

# 十年真题 2015-2024

## 专题 83 工艺流程——物质分离提纯

### 十年考情·探规律

考点	十年考情(2015-2024)	命题趋势
考点 1 简单工艺流程中应用	2023·浙江省 6 月选考、2022·山东卷、2020·山东卷	工艺流程题目在流程中一般分为 3 个过程：原料处理→分离提纯→获得产品，其中化工生产过程中分离提纯、除杂等环节，与高中化学基本实验的原理紧密联系，包括蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、烘干，或蒸馏、萃取、分液等基本实验操作及原理，并要熟悉所用到的相关仪器。通过控制条件使反应向着实际需要的方向进行或转化，实现物质间的分离和提纯，从而达到效果的最优化。其中温度控制是最常见的一种条件控制，其常见目的是改变化学反应速率，使化学平衡发生移动或结合物质的溶解度进行物质的分提纯等。
考点 2 综合工艺流程中应用	2024·湖南卷、2024·甘肃卷、2024·山东卷、2024·河北卷、2024·湖北卷、2023·山东卷、2022·福建卷、2022·重庆卷、2022·辽宁省选择性、2022·北京卷、2022·河北省选择性、2021·浙江 1 月、2021·湖南选择性、2021·河北选择性、2021·山东卷、2019·新课标Ⅲ、2017·新课标 I、2017·江苏卷、2016·江苏卷	

### 分考点·精准练

#### 考点 1 简单工艺流程中应用

1. (2023·浙江省 6 月选考, 12) 苯甲酸是一种常用的食品防腐剂。某实验小组设计粗苯甲酸(含有少量 NaCl 和泥沙)的提纯方案如下:



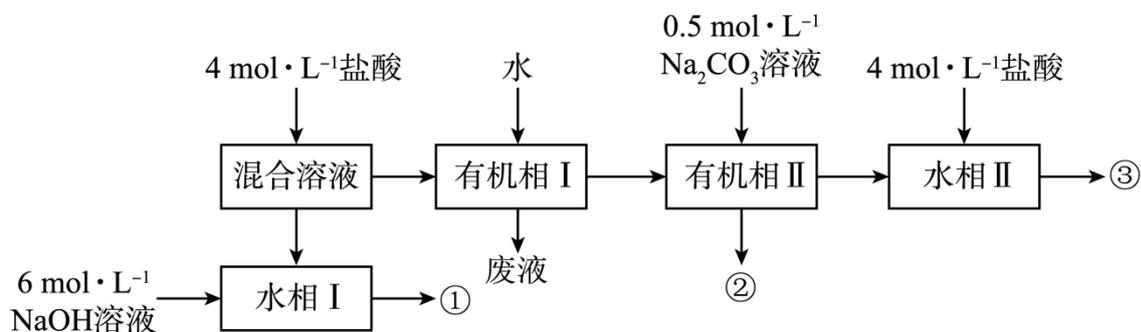
下列说法不正确的是( )

- A. 操作 I 中依据苯甲酸的溶解度估算加水量
- B. 操作 II 趁热过滤的目的是除去泥沙和 NaCl
- C. 操作 III 缓慢冷却结晶可减少杂质被包裹
- D. 操作 IV 可用冷水洗涤晶体

【答案】B

【解析】苯甲酸微溶于冷水，易溶于热水。粗苯甲酸中混有泥沙和氯化钠，加水、加热溶解，苯甲酸、NaCl 溶解在水中，泥沙不溶，从而形成悬浊液；趁热过滤出泥沙，同时防止苯甲酸结晶析出；将滤液冷却结晶，大部分苯甲酸结晶析出，氯化钠仍留在母液中；过滤、用冷水洗涤，便可得到纯净的苯甲酸。A 项，操作 I 中，为减少能耗、减少苯甲酸的溶解损失，溶解所用水的量需加以控制，可依据苯甲酸的大致含量、溶解度等估算加水量，A 正确；B 项，操作 II 趁热过滤的目的，是除去泥沙，同时防止苯甲酸结晶析出，NaCl 含量少，通常不结晶析出，B 不正确；C 项，操作 III 缓慢冷却结晶，可形成较大的苯甲酸晶体颗粒，同时可减少杂质被包裹在晶体颗粒内部，C 正确；D 项，苯甲酸微溶于冷水，易溶于热水，所以操作 IV 可用冷水洗涤晶体，既可去除晶体表面吸附的杂质离子，又能减少溶解损失，D 正确；故选 B。

