal{} 5PbS+16NaOH+3S$，其中氧化产物（S）与还原产物（$Pb_5O_8$ 中有 3 个 Pb 为+4 价、2 个 Pb 为+2 价，则 5 个 PbS 中有 3 个 PbS 为还原产物）的物质的量之比为 1∶1，B 错误；由分析可知，C 正确、D 错误。

**1-4. C**

**思路明晰**

原料：独居石[主要成分为 $CePO_4$，伴生 $Th_3(PO_4)_4$、$U_3O_8$ 及少量镭（Ra）的化合物杂质]

目标产物：$CeCl_3 \cdot nH_2O$

**热分解**：加入 55%～60% NaOH 溶液、通入空气，$U_3O_8$ 发生反应转化为钠盐，$CePO_4$ 被氧化为 $Ce(OH)_4$；

**稀释过滤**：将“热分解”后的物质加水稀释后过滤，得到的滤液中含有 $Na_3PO_4$；

**还原**：往过滤得到的固体产物中加入盐酸，$Ce(OH)_4$ 具有氧化性，与盐酸发生反应：$2Ce(OH)_4+8H^++2Cl^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow+2Ce^{3+}+8H_2O$，废气为氯气；

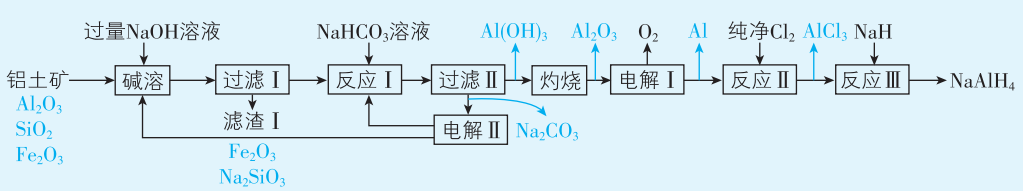
**沉钍、沉铀**：调节 pH，加入凝絮剂，使 U 和 Th 转化为沉淀；

**共沉淀**：向滤液中加入 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $BaCl_2$，形成 $RaSO_4$ 和 $BaSO_4$ 共沉渣，过滤得到含有 $Ce^{3+}$ 的溶液，经过一系列操作，得到 $CeCl_3 \cdot nH_2O$。

【解析】$CePO_4 \rightarrow Ce(OH)_4$（Ce 化合价+3→+4），1 分子 $O_2$ 得 4 个电子，根据得失电子守恒、原子守恒配平，题给化学方程式正确，A 正确；“热分解”步骤中 NaOH 过量，“浓缩结晶”得到 $Na_3PO_4$ 后，滤液中剩余未反应的 NaOH，NaOH 可以吸收“还原”步骤产生的酸性废气，也可返回“热分解”操作单元循环利用，B 正确；钍完全沉淀时，$c(Th^{4+}) \leqslant 1\times10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$，根据 $K_{sp}[Th(OH)_4]=c(Th^{4+}) \cdot c^4(OH^-)=1.0\times10^{-45}$，代入得：$c(OH^-)=\sqrt[4]{\dfrac{K_{sp}[Th(OH)_4]}{c(Th^{4+})}} \geqslant \sqrt[4]{\dfrac{10^{-45}}{10^{-5}}}\ mol \cdot L^{-1}=10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$，即 pH≥4，因此只需调节 pH 大于 4 即可使钍完全沉淀，C 错误；Ra 与 Ba 同主族，硫酸盐性质相似，均难溶于水，加入 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $BaCl_2$ 后，共沉渣主要成分为 $BaSO_4$ 和 $RaSO_4$，D 正确。

**1-5. B**

**思路明晰**



【解析】在“碱溶”前对铝土矿进行粉碎，可以增大反应物接触面积，提高“碱溶”效率，A 正确；“反应Ⅰ”是 $[Al(OH)_4]^-+HCO_3^- = Al(OH)_3\downarrow+CO_3^{2-}+H_2O$，与泡沫灭火器的原理不相同，B 错误；“电解Ⅱ”是电解碳酸钠溶液得到碳酸氢钠溶液和氢氧化钠溶液，阳极的电极反应式为 $2H_2O-4e^-+4CO_3^{2-} = O_2\uparrow+4HCO_3^-$，C 正确；“反应Ⅲ”是氯化铝和 NaH 反应生成 $NaAlH_4$ 和氯化钠，化学方程式为 $4NaH+AlCl_3 = NaAlH_4+3NaCl$，D 正确。

**1-6. C**

**思路明晰**

**酸浸：**反应生成磷酸和 $CaSO_4\cdot 2H_2O$；

**混合：**向得到的滤液中加入 KCl，发生反应：$KCl+H_3PO_4 \rightleftharpoons KH_2PO_4+HCl$；

**萃取：**加入有机萃取剂萃取 HCl，分液，得到含有 $KH_2PO_4$ 的水相和含 HCl 的有机相；

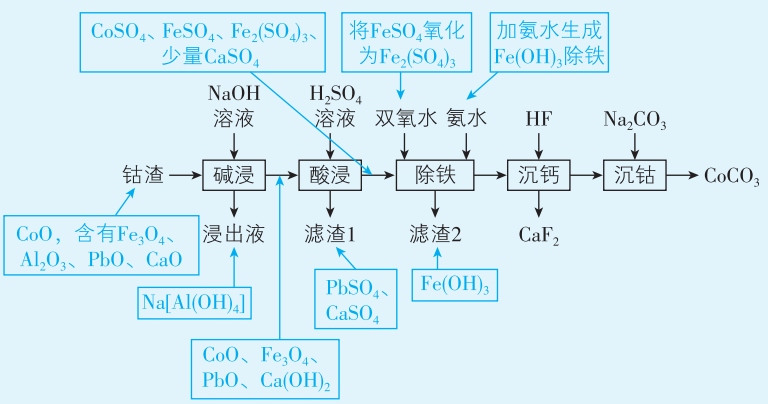
**水相：**加入乙醇，降低 $KH_2PO_4$ 的溶解度，析出沉淀，过滤（操作Ⅰ），得到 $KH_2PO_4$ 晶体；

**有机相（若副产品 N 为氮肥）：**加入氨水，中和 HCl，分液（操作Ⅱ）后，得到有机萃取剂和氯化铵溶液，氯化铵溶液经过一系列操作得到副产品氯化铵。

【解析】“酸浸”是利用了浓硫酸的强酸性，发生强酸制取弱酸的反应，A 错误；流程中操作Ⅰ是过滤，操作Ⅱ是分液，B 错误；若副产品 N 为氮肥，则溶液 M 可选择氨水，N 为氯化铵，C 正确；测定磷酸二氢钾（$KH_2PO_4$）的含量，用标准 NaOH 溶液滴定，终点时的溶液显碱性，应该使用酚酞作指示剂，D 错误。

**1-7. C**

**思路明晰**




【解析】“酸浸”所得“滤渣 1”的主要成分有 $PbSO_4$、$CaSO_4$，A 正确；“浸出液”中含有 $[Al(OH)_4]^-$，通入足量 $CO_2$，发生反应 $CO_2+[Al(OH)_4]^- = Al(OH)_3\downarrow+HCO_3^-$，有白色沉淀生成，B 正确；“除铁”时加入 $H_2O_2$，氧化 $Fe^{2+}$ 而不氧化 $Co^{2+}$，说明还原性：$Fe^{2+}>Co^{2+}$、氧化性：$Co^{3+}>H_2O_2>Fe^{3+}$，C 错误；若“沉钙”后溶液中 $c(HF)=c(Ca^{2+})=1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，由 $K_{sp}(CaF_2)=4\times10^{-11}$，求出 $c(F^-)=\sqrt{\frac{K_{sp}(CaF_2)}{c(Ca^{2+})}}=2\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$，再根据 $K_a(HF)=2.0\times10^{-4}$，求出 $c(H^+)=\frac{K_a(HF)\cdot c(HF)}{c(F^-)}=1.0\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$，从而得出 pH 约为 6，D 正确。

## 实战训练 2

**2.** (1) d(2 分)

(2) 增大反应物接触面积，加快反应速率(2 分)

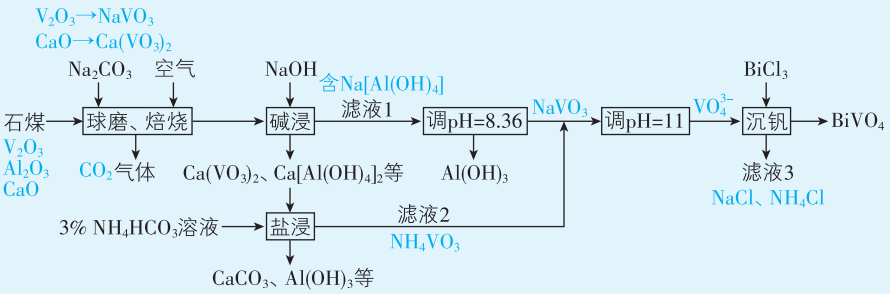
(3) $V_2O_3+Na_2CO_3+O_2 \xlongequal{焙烧} 2NaVO_3+CO_2$(2 分)

(4) 0.64(2 分)

(5) $Bi^{3+}+VO_4^{3-}=\!=\!=BiVO_4\downarrow$ (2分)

(6)①使钒元素进入滤液2中,提高原料利用率(2分)　②温度低,$NH_4VO_3$ 溶解度小,温度高,$NH_4HCO_3$ 分解(2分)

**思路明晰**




| |
|---|
| 原料:石煤(主要成分为 $V_2O_3$、$Al_2O_3$,含有少量 CaO) |
| 目标产物:$BiVO_4$ |
| 除杂元素:Al、Ca |

**球磨、焙烧**:加入 $Na_2CO_3$ 并通入空气焙烧,$V_2O_3$ 被氧化为 $NaVO_3$,同时产生 $CO_2$,CaO 反应生成 $Ca(VO_3)_2$;

**碱浸**:得到的滤液1含 $Na[Al(OH)_4]$,滤渣为 $Ca(VO_3)_2$、$Ca[Al(OH)_4]_2$ 等;

**调 pH=8.36**:溶液中的 $Na[Al(OH)_4]$ 转化为 $Al(OH)_3$ 沉淀过滤除去,滤液中含 $NaVO_3$;

**盐浸**:用 3% $NH_4HCO_3$ 溶液对碱浸后滤渣进行盐浸,将 $Ca(VO_3)_2$ 转化为可溶的 $NH_4VO_3$ 进入滤液2,$Ca[Al(OH)_4]_2$ 转化为 $Al(OH)_3$、$CaCO_3$ 沉淀;

**调 pH=11**:合并两份含钒滤液,溶液中的 $VO_3^-$ 转化为 $VO_4^{3-}$;

**沉钒**:加入 $BiCl_3$,生成目标产物 $BiVO_4$,过滤所得滤液3主要含有 NaCl、$NH_4Cl$ 等。

【解析】(1) V 是23号元素,基态 V 原子的核外电子排布为 $[Ar]3d^34s^2$,属于 d 区元素。

(2)球磨将石煤和碳酸钠磨成粉末,增大反应物的接触面积,加快焙烧时的反应速率。

(3)"焙烧"过程中通入氧化剂 $O_2$,将 $V_2O_3$ 氧化为 $VO_3^-$,反应的化学方程式为 $V_2O_3+Na_2CO_3+O_2\overset{焙烧}{=\!=\!=}2NaVO_3+CO_2$。

(4) pH=8.36 时,pOH=14−pH=5.64,故 $c(OH^-)=10^{-5.64}\ mol\cdot L^{-1}$,铝元素恰好完全转化为 $Al(OH)_3$ 沉淀,此时溶液中 $c\{[Al(OH)_4]^-\}=10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$(沉淀完全的临界浓度),代入计算得 $K=\dfrac{10^{-5}}{10^{-5.64}}=10^{0.64}$,故 $x=0.64$。

(5)调 pH=11 后,钒元素以 $VO_4^{3-}$ 形式存在,加入 $BiCl_3$,提供 $Bi^{3+}$,与 $VO_4^{3-}$ 结合生成难溶的 $BiVO_4$ 沉淀,故离子方程式为 $Bi^{3+}+VO_4^{3-}=\!=\!=BiVO_4\downarrow$。

(6)①"盐浸"使用 3% $NH_4HCO_3$ 溶液,可将"碱浸"后滤渣中的钒转化为可溶的 $NH_4VO_3$,进入滤液2,减少钒损失,提高钒的利用率。②温度过低时,$NH_4VO_3$ 溶解度低,钒的浸出率低;温度过高时,$NH_4HCO_3$ 受热分解。

## 实战训练3

**3.** (1) $CO_2$(2分)

(2) $H_2SiO_3$、$CaSO_4$(2分)　浓硫酸和 FeO 发生反应放出 $SO_2$ 污染性气体(2分)

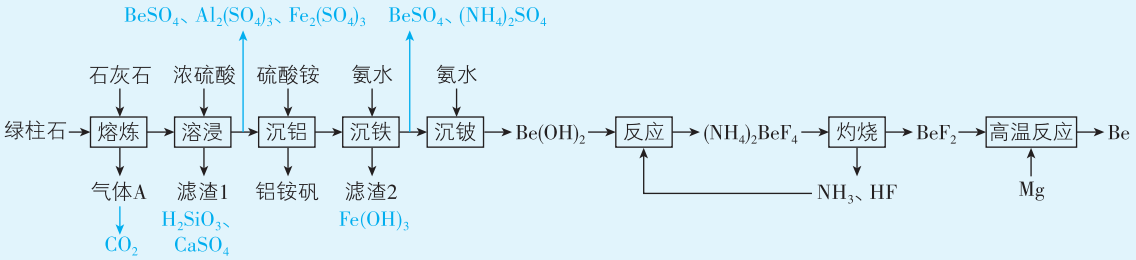
(3) $Be^{2+}+4OH^-=\!=\!=[Be(OH)_4]^{2-}$(2分)

(4) $(NH_4)_2BeF_4\overset{灼烧}{=\!=\!=}BeF_2+2NH_3\uparrow+2HF\uparrow$(2分)

(5)不能(1分)　增强熔融盐导电性(2分)

(6) $(NH_4)_2SO_4$(1分)

**思路明晰**




原料：绿柱石（主要化学成分为 $BeO$、$Al_2O_3$、$SiO_2$，还含有少量 $FeO$、$Fe_2O_3$）

目标产物：Be

除杂元素：Al、Si、Fe

**熔炼：**$SiO_2$、$Al_2O_3$、$BeO$ 分别与 $CaCO_3$ 反应生成 $CaSiO_3$、偏铝酸钙、偏铍酸钙和 $CO_2$（气体 A）；…… **第（1）问**

**溶浸：**$CaSiO_3$ 与浓硫酸反应产生的 $H_2SiO_3$ 和 $CaSO_4$ 均进入滤渣 1，FeO 与浓硫酸反应生成 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $SO_2$，其余金属化合物转化为相应硫酸盐，浸出液中含有 $BeSO_4$、$Al_2(SO_4)_3$、$Fe_2(SO_4)_3$；…… **第（2）问**

**沉铝：**向滤液中加入硫酸铵沉铝，过滤得到滤液和铝铵矾；

**沉铁：**在滤液中加氨水调节 pH 使铁离子转化为沉淀，滤渣 2 为氢氧化铁；

**沉铍：**“沉铁”后滤液中含有 $BeSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$，向滤液中加入氨水沉铍得到氢氧化铍；

**反应：**向氢氧化铍中加入 HF、$NH_3$，得到 $(NH_4)_2BeF_4$；

**灼烧：**$(NH_4)_2BeF_4$ 灼烧分解得到 $BeF_2$、$NH_3$ 和 HF，反应的化学方程式为 $(NH_4)_2BeF_4 \xlongequal{\text{灼烧}} BeF_2+2NH_3\uparrow+2HF\uparrow$；

…… **第（4）问**

**高温反应：**加入镁在高温下发生反应：$BeF_2+Mg \xlongequal{\text{高温}} MgF_2+Be$。

**【解析】**（2）浓硫酸具有强氧化性，和 FeO 发生反应会产生 $SO_2$ 污染性气体。

（3）由题给信息可知，Be 的性质与 Al 类似，在强碱性条件下，Be 以 $[Be(OH)_4]^{2-}$ 形式存在，若使用 NaOH 溶液，会生成 $[Be(OH)_4]^{2-}$，因此会降低 Be 的沉淀率，导致 Be 的产率降低，离子方程式为 $Be^{2+}+4OH^- = [Be(OH)_4]^{2-}$。

（5）高温下，Mg 能与 $N_2$ 发生反应生成氮化物，所以不能选择 $N_2$ 气氛。由已知得氯化铍在熔融态时较难电离，熔融氯化铍电解制 Be 时加入 NaCl 可以增强熔融盐导电性。

（6）根据元素守恒可知“沉铍”后的滤液中含有 $(NH_4)_2SO_4$，“灼烧”过程中会产生 HF 和 $NH_3$，故该流程中能循环使用的物质是 $(NH_4)_2SO_4$、HF、$NH_3$。

## 实战训练 4

**4.** （1）增大接触面积，提高浸取速率和效率（2 分）　10∶1（1 分）　0.16（1 分）

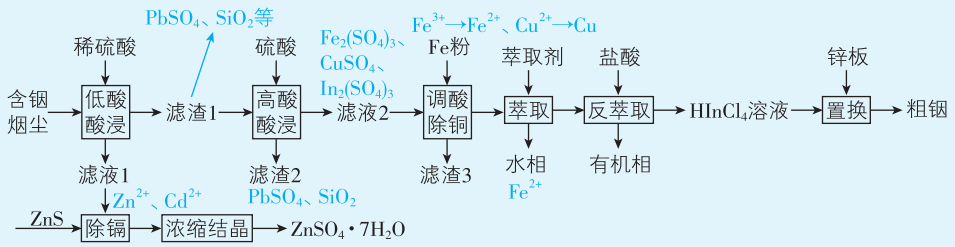
（2）$PbSO_4$、$SiO_2$（2 分）

（3）将 $Fe^{3+}$ 还原为 $Fe^{2+}$，防止 $Fe^{3+}$ 被萃取，导致产物纯度降低（2 分）　萃取时间过长，溶液中的 $Fe^{2+}$ 被氧化为 $Fe^{3+}$，导致 $Fe^{3+}$ 与 $In^{3+}$ 一同被萃取，分离效率降低（2 分）

（4）$2HInCl_4+4Zn = 4ZnCl_2+H_2\uparrow+2In$（2 分）

（5）1（2 分）

**思路明晰**




原料：含铟烟尘（含 $ZnO$、$PbO$、$Fe_2O_3$、$In_2O_3$、$CdO$、$CuO$、$SiO_2$ 等）

目标产物：粗铟、$ZnSO_4\cdot 7H_2O$

除杂元素：Pb、Fe、Cd、Cu、Si

**低酸酸浸**：根据已知信息，金属性较强的金属的氧化物 $ZnO$、$CdO$ 等溶解进入滤液 1，$PbO$、$In_2O_3$、$CuO$、$Fe_2O_3$、$SiO_2$ 等则留在滤渣 1 中；

**除镉**：滤液 1 加入 ZnS 后经“除镉”“浓缩结晶”得到 $ZnSO_4\cdot 7H_2O$；

**高酸酸浸**：使 $In_2O_3$ 等转化为对应硫酸盐进入滤液 2，难溶的 $PbSO_4$ 与 $SiO_2$ 形成滤渣 2；

**调酸除铜**：铁粉置换除铜并将 $Fe^{3+}$ 还原为 $Fe^{2+}$；

**萃取、反萃取**：经萃取剂“萃取”、盐酸“反萃取”得到 $HInCl_4$ 溶液；

**置换**：用锌板“置换”$HInCl_4$ 得到粗铟。

**【解析】**（1）含铟烟尘颗粒小、易漂浮，“低酸酸浸”采用较大转速机械搅拌的目的是增大固液接触面积，提高浸取速率和浸取效率；根据题图，液固比为 10∶1、硫酸浓度为 0.16 mol·$L^{-1}$ 时 Zn 的浸出率较高且 In 浸出率仍较低，可减少 $Zn^{2+}$ 对后续提取铟的干扰，兼顾 Zn 浸出和后续铟提取。

（2）由分析可知，滤渣 2 的主要成分为 $PbSO_4$、$SiO_2$。

（3）常温下加入铁粉，除“调酸除铜”外，还能将溶液中的 $Fe^{3+}$ 还原为 $Fe^{2+}$，防止 $Fe^{3+}$ 被萃取剂萃取，避免其混入有机相降低铟的纯度。

（4）锌板与 $HInCl_4$ 溶液发生“置换”，Zn 与 $HInCl_4$ 电离出的 $H^+$ 反应产生 $H_2$，Zn 将 $InCl_4^-$ 还原为 In 单质，自身被氧化为 $Zn^{2+}$，反应的化学方程式为 $2HInCl_4+4Zn=\!=\!=4ZnCl_2+H_2\uparrow+2In$。

（5）$ZnSO_4\cdot 7H_2O$ 的摩尔质量为 287 g·$mol^{-1}$，加热到 145 ℃时固体质量保留百分数为 62.4%，设原固体物质的量为 1 mol，则剩余固体质量为 287 g×62.4%≈179 g，剩余固体为 $ZnSO_4\cdot xH_2O$，其摩尔质量为（161+18$x$）g·$mol^{-1}$，由 Zn 原子守恒可知剩余固体物质的量为 1 mol，即质量为（18$x$+161）g，故有 161+18$x$=179，解得 $x$=1。

## 实战训练 5

**5.** （1）$Co(OH)_2+2H^+=\!=\!=Co^{2+}+2H_2O$（1 分）

（2）$Fe^{3+}$ 催化 $H_2O_2$ 分解（2 分）　调节 pH 使 $Fe^{3+}$ 沉淀完全（2 分）

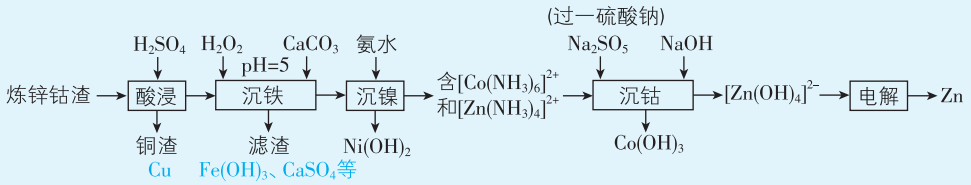
（3）①10（2 分）　②$10^{5.4}$（2 分）

（4）$2[Co(NH_3)_6]^{2+}+SO_5^{2-}+4OH^-+H_2O=\!=\!=2Co(OH)_3\downarrow+SO_4^{2-}+12NH_3\uparrow$（2 分）

（5）ZnO（2 分）

（6）C（2 分）

**思路明晰**




原料：炼锌钴渣[主要含 $Co(OH)_2$、$FeSO_4$、$NiSO_4$ 和 Zn、Cu 单质]

目标产物：$Co(OH)_3$ 和高纯 Zn

除杂元素：Fe、Ni、Cu

**酸浸：**加入 $H_2SO_4$ 酸浸，铜不反应，为铜渣，$Co(OH)_2$、Zn 与 $H^+$ 反应溶解，$FeSO_4$、$NiSO_4$ 易溶于水溶液，滤液中含有 $Co^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Zn^{2+}$；

**沉铁：**加入 $H_2O_2$ 将 $Fe^{2+}$ 氧化为 $Fe^{3+}$，加入 $CaCO_3$ 调节 pH=5，将 $Fe^{3+}$ 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀，过滤；…… **第(2)问**

**沉镍：**加入氨水将 $Ni^{2+}$ 转化为 $Ni(OH)_2$ 沉淀，$Co^{2+}$、$Zn^{2+}$ 分别转化为 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$、$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$；

**沉钴：**过一硫酸钠中含有过氧键，把 Co(Ⅱ)氧化为 Co(Ⅲ)，加入 NaOH，Co(Ⅲ)转化为 $Co(OH)_3$ 沉淀，Zn(Ⅱ)转化为 $[Zn(OH)_4]^{2-}$；

**电解：**$[Zn(OH)_4]^{2-}$ 得电子生成 Zn。

**【解析】**(1)“酸浸”过程中 $Co(OH)_2$ 和硫酸反应生成 $CoSO_4$ 和水，根据电荷守恒、质量守恒，即可写出反应的离子方程式。

(2)$H_2O_2$ 易分解，生成的 $Fe^{3+}$ 对 $H_2O_2$ 的分解起催化作用，导致“沉铁”过程中 $H_2O_2$ 实际用量远大于理论用量；“沉铁”过程加入 $CaCO_3$ 调节 pH，将 $Fe^{3+}$ 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀，且 $CaCO_3$、$CaSO_4$ 在水溶液中溶解度很小，可减少杂质的引入。

(3)①“沉镍”过程中使得 $Ni^{2+}$ 转化为沉淀，而 Co 元素留在溶液中，由图判断，应调节 pH=10，此时溶液中 Ni(Ⅱ)的含量极低，而钴损失较小；②$K_2=\dfrac{c^2(NH_4^+)}{c(Co^{2+})\cdot c^2(NH_3\cdot H_2O)}=\dfrac{c^2(OH^-)\cdot c^2(NH_4^+)}{c^2(OH^-)\cdot c(Co^{2+})\cdot c^2(NH_3\cdot H_2O)}=\dfrac{K_b^2(NH_3\cdot H_2O)}{K_{sp}[Co(OH)_2]}=\dfrac{10^{-4.8\times2}}{10^{-15}}=10^{5.4}$。

(4)$SO_5^{2-}$ 中含有 1 个过氧键，具有氧化性，“沉钴”过程中过一硫酸钠把 Co(Ⅱ)氧化为 Co(Ⅲ)，同时生成 $SO_4^{2-}$，加入氢氧化钠和 Co(Ⅲ)反应生成 $Co(OH)_3$ 沉淀，根据得失电子守恒、电荷守恒、质量守恒，即可写出反应的离子方程式。

(5)电解过程中 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 得到电子发生还原反应生成 Zn，$OH^-$ 失电子生成 $O_2$，根据元素守恒，为了保持电解液成分稳定，应不断加入 ZnO。

(6)$[Cu(NH_3)_2]Cl$ 中 $Cu^+$ 的价层电子排布式为 $3d^{10}$，$NH_3$ 与 $Cl^-$ 中电子均成对，该物质不含有未成对电子，不属于顺磁性物质，A 错误；$[Zn(NH_3)_4]SO_4$ 中 $Zn^{2+}$ 的价层电子排布式为 $3d^{10}$，$NH_3$ 与 $SO_4^{2-}$ 中电子均成对，该物质中不含有未成对电子，不属于顺磁性物质，B 错误；$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 中 $Cu^{2+}$ 的价层电子排布式为 $3d^9$，含有未成对电子，属于顺磁性物质，C 正确；$Na_2[Zn(OH)_4]$ 中 $Zn^{2+}$ 的价层电子排布式为 $3d^{10}$，$Na^+$ 与 $OH^-$ 中电子均成对，该物质中不含有未成对电子，不属于顺磁性物质，D 错误。

## 实战训练 6

**6.** (1)4.6~4.7(合理即可，1 分)

(2)防止 $H_2O_2$ 因温度过高而分解(2 分)　$H_2O_2+2Fe^{2+}+4H_2O=2Fe(OH)_3\downarrow+4H^+$(2 分)　溶液中的 $Fe^{3+}$ 催化 $H_2O_2$ 分解产生 $O_2$(2 分)

(3)①不能(2分)　$Co^{3+}$的氧化性强于$Cl_2$,$Co(OH)_3$溶于盐酸得到$Cl_2$和$CoCl_2$(合理即可,2分)　②在酸性环境下蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、用乙醇洗涤、干燥(2分)　③96.75%(2分)

(4)$Na_2SO_4$、NaCl(1分)

**思路明晰**

原料:废水(主要含$Sn^{2+}$、$Ni^{2+}$和$SO_4^{2-}$,还含有少量的$Fe^{2+}$和$Co^{2+}$)

目标:处理得到淡水

**沉锡**:加入NaOH调节pH,生成SnO沉淀;

**操作X**:SnO加$H_2SO_4$溶解,得到$SnSO_4$溶液,为抑制$Sn^{2+}$水解,在酸性环境下蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、用乙醇洗涤、干燥得到$SnSO_4$晶体;

**氧化沉铁**:向"沉锡"后滤液中加入$H_2O_2$,将$Fe^{2+}$氧化为$Fe^{3+}$,$Fe^{3+}$水解生成$Fe(OH)_3$沉淀并过滤除去;

**氧化沉钴**:"氧化沉铁"后滤液"调pH"后加入NaClO将$Co^{2+}$氧化为$Co^{3+}$,生成$Co(OH)_3$沉淀并过滤除去;

**调pH沉镍**:调节pH生成$Ni(OH)_2$沉淀并过滤除去;

**反渗透淡化**:处理后得到淡水。

**【解析】**(1)从金属离子浓度变化图分析,pH由4.0到5.0,$Ni^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Co^{2+}$的浓度变化不大,而$Sn^{2+}$浓度先快速下降后略有上升,在pH为4.6~4.7时,$Sn^{2+}$浓度最小,故沉锡的最佳pH为4.6~4.7。

(2)$H_2O_2$热稳定性差,温度过高会导致$H_2O_2$受热分解,降低氧化$Fe^{2+}$的效率;根据分析,$H_2O_2$将$Fe^{2+}$氧化为$Fe^{3+}$,$Fe^{3+}$水解生成$Fe(OH)_3$沉淀,总反应为$H_2O_2+2Fe^{2+}+4H_2O=2Fe(OH)_3\downarrow+4H^+$;反应过程生成的$Fe^{3+}$对$H_2O_2$的分解起催化作用,产生$O_2$。

(3)①电极电势高的电极,其氧化型的氧化能力强;电极电势低的电极,其还原型的还原能力强。根据表中数据可知,$Co^{3+}$的氧化性强于$Cl_2$,$Co(OH)_3$溶于盐酸发生反应$2Co(OH)_3+6HCl=2CoCl_2+Cl_2\uparrow+6H_2O$,因此用盐酸溶解$Co(OH)_3$不能得到$CoCl_3$溶液。②已知$SnSO_4$可溶于水,且在水中易水解生成碱式盐沉淀,要从$SnSO_4$溶液中得到$SnSO_4$晶体,需要抑制$Sn^{2+}$水解,则在硫酸酸化的条件下蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、用乙醇洗涤、干燥。③由题表知,氧化性:$Fe^{3+}>Sn^{4+}$,$Sn^{2+}+2Fe^{3+}=Sn^{4+}+2Fe^{2+}$,结合$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$可得关系式:$3Sn^{2+}\sim6Fe^{2+}\sim Cr_2O_7^{2-}$,$n(K_2Cr_2O_7)=0.1\ mol\cdot L^{-1}\times0.03\ L=0.003\ mol$,则$n(SnSO_4)=3\times n(K_2Cr_2O_7)=3\times0.003\ mol=0.009\ mol$,$m(SnSO_4)=n(SnSO_4)\times M(SnSO_4)=0.009\ mol\times215\ g\cdot mol^{-1}=1.935\ g$,质量分数$w=\frac{m(SnSO_4)}{m(样品)}\times100\%=\frac{1.935\ g}{2.0\ g}\times100\%=96.75\%$。

(4)废水中原本有$SO_4^{2-}$,处理过程中,加入NaOH引入$Na^+$,加入NaClO引入$Na^+$和$ClO^-$,$ClO^-$被还原为$Cl^-$,"沉锡""氧化沉铁""氧化沉钴""调pH沉镍"步骤会除去$Sn^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Co^{2+}$、$Ni^{2+}$,因此浓水中的阳离子主要为$Na^+$,阴离子为$SO_4^{2-}$、$Cl^-$,对应的盐为$Na_2SO_4$、NaCl。

## 实战训练7

**7.** (1)2.14(2分)

(2)①$2Na^++3ClO^-+6Fe^{2+}+4SO_4^{2-}+9H_2O\xlongequal{80\ ℃}2NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6\downarrow+3Cl^-+6H^+$(2分)

②$Fe(OH)_3$为胶状沉淀,不易过滤除去;温度低,反应速率慢(合理即可)(2分)

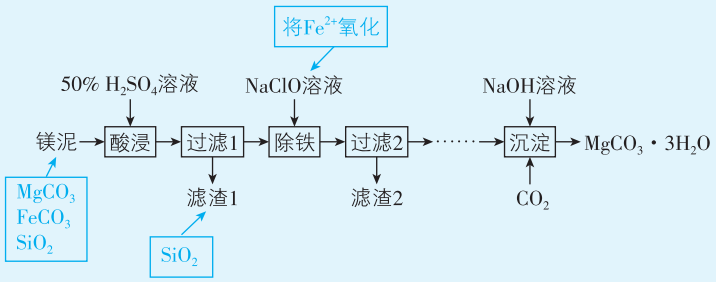
(3)①$Mg^{2+}+CO_2+2OH^-+2H_2O=MgCO_3\cdot3H_2O\downarrow$(2分)

②先通$CO_2$至饱和,然后滴加NaOH溶液(2分)

(4)3∶2(计算过程见解析)(4分)

(5)4(2分)

**思路明晰**




原料:镁泥(主要成分为 $MgCO_3$、$FeCO_3$ 和 $SiO_2$ 等)

目标产物:$MgCO_3 \cdot 3H_2O$

杂质元素:Fe、Si

**酸浸:**加硫酸时 $SiO_2$ 不溶,Fe、Mg 元素进入溶液;

**过滤 1:**过滤得到的滤渣 1 为 $SiO_2$;

**除铁:**NaClO 具有氧化性,能将 $Fe^{2+}$ 氧化,生成沉淀除去 Fe 元素;

**沉淀:**除铁后滤液通入二氧化碳、加入氢氧化钠溶液发生反应 $Mg^{2+}+CO_2+2OH^-+2H_2O=\!=\!=MgCO_3 \cdot 3H_2O\downarrow$,经过滤得到 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$。 ····· **第(3)①问**

【解析】(1)1.78 t 发烟硫酸(化学式:$H_2SO_4 \cdot SO_3$)的物质的量为 $\frac{1.78\times10^6\ g}{178\ g\cdot mol^{-1}}=10^4\ mol$,配制过程中:$H_2SO_4 \cdot SO_3+H_2O=\!=\!=2H_2SO_4$,生成 $2\times10^4$ mol $H_2SO_4$,配制质量分数为 50% $H_2SO_4$ 溶液,配制时需要水的质量为 $\frac{2\times10^4\ mol\times98\ g\cdot mol^{-1}\times10^{-6}\ t\cdot g^{-1}}{50\%}-1.78\ t=2.14\ t$。

(2)①已知产物为黄钠铁矾[$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$]沉淀,反应物为 NaClO 和 $Fe^{2+}$,根据电荷守恒、得失电子守恒与元素守恒可得,总反应的离子方程式:$2Na^++3ClO^-+6Fe^{2+}+4SO_4^{2-}+9H_2O\xlongequal{80\ ℃}2NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6\downarrow+3Cl^-+6H^+$。

②由图乙可知,pH>4 且温度略低于 40 ℃时产生氢氧化铁,温度继续升高时转化为其他含铁的难溶性物质,工业生产不选择以 $Fe(OH)_3$ 形式除铁的可能原因为 $Fe(OH)_3$ 为胶状沉淀,不易过滤除去;温度低,反应速率慢。

(3)②由图丙知,"沉淀"时溶液的 pH 先减小后增大然后维持不变,则"沉淀"过程的操作:向含 $Mg^{2+}$ 溶液中先通 $CO_2$ 至饱和,然后滴加 NaOH 溶液。

(4)根据镁元素守恒,镁离子的物质的量为 $\frac{8.0\ g}{40\ g\cdot mol^{-1}}=0.2\ mol$,3.36 L $CO_2$(标准状况)的物质的量为 $\frac{3.36\ L}{22.4\ L\cdot mol^{-1}}=0.15\ mol$,则碳酸根离子的物质的量为 0.15 mol,则根据化合物呈电中性可知氢氧根离子的物质的量为 $(0.2\times2-0.15\times2)\ mol=0.1\ mol$,则碱式碳酸镁样品中的 $n(CO_3^{2-}):n(OH^-)=3:2$。

(5)某钙镁矿($CaMgS_2$)的晶胞中若将 Ca 全部换为 Mg,则所得晶体化学式为 MgS,图丁晶胞变为两个 MgS 立方晶胞,其中 Mg 位于立方晶胞的 8 个顶点和 6 个面心,故所得晶体中每个晶胞含有的 Mg 原子数为 $\frac{1}{8}\times8+\frac{1}{2}\times6=4$。

# 实战训练 8

**8.** (1) $3d^5 4s^1$(1 分)　3d 轨道处于半充满状态,能量较低、结构较稳定(2 分)

(2) $4FeCr_2O_4+8Na_2CO_3+7O_2 \xlongequal{焙烧} 8Na_2CrO_4+2Fe_2O_3+8CO_2$(2 分)

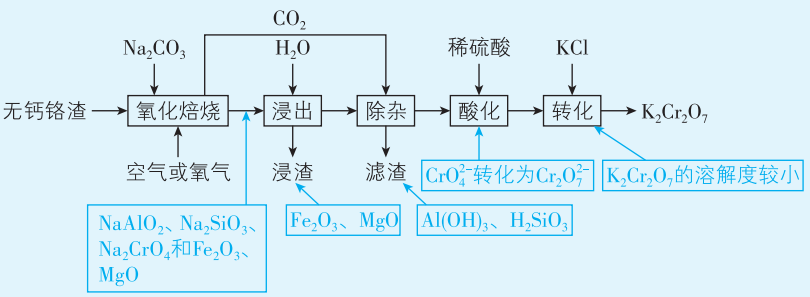
(3) MgO(1 分)

(4) $5.6 \leqslant pH \leqslant 9.3$(1 分)　$Al(OH)_3$(1 分)　$H_2SiO_3$(1 分)

(5) 将 $CrO_4^{2-}$ 转化为 $Cr_2O_7^{2-}$(2 分)　$Cr_2O_7^{2-}+6Cl^-+14H^+ \xlongequal{} 3Cl_2\uparrow+2Cr^{3+}+7H_2O$(2 分)

(6) 98%(2 分)

**思路明晰**




原料:无钙铬渣

目标产物:$K_2Cr_2O_7$

杂质元素:Fe、Al、Mg、Si

**氧化焙烧:** $Al_2O_3$、$SiO_2$ 高温下与 $Na_2CO_3$ 反应分别生成 $NaAlO_2$、$Na_2SiO_3$;$Cr_2O_3$、$FeCr_2O_4$ 与 $Na_2CO_3$、$O_2$ 共同作用转化为 $Na_2CrO_4$ 和 $Fe_2O_3$:$2Cr_2O_3+4Na_2CO_3+3O_2 \xlongequal{焙烧} 4Na_2CrO_4+4CO_2$、$4FeCr_2O_4+8Na_2CO_3+7O_2 \xlongequal{焙烧} 8Na_2CrO_4+2Fe_2O_3+8CO_2$。 …… **第(2)问**

**浸出:** 用水浸出后,浸渣含有 $Fe_2O_3$、MgO。 …… **第(3)问**

**除杂:** 向滤液中通入 $CO_2$,$[Al(OH)_4]^-$ 和 $SiO_3^{2-}$ 转化为 $Al(OH)_3$、$H_2SiO_3$ 沉淀。 …… **第(4)问**

**酸化:** $CrO_4^{2-}$ 转化为 $Cr_2O_7^{2-}$。 …… **第(5)问**

**转化:** 加入 KCl 转化为溶解度较小的 $K_2Cr_2O_7$。

**【解析】**(1) 铬是 24 号元素,则基态铬原子的价电子排布式是 $3d^5 4s^1$。这样的排布并不符合构造原理,原因是 3d 轨道处于半充满状态,能量较低、结构较稳定。

(4) "除杂"时要除去硅酸根离子和四羟基合铝酸根离子,由已知信息可知,$CO_2$ 饱和溶液的 pH=5.6,则"除杂"时溶液 pH 的范围是 $5.6 \leqslant pH \leqslant 9.3$。

(5) 酸性条件下铬酸根离子可以转化为重铬酸根离子,且重铬酸根离子有强氧化性,则"酸化"时,加入稀硫酸的目的是将 $CrO_4^{2-}$ 转化为 $Cr_2O_7^{2-}$。

(6) 根据得失电子守恒可得关系式:$K_2Cr_2O_7 \sim 3I_2$,再结合 $I_2+2S_2O_3^{2-} \xlongequal{} 2I^-+S_4O_6^{2-}$ 可得 $K_2Cr_2O_7 \sim 3I_2 \sim 6S_2O_3^{2-}$,则产品中 $K_2Cr_2O_7$ 纯度为 $\dfrac{0.03\ L \times 0.02\ mol \cdot L^{-1} \times \frac{1}{6} \times \frac{100}{10} \times 294\ g \cdot mol^{-1}}{0.3\ g} \times 100\% = 98\%$。

# 实战训练 9

**9.** (1) d(2 分)

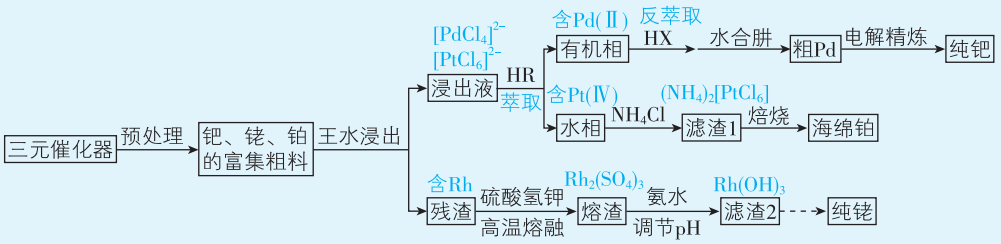
(2) 作萃取剂,分离 Pt(Ⅳ)和 Pd(Ⅱ)(2 分)　盐酸(2 分)

(3) 坩埚(或焙烧炉,2 分)　$3(NH_4)_2[PtCl_6]\xlongequal{焙烧}3Pt+2N_2\uparrow+18HCl\uparrow+2NH_3\uparrow$(2 分)

(4) $\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}<18$(2 分)

(5) b(2 分)

**思路明晰**




原料:三元催化器

目标产物:Pd、Rh、Pt

**王水浸出**:Pd、Pt 转化为 $[PdCl_4]^{2-}$、$[PtCl_6]^{2-}$ 进入浸出液,Rh 进入残渣。

HR:浸出液加入 HR 萃取,Pd(Ⅱ)进入有机相,Pt(Ⅳ)留在水相,实现二者分离。

**有机相**:加 HX 反萃取得到含 Pd(Ⅱ)的溶液,经还原、电解精炼得到纯 Pd。

**水相**:加 $NH_4Cl$ 生成 $(NH_4)_2[PtCl_6]$ 沉淀,"焙烧"分解得到海绵铂。

**残渣**:加入硫酸氢钾经"高温熔融",Rh 转化为可溶性 $Rh_2(SO_4)_3$,氨水调 pH 时 $Rh^{3+}$ 转化为 $Rh(OH)_3$ 沉淀,后续提纯得到纯 Rh。

**【解析】**(1) 基态 Pt 的价层电子排布式为 $5d^96s^1$,Pt 位于元素周期表的 d 区。

(2) "王水浸出"后浸出液含 $[PdCl_4]^{2-}$ 和 $[PtCl_6]^{2-}$,加入 HR 可萃取 Pd(Ⅱ)进入有机相,Pt(Ⅳ)留在水相,因此 HR 的作用是作萃取剂,分离 Pt 和 Pd。反萃取时需要将 Pd(Ⅱ)从有机相转移至水相,且不引入杂质离子,因此 HX 可选用盐酸。

(3) "焙烧"固体应在坩埚或焙烧炉中进行。水相加 $NH_4Cl$ 生成 $(NH_4)_2[PtCl_6]$ 沉淀,"焙烧"时发生分解反应生成三种气体,酸性气体为 HCl,碱性气体为 $NH_3$,另一种气体为 $N_2$,配平后反应的化学方程式为 $3(NH_4)_2[PtCl_6]\xlongequal{焙烧}3Pt+2N_2\uparrow+18HCl\uparrow+2NH_3\uparrow$。

(4) 当 $Rh^{3+}$ 沉淀完全时,$c(Rh^{3+})<1\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$,结合 $K_{sp}[Rh(OH)_3]=c(Rh^{3+})\cdot c^3(OH^-)=10^{-23}$,可得 $c(OH^-)>\sqrt[3]{\frac{10^{-23}}{10^{-5}}}\ mol\cdot L^{-1}=1\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$。$NH_3\cdot H_2O$ 的电离常数 $K_b=\frac{c(NH_4^+)\cdot c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=1.8\times10^{-5}$,变形可得 $\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{K_b}{c(OH^-)}<\frac{1.8\times10^{-5}}{10^{-6}}=18$。

(5) 清洗可去除三元催化器表面的油污和积炭,避免影响后续浸出操作,a 正确;陶瓷的主要成分为硅酸盐,可与 NaOH 溶液在煮沸条件下反应,会损坏载体,不利于贵金属的提取,因此不能选用 NaOH 溶液煮沸清洗,b 错误;粉碎可使贵金属与陶瓷载体分离,增大后续浸出时的接触面积,提高浸出效率,c 正确;已知陶瓷密度远小于贵金属,风选可利用密度差异分离陶瓷与贵金属,d 正确。

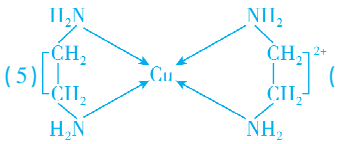
# 实战训练 10

**10.** (1) $2CuFeS_2+2e^-+6H^+=\!=\!=Cu_2S+2Fe^{2+}+3H_2S\uparrow$ (2 分)

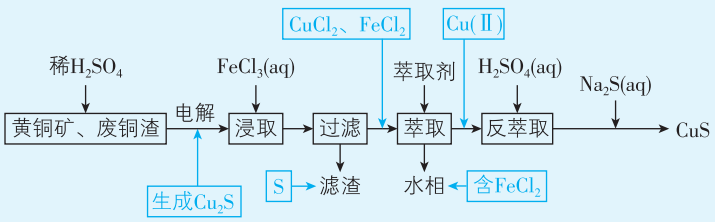
(2) $Cu_2S+4FeCl_3=\!=\!=2CuCl_2+4FeCl_2+S$ (2 分)　生成的硫覆盖在 $Cu_2S$ 表面，阻碍浸取 (2 分)　$4Fe^{2+}+O_2+4H^+=\!=\!=4Fe^{3+}+2H_2O$ (2 分)

(3) 浸取 (1 分)

(4) 能 (1 分)　$Cu^{2+}(aq)+H_2S(aq)\rightleftharpoons CuS(s)+2H^+(aq)$ 的 $K=\dfrac{c^2(H^+)}{c(Cu^{2+})c(H_2S)}=\dfrac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}(CuS)}=\dfrac{1.1\times10^{-7}\times1.3\times10^{-13}}{6.3\times10^{-36}}>10^5$，故能反应完全，可用 $H_2S$ 替代 $Na_2S$ (2 分)

(5)  (2 分)

**愚路明晰**




| |
|---|
| 原料：黄铜矿、废铜渣 |
| 目标产物：CuS |
| 杂质元素：Fe、S |

**电解：**向黄铜矿 (主要成分为 $CuFeS_2$)、废铜渣中加入稀硫酸后进行电解，得到 $Cu_2S$；

**浸取：**加入 $FeCl_3$ 溶液发生反应 $Cu_2S+4FeCl_3=\!=\!=2CuCl_2+4FeCl_2+S$； …… 第 (2) 问

**过滤：**将 S 过滤出来；

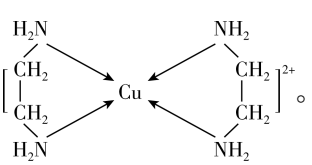
**萃取：**加入萃取剂，将 Cu(Ⅱ) 萃取进入有机相，$FeCl_2$ 进入水相；

**反萃取：**加入 $H_2SO_4(aq)$ 进行反萃取，然后加入 $Na_2S(aq)$ 得到 CuS。

【解析】(1) 电解时阴极发生还原反应，由图可知阴极反应式为 $2CuFeS_2+2e^-+6H^+=\!=\!=Cu_2S+2Fe^{2+}+3H_2S\uparrow$。

(2) 电解得到的 $Cu_2S$ 与 $FeCl_3$ 反应，每生成 2 mol $CuCl_2$，有 1 mol $Cu_2S$ 参与反应，2 mol $Cu^+$ 失去 2 mol $e^-$，则 1 mol $S^{2-}$ 失去 2 mol $e^-$ 生成 S 单质，故化学方程式为 $Cu_2S+4FeCl_3=\!=\!=2CuCl_2+4FeCl_2+S$；由上述反应可知，生成的 S 单质会覆盖在 $Cu_2S$ 表面，阻碍浸取，故铜离子浸取率较低；浸取时 $FeCl_3$ 反应生成了 $Fe^{2+}$，通入空气可以维持 $Fe^{3+}$ 的浓度，反应的离子方程式为 $4Fe^{2+}+O_2+4H^+=\!=\!=4Fe^{3+}+2H_2O$。

(3) 水相中的 $Fe^{2+}$ 被 $H_2O_2$ 氧化后转化为 $Fe^{3+}$，可循环到浸取步骤。

(5) 由于 $Cu^{2+}$ 能与 $NH_3$、$H_2O$、$OH^-$、$Cl^-$ 等形成配位数为 4 的配合物，则 $Cu^{2+}$ 与乙二胺以 1∶2 形成的配离子结构为 。

# 实战训练 11

**11.** (1) $SiO_2$、$PbSO_4$(1 分)

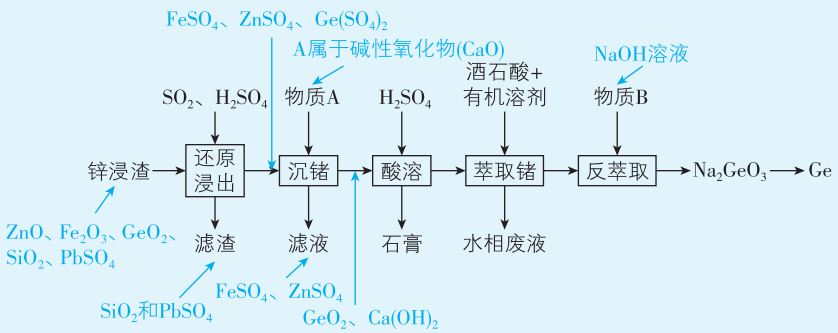
(2) $Fe_2O_3+2H^++SO_2 \xlongequal{} 2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+H_2O$(2 分)

(3) CaO(1 分)　$5<pH<6.2$(2 分)

(4)①生成$[Ge(OH)_3]^+$后难以与酒石酸形成配合物(2 分)　②a(2 分)

(5)4(1 分)　$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$(2 分)　3(2 分)

**思路明晰**




| |
|---|
| 原料:锌浸渣($ZnO$、$Fe_2O_3$、$GeO_2$、$SiO_2$、$PbSO_4$) |
| 目标产物:Ge |
| 杂质元素:Zn、Fe、Si、Pb |

**还原浸出:**将 $Fe_2O_3$ 转化为 $FeSO_4$,ZnO、$GeO_2$ 分别转化为 $ZnSO_4$、$Ge(SO_4)_2$,$SiO_2$ 和 $PbSO_4$ 不反应形成滤渣;

…… 第(1)问

**沉锗:**向滤液中加入氧化钙调节溶液 pH 在 5~6.2 范围内,将溶液中的硫酸锗转化为 $GeO_2$ 沉淀; …… 第(3)问

**酸溶:**向滤渣中加入硫酸溶液,将 $Ca(OH)_2$ 转化为 $CaSO_4$、$GeO_2$ 转化为 $Ge(SO_4)_2$;

**萃取锗:**向溶液中加入酒石酸和有机溶剂萃取、分液得到水相和含有$[Ge(C_4H_4O_6)_3]^{2-}$的有机相;

**反萃取:**向有机相中加入氢氧化钠溶液调节溶液 pH 大于 12,反萃取、分液得到锗酸钠。

**【解析】**(2)"还原浸出"时氧化铁与二氧化硫、硫酸溶液反应生成硫酸亚铁和水,反应的离子方程式为 $Fe_2O_3+2H^++SO_2 \xlongequal{} 2Fe^{2+}+SO_4^{2-}+H_2O$。

(3)由流程图可知后续生成石膏,则加入的物质 A 为碱性氧化物 CaO;由流程可知 $Zn^{2+}$、$Fe^{2+}$存在于滤液中未形成沉淀,Ge 形成沉淀进入下一流程,结合已知信息 $Zn^{2+}$开始沉淀的 pH 为 6.2,Ge 在 pH 小于 5 或大于 12 时以离子形式存在,故调节溶液 pH 应在 5~6.2 范围内。

(4)①由题意可知,加入酒石酸和有机溶剂萃取时,溶液的 pH 为 1.8,锗元素以硫酸锗的形式存在,由题给信息可知,溶液 pH 升高,溶液中硫酸锗会转化为$[Ge(OH)_3]^+$,使得硫酸锗难以与酒石酸形成配合物,导致锗的萃取率下降。

②根据已知 pH>12 时,含锗微粒的存在形式为 $GeO_3^{2-}$,且反萃取的目的是分液得到锗酸钠,所以应加入氢氧化钠溶液调节溶液 pH 大于 12,a 符合题意。

(5)由晶胞结构可知,以位于面心的锗原子为例,其与该晶胞中 2 个位于体对角线上的锗原子距离最近,面心锗原子为 2 个晶胞共用,则与该面心锗原子距离最近且相等的锗原子有 4 个;由图丙中锗原子 A、C 的位置可知,锗原子 B 投影的位置是图丙中的 3 号位。

## 实战训练 12

**12.** (1)生成的 $PbSO_4$ 难溶,包覆在含镓残渣表面使 Ga 的浸出率降低(2 分)　粉碎(或搅拌、反复浸出、适当升高温度、适当提高酸的浓度,答出一点即可)(1 分)

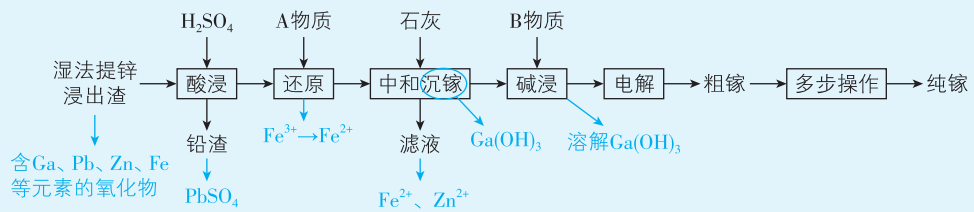
(2)$ZnS+2Fe^{3+}=\!=\!=2Fe^{2+}+S+Zn^{2+}$(2 分)　KSCN(1 分)

(3)$Fe^{2+}$、$Zn^{2+}$(2 分)

(4)阴极上氢离子放电产生氢气(2 分)

(5)反应 $Ga(OH)_3+NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Ga(OH)_4]^-+NH_4^+$ 的平衡常数 $K=\dfrac{c(NH_4^+)\cdot c\{[Ga(OH)_4]^-\}}{c(NH_3\cdot H_2O)}=\dfrac{c(NH_4^+)\cdot c\{[Ga(OH)_4]^-\}\cdot c(H^+)\cdot c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)\cdot c(H^+)\cdot c(OH^-)}=\dfrac{K_a[Ga(OH)_3]\times K_b(NH_3\cdot H_2O)}{K_w}=9\times10^{-2}$,一般来说,$K>10^5$ 时反应基本进行完全,$K<10^{-5}$ 时反应较难发生或者说逆向进行得比较完全,$10^5>K>10^{-5}$ 时反应为可逆反应,因为 $10^5>9\times10^{-2}>10^{-5}$,所以可得到结论:$Ga(OH)_3+NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Ga(OH)_4]^-+NH_4^+$ 正向可溶[或者 $Ga(OH)_3$ 在 $NH_3\cdot H_2O$ 中可溶,但是为可逆反应](4 分)

**愚路明晰**




| |
|---|
| 原料:湿法提锌浸出渣(含 Ga、Pb、Zn、Fe 等元素的氧化物) |
| 目标产物:纯 Ga |
| 除杂元素:Pb、Zn、Fe |

【解析】(1)“酸浸”时生成的 $PbSO_4$ 难溶,会包覆在含镓残渣表面从而使 Ga 的浸出率降低;在含 Pb 量不变的条件下,增大反应物的浓度、增大反应物之间的接触面积、升温等均能加快反应速率,所以可提高 Ga 浸出率的措施有粉碎、搅拌、反复浸出、适当升高温度、适当提高酸的浓度等。

(2)“还原”步骤中,若 A 物质选择 ZnS(不溶于水),得到的黄色沉淀为硫单质,则该步骤中 $Fe^{3+}$ 为氧化剂、ZnS 为还原剂,由于所得溶液呈酸性,故发生反应的离子方程式为 $ZnS+2Fe^{3+}=\!=\!=2Fe^{2+}+S+Zn^{2+}$;铁离子与硫氰酸根离子生成红色配合物,故可用于证明 $Fe^{3+}$ 反应完全的试剂是 KSCN 溶液。

(3)通常,金属离子浓度小于 $10^{-5}$ mol·$L^{-1}$ 即图中该离子对应的 pM>5 时可认为沉淀完全,由图可知,$Ga^{3+}$ 沉淀完全时 $Zn^{2+}$、$Fe^{2+}$ 尚未沉淀,则根据流程和图中信息可知“中和沉镓”后所得滤液中的主要过渡金属阳离子为 $Fe^{2+}$、$Zn^{2+}$。

(4)电解时,含镓离子在阴极得到电子被还原生成镓,“电解”时需严格控制电解液 pH,若 pH 过低,氢离子浓度过大,阴极会发生氢离子得电子产生氢气的反应。

## 实战训练 13

**13.** (1) (1 分)

(2)B(2 分)

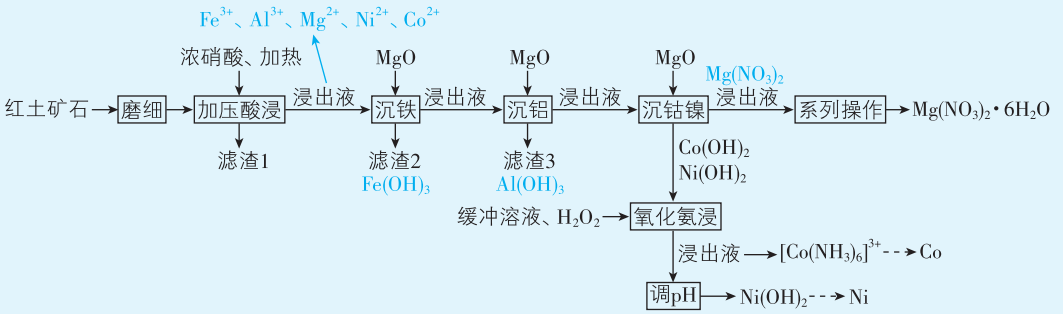
(3)$10^{-9.2}$(2分)　增大反应物 $NH_3$(或 $NH_3\cdot H_2O$)的浓度,$NH_4^+$ 消耗反应生成的 $OH^-$,促进 $Co(OH)_2$ 溶解(2分)

$2[Co(NH_3)_6]^{2+}+H_2O_2 \xlongequal{} 2[Co(NH_3)_6]^{3+}+2OH^-$(2分)

(4)冷却结晶(2分)　加压酸浸(2分)

(5)C(2分)

**愚路明晰**

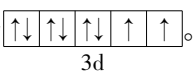



| |
|---|
| 原料:红土矿石(主要含铁、铝、镁的化合物及 NiO、CoO、$SiO_2$ 等) |
| 目标产物:Ni、Co |
| 除杂元素:Fe、Al、Mg 等 |

**加压酸浸**:“磨细”后加入浓硝酸并加热进行“加压酸浸”,得到含 $Fe^{3+}$、$Al^{3+}$、$Mg^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Co^{2+}$ 的浸出液;

**沉铁、沉铝、沉钴镍**:加 MgO 调节 pH,依次得到 $Fe(OH)_3$(滤渣2)、$Al(OH)_3$(滤渣3)和 $Co(OH)_2$、$Ni(OH)_2$,最后得到含 $Mg(NO_3)_2$ 的浸出液;

**氧化氨浸**:$Co(OH)_2$、$Ni(OH)_2$ 经“氧化氨浸”“调 pH”分离 Co、Ni 元素。

【解析】(1)基态 $Ni^{2+}$ 的价电子排布式为 $3d^8$,基态 $Ni^{2+}$ 的价电子排布图为 

。

(2)“加压酸浸”时各金属的浸出率受到硝酸初始浓度、保温时间、浸出温度、液固比等因素的影响,图甲、乙所示为浸出温度和液固比对各金属的浸出率的影响,适宜的浸出温度、液固比应使钴和镍浸出率高、其他金属的浸出率低,读图甲可知浸出温度应选择 190 ℃,读图乙可知液固比应选择 1.6~1.7 mL·$g^{-1}$,故选 B。

(3)“氧化氨浸”时加入浓氨水与铵盐组成的缓冲溶液使 $Co(OH)_2$ 溶解为 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$,该溶解转化反应为 $Co(OH)_2+6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}+2OH^-$,平衡常数 $K=\dfrac{c\{[Co(NH_3)_6]^{2+}\}\cdot c^2(OH^-)}{c^6(NH_3)}$,$Co^{2+}+6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$ 对应 $K_{稳}=\dfrac{c\{[Co(NH_3)_6]^{2+}\}}{c^6(NH_3)\cdot c(Co^{2+})}=1.0\times10^5$,$K_{sp}[Co(OH)_2]=c(Co^{2+})\cdot c^2(OH^-)=10^{-14.2}$,则溶解转化反应的平衡常数 $K=K_{稳}\times K_{sp}[Co(OH)_2]=1.0\times10^5\times10^{-14.2}=10^{-9.2}$;加入浓氨水与铵盐组成的缓冲溶液,能增大反应物 $NH_3$(或 $NH_3\cdot H_2O$)的浓度,且 $NH_4^+$ 消耗反应生成的 $OH^-$,均有利于 $Co(OH)_2$ 的溶解;根据已知信息①,$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 易被氧化为 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$,所以加入 $H_2O_2$ 后反应的离子方程式为 $2[Co(NH_3)_6]^{2+}+H_2O_2 \xlongequal{} 2[Co(NH_3)_6]^{3+}+2OH^-$。

(4)从浸出液中获得 $Mg(NO_3)_2\cdot6H_2O$ 晶体的系列操作为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥,所得 $Mg(NO_3)_2\cdot6H_2O$ 晶体经高温分解能得到 MgO、$O_2$、$H_2O$ 和 $NO_2$,$NO_2$ 与 $O_2$、$H_2O$ 作用后生成 $HNO_3$,可返回到“加压酸浸”工序循环利用。

(5)已知 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 为正八面体形结构(如题图丙),中心离子 $Co^{3+}$ 形成6个 σ 键,$Co^{3+}$ 的价层电子对数为6,则中心离子 $Co^{3+}$ 的杂化方式为 $d^2sp^3$,故选 C。

## 实战训练 14

**14.** (1)$5s^25p^3$(1 分)

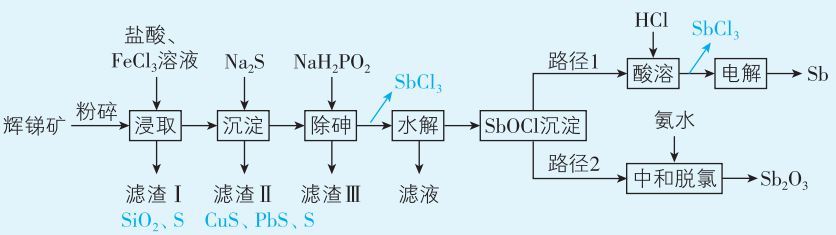
(2)S、$SiO_2$(2 分)　$As_2S_5+10Fe^{3+}+8H_2O=2H_3AsO_4+10Fe^{2+}+5S+10H^+$(2 分)

(3)$7.5\times10^{-14}$(2 分)　$7.5\times10^{-9}$(2 分)

(4)$2SbOCl+2NH_3\cdot H_2O=Sb_2O_3+2NH_4Cl+H_2O$(2 分)　$Sb_2O_3$ 化学性质与 $Al_2O_3$ 性质相似,能溶于 NaOH 溶液(2 分)

(5)3∶2(2 分)

**思路明晰**




原料:主——$Sb_2S_3$

杂——$As_2S_5$、CuO、PbS 和 $SiO_2$

目标产物:$Sb_2O_3$、Sb

除杂元素:As、Si、Cu、Pb、S

**浸取:**加入盐酸和 $FeCl_3$ 溶液进行酸浸,浸出液主要含 $Sb^{3+}$、$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$、$AsO_4^{3-}$、$Pb^{2+}$、$H^+$、$Cl^-$,$SiO_2$ 不溶于盐酸,且存在反应 $As_2S_5+10Fe^{3+}+8H_2O=2H_3AsO_4+10Fe^{2+}+5S+10H^+$,过滤后得到的滤渣Ⅰ为 $SiO_2$ 和 S;

第(2)问

**沉淀:**$Na_2S$ 与 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$ 反应生成 CuS、PbS 沉淀,同时还可能与上一步过量的 $Fe^{3+}$ 反应生成 S 沉淀。

【解析】(1)Sb 是第 51 号元素,位于第五周期第ⅤA 族,基态$_{51}$Sb 原子价电子排布式为 $5s^25p^3$。

(3)因为 CuS 的 $K_{sp}$ 更小,优先沉淀,当 $Pb^{2+}$ 恰好沉淀完全时 $Cu^{2+}$ 已经沉淀完全,此时 $c(S^{2-})=\frac{K_{sp}(PbS)}{10^{-5}}=\frac{8.0\times10^{-28}}{10^{-5}}\ mol\cdot L^{-1}=8.0\times10^{-23}\ mol\cdot L^{-1}$,$c(Cu^{2+})=\frac{K_{sp}(CuS)}{c(S^{2-})}=\frac{6.0\times10^{-36}}{8.0\times10^{-23}}\ mol\cdot L^{-1}=7.5\times10^{-14}\ mol\cdot L^{-1}$;此时 $\frac{c(Cu^{2+})}{c(Pb^{2+})}=\frac{c(Cu^{2+})\cdot c(S^{2-})}{c(Pb^{2+})\cdot c(S^{2-})}=\frac{K_{sp}(CuS)}{K_{sp}(PbS)}=\frac{6.0\times10^{-36}}{8.0\times10^{-28}}=7.5\times10^{-9}$。

(4)$Sb_2O_3$ 化学性质与 $Al_2O_3$ 性质相似,$Al_2O_3$ 能溶于 NaOH 溶液,故 $Sb_2O_3$ 也能溶于 NaOH 溶液。

(5)Sb 位于第ⅤA 族,“电解”时无气体生成,说明 $SbCl_3$ 反应生成 $SbCl_5$ 和 Sb,根据得失电子守恒计算,$Sb^{3+}\sim Sb^{5+}\sim 2e^-$,$Sb^{3+}\sim Sb\sim 3e^-$,被氧化的 Sb 元素与被还原的 Sb 元素物质的量之比为 3∶2,质量之比也为 3∶2。

## 实战训练 15

**15.** (1)作配体(或形成配合物,1 分)

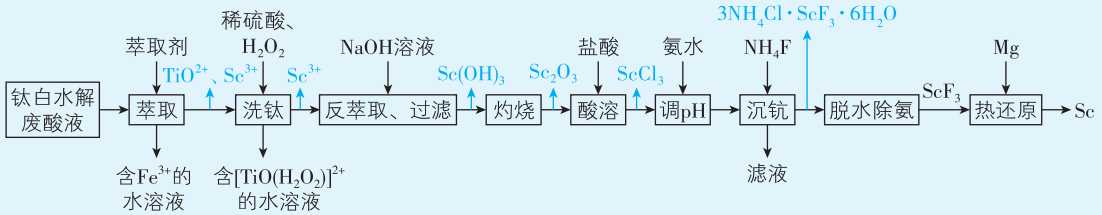
(2)$8.1\times10^{-13}\ mol\cdot L^{-1}$(2 分)

(3)$Sc_2(C_2O_4)_3\cdot H_2O$(2 分)　$2Sc_2(C_2O_4)_3+3O_2\xlongequal{灼烧}2Sc_2O_3+12CO_2$(2 分)

(4) $ScF_3+H_2O \xlongequal{高温} ScOF+2HF$(或 $ScF_3\cdot 6H_2O \xlongequal{高温} ScOF+2HF\uparrow+5H_2O\uparrow$,2 分)　“脱水除氨”时 $NH_4Cl$ 分解生成 HCl,抑制 $Sc^{3+}$ 水解(2 分)

(5)4.2(2 分)　$10^{-4.2}$(2 分)

**思路明晰**




| |
|---|
| 原料:钛白水解废酸液(含 $Sc^{3+}$、$TiO^{2+}$、$Fe^{3+}$、$H^+$、$SO_4^{2-}$ 等离子) |
| 目标产物:$Sc_2O_3$、Sc |
| 除杂元素:Ti、Fe 等 |

**萃取:**向钛白水解废酸液中加入萃取剂萃取 $TiO^{2+}$、$Sc^{3+}$,分液得到含有 $Fe^{3+}$ 的水相和含有 $TiO^{2+}$、$Sc^{3+}$ 的有机相;

**洗钛:**有机相中加入稀硫酸和 $H_2O_2$,$TiO^{2+}$ 与 $H_2O_2$ 络合进入水相,分液后除去;

**反萃取、过滤:**向有机相中加入 NaOH 溶液反萃取并将 $Sc^{3+}$ 转化为 $Sc(OH)_3$ 沉淀,过滤后,得到 $Sc(OH)_3$ 沉淀;

**灼烧:**$Sc(OH)_3$ 灼烧后得到 $Sc_2O_3$;

**酸溶:**加入盐酸使 $Sc_2O_3$ 转化为 $ScCl_3$;

**沉钪:**加 $NH_4F$,所得固体是水合复盐沉淀,其化学式为 $3NH_4Cl\cdot ScF_3\cdot 6H_2O$,“脱水除氨”得到 $ScF_3$,用 Mg 热还原 $ScF_3$ 得到 Sc。

【解析】(1)由分析可知加入 $H_2O_2$ 后,$TiO^{2+}$ 与 $H_2O_2$ 配位形成 $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$,该转化过程元素化合价没发生变化,应该是 $H_2O_2$ 中的氧原子提供孤电子对,$TiO^{2+}$ 中 Ti 原子提供空轨道,形成配合物,故 $H_2O_2$ 的作用是作配体。

(2)若沉淀后溶液的 pH=8(常温下),$c(OH^-)=10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$,则残留的 $Sc^{3+}$ 的物质的量浓度是 $\frac{K_{sp}[Sc(OH)_3]}{c^3(OH^-)}=\frac{8.1\times10^{-31}}{(1\times10^{-6})^3}\ mol\cdot L^{-1}=8.1\times10^{-13}\ mol\cdot L^{-1}$。

(3)若灼烧 1 mol $Sc_2(C_2O_4)_3\cdot 6H_2O$,其质量为 462 g,在温度为 383~423 K 时,$Sc_2(C_2O_4)_3\cdot 6H_2O$ 的失重百分率为 19.48%,则失去的质量为 462×0.194 8 g≈90 g,含结晶水的物质灼烧时先失去结晶水,结合 463~508 K 时生成的含钪化合物,可知 A 为带结晶水的草酸钪,则失去水的物质的量 $n(H_2O)=\frac{90}{18}\ mol=5\ mol$,故生成的含钪化合物 A 的化学式为 $Sc_2(C_2O_4)_3\cdot H_2O$;$Sc_2(C_2O_4)_3$ 在空气中灼烧转化为 $Sc_2O_3$,同时产生 $CO_2$ 气体,根据得失电子守恒、原子守恒,可得发生反应的化学方程式为 $2Sc_2(C_2O_4)_3+3O_2 \xlongequal{灼烧} 2Sc_2O_3+12CO_2$。

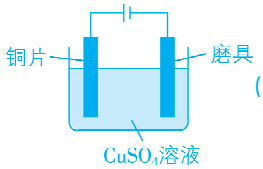
(4)高温脱水时,$ScF_3$ 会与水反应生成 ScOF,结合原子守恒,反应的化学方程式为 $ScF_3+H_2O \xlongequal{高温} ScOF+2HF$(或 $ScF_3\cdot 6H_2O \xlongequal{高温} ScOF+2HF\uparrow+5H_2O\uparrow$);$Sc^{3+}$ 易水解,但“脱水除氨”时 $NH_4Cl$ 分解生成 HCl,会抑制 $Sc^{3+}$ 的水解。

(5)由流程可知,加氨水“调 pH”维持 Sc 以 $Sc^{3+}$ 形式存在,以便后续与 $F^-$ 结合生成 $ScF_3$,还需防止 $Sc^{3+}$ 与 $OH^-$ 结合,故调节溶液的 pH 最好小于 4.2;“沉钪”需将 $Sc^{3+}$ 转化为 $ScF_3$,由图乙可知,pF 应小于 4.2,则 $c(F^-)$ 应大于 $10^{-4.2}\ mol\cdot L^{-1}$。

# 实战训练 16

**16.** (1)①$PbCl_2$(1 分)　$2Cl^-$(1 分)　②75 ℃时继续升温,HCl 挥发,$c(Cl^-)$降低,使得 $PbCl_2(s)+2Cl^-(aq) \rightleftharpoons [PbCl_4]^{2-}(aq)$ 平衡逆向移动,Pb 的浸出率降低(2 分)　③CD(2 分)

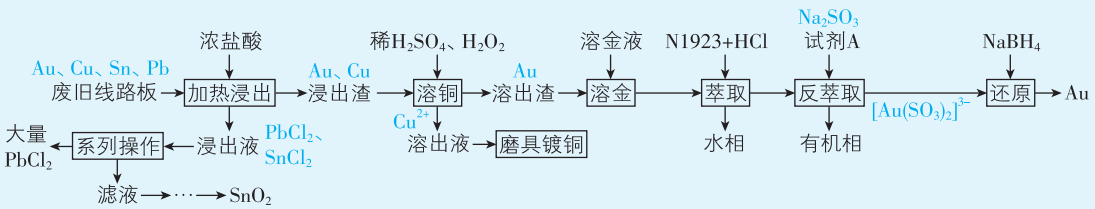
(2) $Cu+H_2SO_4+H_2O_2 = CuSO_4+2H_2O$(2 分)




(2 分)

(3) $Na_2SO_3$(1 分)　(4) $6.4\times10^{-9}$(2 分)　(5)4(1 分)　2∶1∶1(1 分)

**思路明晰**



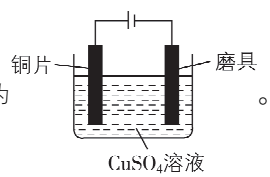

原料:废旧线路板(富集了大量 Au、Cu、Sn、Pb 元素)

目标产物:Au

除杂元素:Cu、Sn、Pb

**【解析】**(1)①反应Ⅱ为 $PbCl_2$ 与 $Cl^-$ 形成 $[PbCl_4]^{2-}$,离子方程式为 $PbCl_2+2Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_4]^{2-}$;②75 ℃时,温度继续升高,浓盐酸中 HCl 挥发,溶液中 $c(Cl^-)$ 降低,反应Ⅱ平衡逆向移动,$[PbCl_4]^{2-}$ 转化为 $PbCl_2$ 析出,因此浸出率下降。③$Na_2[PbCl_4]$ 中配离子 $[PbCl_4]^{2-}$ 内部存在配位键,不只含离子键,A 错误;$PbCl_2$ 溶解度随温度升高而增大,应降温结晶,B 错误;稀释浸出液,$c(Cl^-)$ 降低,反应Ⅱ平衡左移,利于析出 $PbCl_2$,C 正确;加入 NaCl 增大 $c(Cl^-)$,反应Ⅱ平衡右移,促进 Pb 浸出,提高浸出率,D 正确。

(2)电镀时,镀层金属作阳极,待镀件作阴极,电解液含镀层金属离子,则装置示意图为




。

(3)“反萃取”产物含 $Na_2SO_4$ 和 $Na_3[Au(SO_3)_2]$,需要提供 $Na^+$ 和 $SO_3^{2-}$,故试剂 A 为 $Na_2SO_3$ 溶液。

(4)同一溶液中 $c(OH^-)$ 相同,因此 $\frac{c(Sn^{2+})}{c(Cu^{2+})}=\frac{c(Sn^{2+})\cdot c^2(OH^-)}{c(Cu^{2+})\cdot c^2(OH^-)}=\frac{K_{sp}[Sn(OH)_2]}{K_{sp}[Cu(OH)_2]}=\frac{1.4\times10^{-28}}{2.2\times10^{-20}}\approx6.4\times10^{-9}$。

(5)如题图丙所示,灰-灰、白-白、黑-黑球间的最近距离分别为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ nm、$\frac{\sqrt{2}}{2}a$ nm、$\frac{1}{2}a$ nm,根据相邻原子间的最近距离之比 $d_{Cu-Cu}:d_{Au-Au}:d_{Pd-Pd}=1:\sqrt{2}:\sqrt{2}$ 可知黑球为 Cu,灰球和白球可能为 Au 或 Pd;Cu 位于 4 个灰球构成的四面体和 4 个白球构成的四面体中心,则晶体中与 Cu 原子最近且等距离的 Au 原子数目为 4;根据均摊法,Cu 位于内部,个数为 8,灰球位于顶点和面心,个数为 $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$,白球位于体心和棱心,个数为 $1+12\times\frac{1}{4}=4$,白球和灰球个数相等,即 Au 和 Pd 的个数相等,因此粒子个数最简比 Cu∶Au∶Pd=8∶4∶4=2∶1∶1。

## 实战训练 17

**17.** (1) $PbSO_4$(2 分)

(2) AC(2 分)　4.7≤pH<8.3(2 分)

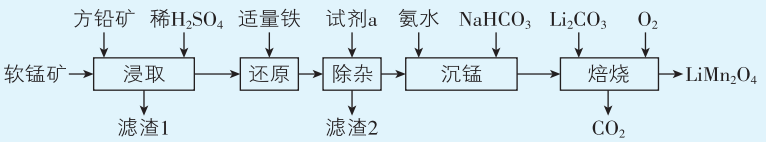
(3) $Mn^{2+}+NH_3\cdot H_2O+HCO_3^- \xlongequal{} MnCO_3\downarrow+NH_4^++H_2O$(2 分)

(4) 2.1(2 分)

(5) $8MnCO_3+2Li_2CO_3+3O_2 \xlongequal{焙烧} 4LiMn_2O_4+10CO_2$(2 分)

(6) $Mn_2O_3$(2 分)

**思路明晰**




**浸取:** 软锰矿、方铅矿和稀硫酸反应生成 $MnSO_4$、$Al_2(SO_4)_3$、$PbSO_4$、$FeSO_4$、S 等,$SiO_2$ 不反应,则滤渣 1 为 $PbSO_4$、S 和 $SiO_2$; ····· 第(1)问

**还原:** 加入适量铁,消耗过量稀硫酸;

**除杂:** 加入试剂 a(氧化剂),将 $Fe^{2+}$ 氧化成 $Fe^{3+}$,并且调 pH,得到 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 沉淀;

**沉锰:** 向滤液中加入氨水与碳酸氢钠沉锰得到 $MnCO_3$ 沉淀;

**焙烧:** 向 $MnCO_3$ 中加入 $Li_2CO_3$ 和 $O_2$ 焙烧,得到 $LiMn_2O_4$。

【解析】(2)“试剂 a”作用是氧化亚铁离子,并且调 pH 得到氢氧化铁和氢氧化铝沉淀,因此可以选用 NaClO 和 $Na_2O_2$,为了不使 $Mn^{2+}$ 沉淀,“除杂”调 pH 范围是 4.7≤pH<8.3。

(3)根据电荷守恒、原子守恒可得,“沉锰”时发生反应的离子方程式为 $Mn^{2+}+NH_3\cdot H_2O+HCO_3^- \xlongequal{} MnCO_3\downarrow+NH_4^++H_2O$。

(4) $\dfrac{c(H^+)}{c(HCO_3^-)\cdot c(Mn^{2+})}=\dfrac{c(H^+)\cdot c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)\cdot c(Mn^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})}=\dfrac{K_{a2}(H_2CO_3)}{K_{sp}(MnCO_3)}=\dfrac{4.7\times10^{-11}}{2.24\times10^{-11}}\approx2.1$。

(5)根据得失电子守恒以及原子守恒可得,“焙烧”时发生反应的化学方程式为 $8MnCO_3+2Li_2CO_3+3O_2 \xlongequal{焙烧} 4LiMn_2O_4+10CO_2$。

(6)设 $MnCO_3$ 物质的量为 1 mol,$m(MnCO_3)=1\ mol\times115\ g\cdot mol^{-1}=115\ g$,其中 $n(Mn)=1\ mol$,$m(Mn)=55\ g$,由碳酸锰在 300 ℃时已完全脱碳可知,800 ℃时剩余固体中只含 Mn、O 元素,此时剩余固体的质量为 115 g×68.7%≈79 g,其中 $m(O)=79\ g-55\ g=24\ g$,$n(O)=\dfrac{24\ g}{16\ g\cdot mol^{-1}}=1.5\ mol$,$n(Mn):n(O)=2:3$,则 $B$ 点对应的物质的化学式为 $Mn_2O_3$。

## 实战训练 18

**18.** (1) 增大反应物接触面积,加快“酸浸”速率并提高浸出率(2 分)

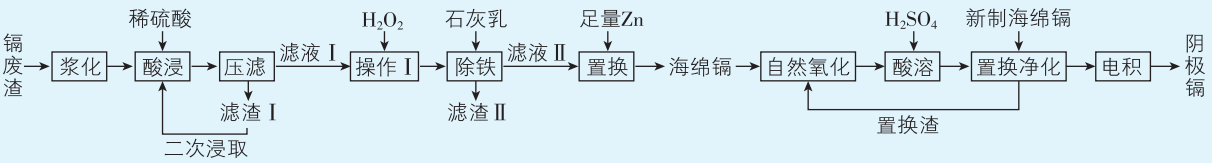
(2) Cu、$SiO_2$ 和 $PbSO_4$(2 分)　$PbSO_4$ 的 $K_{sp}$ 不够小、硫酸的浓度不够大,沉淀不完全(2 分)

(3) 3.2≤pH<5.2(2 分)　生成 $Cd(OH)_2$、$Cu(OH)_2$ 等进入滤渣Ⅱ而造成损失,且不利于后续 Cd 的析出(2 分)

(4) $Cd+Pb^{2+} \xlongequal{} Pb+Cd^{2+}$(2 分)

(5) 从表中数据可知 $Zn^{2+}$ 氧化性弱于 $Cd^{2+}$,$Cd^{2+}$ 优先被还原(2 分)

**思路明晰**




原料：主——Cd、CdO

杂——Cu、Zn、Pb、Fe、CuO 和 $SiO_2$

目标产物：Cd

除杂元素：Cu、Zn、Pb、Fe、Si 等

**酸浸：**加入稀硫酸后，Cd、CdO、Zn、Fe、CuO 都被溶解，$SiO_2$、Cu 和新生成的 $PbSO_4$ 不溶。

**压滤、二次浸取：**将滤渣Ⅰ（Cu、$SiO_2$ 和 $PbSO_4$）返回“酸浸”阶段再浸出，由于 $PbSO_4$ 的溶度积不够小，硫酸浓度可能不够大，溶液中仍有少量 $Pb^{2+}$。…… **第(2)问**

**操作Ⅰ：**加入 $H_2O_2$ 将 $Fe^{2+}$ 氧化为 $Fe^{3+}$。

**除铁：**加入石灰乳调 pH 除铁，此时 $Fe^{3+}$ 转化为 $Fe(OH)_3$ 沉淀。

**置换：**加入足量 Zn，$Cd^{2+}$ 被还原为 Cd，少量的 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$ 也会被还原。

**自然氧化：**将海绵镉堆放在空气中使其被氧气自然氧化。

**酸溶：**加入硫酸酸溶。

**置换净化：**加入新制海绵镉，对残余的微量的 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 进行深度脱除，以提高阴极镉产品的纯度。

**电积：**经过电解，得到阴极镉。

**【解析】**(1)将废渣先“浆化”再“酸浸”的目的是增大反应物接触面积，加快“酸浸”速率并提高浸出率。

(3)结合已知②可知，“除铁”时，加入石灰乳的目的是除去 $Fe^{3+}$ 且不让 $Cu^{2+}$ 沉淀，则调节溶液 pH 的范围是 $3.2 \leqslant pH < 5.2$。若石灰乳过量，滤渣Ⅱ中可能含有 $Cd(OH)_2$ 和 $Cu(OH)_2$ 等多种沉淀，造成损失且不利于后续 Cd 的析出。

(4)根据题意判断海绵镉中有 Cd、Zn、Cu 和 Pb。“酸溶”所得的溶液中含有微量的 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$，在“置换净化”时加入更活泼的镉，可以将 $Cu^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 转化为单质而除去，根据得失电子守恒、电荷守恒、元素守恒，可写出除 $Pb^{2+}$ 时反应的离子方程式。

(5)根据金属活动性顺序和题表中电对的电极电位，可推断表中元素的活动性顺序为 Ca>Zn>Fe>Cd>Pb>H>Cu，由此可以得出电对的电极电位数值越大，电对中氧化态的氧化能力越强。根据电极电位可知氧化性：$Cd^{2+} > Zn^{2+}$，即 $Cd^{2+}$ 更易被还原为 Cd，故采用低电流条件“电积”时，阴极主要发生的电极反应为 $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$，则阴极主要得到的是镉不是锌。

## 实战训练 19

**19.** (1) $Se + 2OH^- + 2H_2O_2 = 3H_2O + SeO_3^{2-}$（2分）　$H_2O_2$ 被 $SeO_3^{2-}$ 还原（2分）

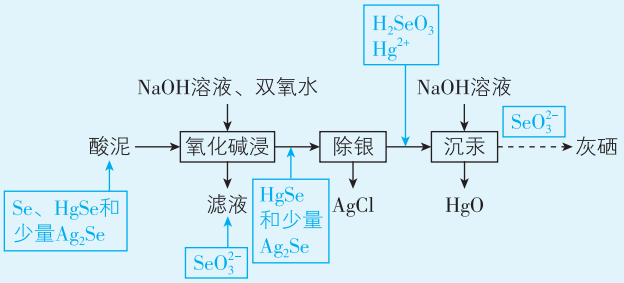
(2)①向滤渣中先加入 NaClO 溶液再加入盐酸（2分）　② $Ag_2Se + 3NaClO + 2HCl = H_2SeO_3 + 2AgCl + 3NaCl$（2分）

(3) $SeO_3^{2-}$、$HSeO_3^-$、$Cl^-$（2分）

(4) 98.75%（2分）

(5)①0.25（1分）　②5∶1（2分）

**思路明晰**




原料：酸泥

目标产物：灰硒

杂质元素：Hg、Ag

**氧化碱浸：**Se 在碱性条件下被双氧水氧化为 $SeO_3^{2-}$，离子方程式为 $Se+2OH^-+2H_2O_2=\!=\!=3H_2O+SeO_3^{2-}$；…… **第(1)问**

**除银：**$Ag_2Se$、HgSe 在酸性条件下被 NaClO 氧化为 $H_2SeO_3$，$Ag^+$形成 AgCl 沉淀被除去；

**沉汞：**向滤液中加入 NaOH 溶液，生成 HgO 沉淀。

**【解析】**(1)过氧化氢具有氧化性，$SeO_3^{2-}$ 具有还原性，所以增加双氧水用量但溶液中并未检测到 $H_2O_2$ 残留的原因是 $H_2O_2$ 被 $SeO_3^{2-}$ 还原。

(2)①“除银”时向滤渣中加入 NaClO 溶液和盐酸，$Ag_2Se$、HgSe 被氧化为 $H_2SeO_3$，NaClO 与盐酸会发生反应，则“除银”过程中的加料顺序为向滤渣中先加入 NaClO 溶液，再加入盐酸，防止发生副反应。

②$Ag_2Se$ 发生反应的化学方程式为 $Ag_2Se+3NaClO+2HCl=\!=\!=H_2SeO_3+2AgCl+3NaCl$。

(3)“沉汞”时加入氢氧化钠，pH=7 时，$K_{a1}=\dfrac{c(HSeO_3^-)\times10^{-7}}{c(H_2SeO_3)}=3\times10^{-3}$，则 $c(HSeO_3^-)\gg c(H_2SeO_3)$，$K_{a2}=\dfrac{c(SeO_3^{2-})\times10^{-7}}{c(HSeO_3^-)}=5\times10^{-8}$，则 $c(SeO_3^{2-})=0.5c(HSeO_3^-)$，即溶液中同时存在 $SeO_3^{2-}$、$HSeO_3^-$，由于“除银”时还加入盐酸，则“沉汞”过程中，溶液 pH=7 时存在的阴离子主要有 $SeO_3^{2-}$、$HSeO_3^-$、$Cl^-$。

(4)根据题意可得关系式：$Se\sim H_2SeO_3\sim2I_2\sim4Na_2S_2O_3$，25 mL 溶液中，$n(Se)=\dfrac{1}{4}n(Na_2S_2O_3)=\dfrac{1}{4}\times0.1000\ mol\cdot L^{-1}\times0.02\ L=0.0005\ mol$，则灰硒产品中 Se 的质量分数为$\dfrac{0.0005\ mol\times\frac{100\ mL}{25\ mL}\times79\ g\cdot mol^{-1}}{0.1600\ g}\times100\%=98.75\%$。

(5)①根据均摊法可知，嵌入 1 个 $Na^+$后，晶胞中，$Na^+$与 $Se^{2-}$的个数之比为 1∶4，$Na_yCu_{2-x}Se$ 的化学式为 $Na_{0.25}Cu_{2-x}Se$，所以 1 mol $Cu_{2-x}Se$ 转化为 $Na_{0.25}Cu_{2-x}Se$ 时，Cu 元素降低了 0.25 价，即转移电子的物质的量为 0.25 mol。

②由图可知，嵌入 1 个 $Na^+$后，晶胞 $Na_yCu_{2-x}Se$ 的化学式为 $Na_{0.25}Cu_{1.5}Se$，设 $Cu^+$与 $Cu^{2+}$的个数分别为 $a$、$(1.5-a)$，根据化合物中各元素正、负化合价代数和为 0，有 $a+(1.5-a)\times2=2-0.25$，解得 $a=1.25$，则 $Cu^+$与 $Cu^{2+}$的个数之比为 $1.25:(1.5-1.25)=5:1$。

## 实战训练 20

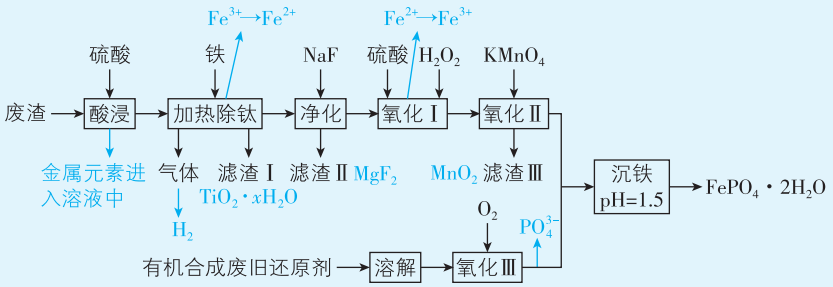
**20.** (1)将 $Fe^{3+}$还原为 $Fe^{2+}$，同时消耗 $H^+$促使 $TiO^{2+}$水解(2 分)　$TiO_2+B_2O_3+5C\xlongequal{高温}TiB_2+5CO\uparrow$(2 分)

(2)0.004 2(2 分)

(3)$Mn^{2+}$、$Fe^{3+}$催化 $H_2O_2$ 分解，导致其用量大幅增加(2 分)　$3Mn^{2+}+2MnO_4^-+2H_2O=\!=\!=5MnO_2\downarrow+4H^+$(2 分)

(4)正(1 分)　$PO_4^{3-}$ 转化为 $HPO_4^{2-}$、$H_2PO_4^-$ 或 $H_3PO_4$ 等形式，不易转化为 $FePO_4\cdot2H_2O$(2 分)　蒸发结晶，趁热过滤(2 分)

**思路明晰**




原料：$FeSO_4$、$Fe_2(SO_4)_3$、$TiOSO_4$、$MgSO_4$、$MnSO_4$、$NaH_2PO_2$、$Na_2HPO_3$

目标产物：$FePO_4\cdot 2H_2O$

除杂元素：Ti、Mg、Mn 等

**酸浸：**加入硫酸生成 $Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$、$TiO^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$等离子；

**加热除钛：**加入铁将 $Fe^{3+}$还原为 $Fe^{2+}$，同时消耗 $H^+$使 $TiO^{2+}$水解生成 $TiO_2\cdot xH_2O$；…… **第(1)问**

**净化：**氟化钠与 $Mg^{2+}$反应，生成氟化镁沉淀；

**氧化Ⅰ：**将 $Fe^{2+}$氧化为 $Fe^{3+}$；

**氧化Ⅱ：**加入高锰酸钾，将 $Mn^{2+}$氧化为 $MnO_2$ 除去：$3Mn^{2+}+2MnO_4^-+2H_2O=\!=\!=5MnO_2\downarrow+4H^+$；…… **第(3)问**

**氧化Ⅲ：**$NaH_2PO_2$、$Na_2HPO_3$ 与氧气反应，被氧化为 $PO_4^{3-}$；

**沉铁：**$PO_4^{3-}$ 最后与 $Fe^{3+}$反应生成 $FePO_4\cdot 2H_2O$。

**【解析】**(1)由于加入稍过量的炭粉，故碳的氧化产物为 CO，该反应的化学方程式为 $TiO_2+B_2O_3+5C\overset{高温}{=\!=\!=}TiB_2+5CO\uparrow$。

(2)设加入 NaF 的物质的量为 $x$ mol，可列下列三段式：

| | $Mg^{2+}$ | + | $2F^-$ | $\rightleftharpoons$ | $MgF_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 开始浓度/(mol·$L^{-1}$) | 0.01 | | $\frac{x}{0.2}$ | | |
| 反应浓度/(mol·$L^{-1}$) | ≈0.01 | | ≈0.02 | | |
| 剩余浓度/(mol·$L^{-1}$) | $10^{-5}$ | | $\frac{x}{0.2}-0.02$ | | |

故存在 $10^{-5}\times\left(\frac{x}{0.2}-0.02\right)^2=1\times10^{-11}$，解得 $x=0.004\ 2$，故加入 NaF 的物质的量至少为 0.004 2 mol。

(4)足量 NaOH 溶液与酸反应生成的盐为正盐；$PO_4^{3-}$ 为弱酸的酸根离子，pH 过低时，$c(H^+)$较大，$PO_4^{3-}$ 会与 $H^+$结合，转化为 $HPO_4^{2-}$、$H_2PO_4^-$ 或 $H_3PO_4$，不易转化为 $FePO_4\cdot 2H_2O$；由 $Na_2SO_4$ 溶解度与温度关系图可知，$Na_2SO_4$ 溶解度随温度升高而降低，故应在较高温度下蒸发结晶、趁热过滤来获得 $Na_2SO_4$ 固体。

## 实战训练 21

**21.** (1)电子气理论(1分)

(2)①增大反应物接触面积，提高反应速率，使焙烧充分，提高原料的利用率(2分)

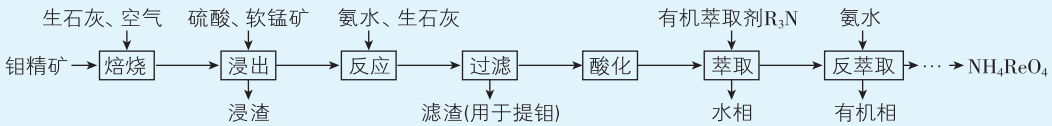
②$4ReS_2+10CaO+19O_2\overset{焙烧}{=\!=\!=}2Ca(ReO_4)_2+8CaSO_4$(2分)

(3)$R_3N\cdot HReO_4+NH_3=\!=\!=NH_4^++ReO_4^-+R_3N$(或 $R_3N\cdot HReO_4+NH_3\cdot H_2O=\!=\!=NH_4^++ReO_4^-+R_3N+H_2O$)(2分)　>(1分)

(4)晶体(2分)

(5)八面体(2分)　$\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt[3]{\frac{M}{N_A\cdot\rho}}$(2分)

**思路明晰**




原料:钼精矿($ReS_2$、钼的硫化物)

目标产物:$NH_4ReO_4$

除杂元素:Mo、S

**焙烧:**硫元素转化成 $CaSO_4$,铼元素转化成 $Ca(ReO_4)_2$; ····· **第(2)问**

**浸出:**加入硫酸、软锰矿,硫酸钙属于微溶物,过滤,得到浸渣 $CaSO_4$;

**反应:**加入氨水和生石灰,得到 $NH_4ReO_4$;

**过滤:**除去 Mo;

**萃取:**加入萃取剂萃取出 $ReO_4^-$;

**反萃取:**加入氨水反萃取,再经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到 $NH_4ReO_4$。

**【解析】**(1)金属铼属于金属晶体,在金属晶体中,金属原子的价电子从金属原子上"脱落"下来形成"电子气",在外力作用下电子在其中起到"润滑"的作用,金属原子移位滑动,使金属具有延展性;电子气在外电场作用下发生定向移动,故金属有良好的导电性;金属受热,加速自由电子与金属原子之间的能量交换,将热能从一端传递到另一端,故金属有良好的导热性。可以用电子气理论解释金属铼具有良好的导电性、导热性和延展性。

(3)"反萃取"时 $R_3N\cdot HReO_4$ 与氨反应生成 $NH_4ReO_4$、$R_3N$,根据电荷守恒、元素守恒,可写出反应的离子方程式。$\lg K_b(NH_3\cdot H_2O)=-4.7$,$K_b(NH_3\cdot H_2O)=10^{-4.7}$,"反萃取"得到的高铼酸铵溶液的 pH=9,则溶液中 $c(OH^-)=10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$,则$\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=10^{0.3}>1$,$c(NH_4^+)>c(NH_3\cdot H_2O)$。

(4)由 $NH_4ReO_4$ 的 X 射线衍射图谱可知,其图谱上产生了明锐的衍射峰,说明 $NH_4ReO_4$ 属于晶体。

(5)由图乙可知,顶角的 Re 原子周围有 6 个距离相等且最近的 O 原子,这 6 个 O 原子构成正八面体,因此 Re 原子填在 O 原子围成的八面体空隙中;由晶胞结构可知,Re 原子位于顶点,个数为 $8\times\frac{1}{8}=1$,O 原子位于棱上,个数为 $12\times\frac{1}{4}=3$,设晶胞参数为 $a$ cm,则 $a^3=\frac{M}{N_A\cdot\rho}$,$a=\sqrt[3]{\frac{M}{N_A\cdot\rho}}$,根据晶胞图可知,距离最近的 O 原子间距离为晶胞面对角线长的一半,即为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a\ cm=\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt[3]{\frac{M}{N_A\cdot\rho}}\ cm$。