2. (2022·山东卷, 9) 已知苯胺(液体)、苯甲酸(固体)微溶于水，苯胺盐酸盐易溶于水。实验室初步分离甲苯、苯胺、苯甲酸混合溶液的流程如下。下列说法正确的是( )

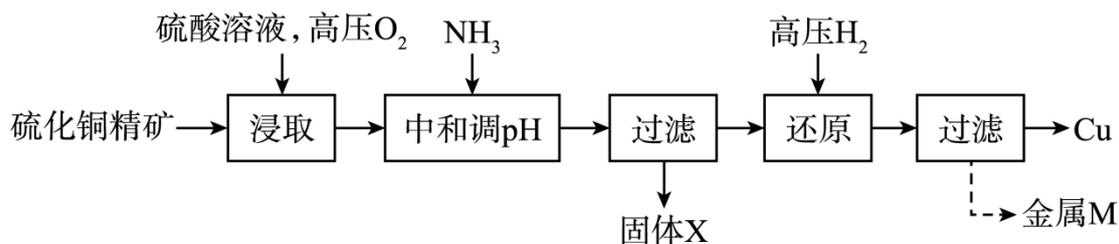


- A. 苯胺既可与盐酸也可与 NaOH 溶液反应  
 B. 由①、③分别获取相应粗品时可采用相同的操作方法  
 C. 苯胺、甲苯、苯甲酸粗品依次由①、②、③获得  
 D. ①、②、③均为两相混合体系

【答案】C

【解析】根据题给流程可知，向甲苯、苯胺、苯甲酸的混合溶液中加入盐酸，盐酸将微溶于水的苯胺转化为易溶于水的苯胺盐酸盐，分液得到水相 I 和有机相 I；向水相中加入氢氧化钠溶液将苯胺盐酸盐转化为苯胺，分液得到苯胺粗品①；向有机相中加入水洗涤除去混有的盐酸，分液得到废液和有机相 II，向有机相 II 中加入碳酸钠溶液将微溶于水的苯甲酸转化为易溶于水的苯甲酸钠，分液得到甲苯粗品②和水相 II；向水相 II 中加入盐酸，将苯甲酸钠转化为苯甲酸，经结晶或重结晶、过滤、洗涤得到苯甲酸粗品③。A 项，苯胺分子中含有的氨基能与盐酸反应，但不能与氢氧化钠溶液反应，A 错误；B 项，得到苯胺粗品①的分离方法为分液，得到苯甲酸粗品③的分离方法为结晶或重结晶、过滤、洗涤，获取两者的操作方法不同，B 错误；C 项，苯胺粗品、甲苯粗品、苯甲酸粗品依次由①、②、③获得，C 正确；D 项，①、②为液相，③为固相，都不是两相混合体系，D 错误；故选 C。

3. (2022·山东, 12) 高压氢还原法可直接从溶液中提取金属粉。以硫化铜精矿(含 Zn、Fe 元素的杂质)为主要原料制备 Cu 粉的工艺流程如下，可能用到的数据见下表。



	Fe(OH) <sub>3</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>
开始沉淀 pH	1.9	4.2	6.2
沉淀完全 pH	3.2	6.7	8.2

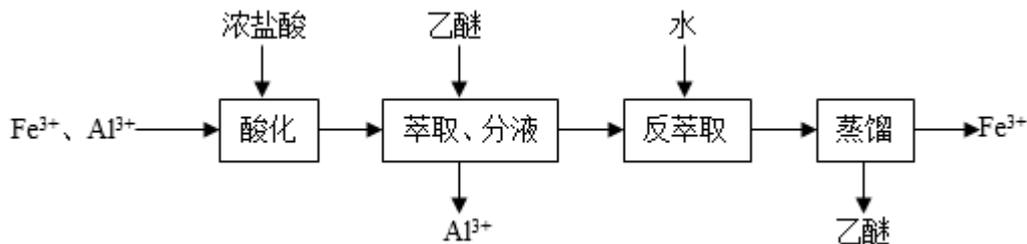
下列说法错误的是( )

- A. 固体 X 主要成分是 Fe(OH)<sub>3</sub> 和 S；金属 M 为 Zn
- B. 浸取时，增大 O<sub>2</sub> 压强可促进金属离子浸出
- C. 中和调 pH 的范围为 3.2~4.2
- D. 还原时，增大溶液酸度有利于 Cu 的生成

【答案】D

【解析】依据题中的工艺流程，CuS 精矿(含有杂质 Zn、Fe 元素)在高压 O<sub>2</sub> 作用下，用硫酸溶液浸取，CuS 反应产生为 CuSO<sub>4</sub>、S、H<sub>2</sub>O，Fe<sup>2+</sup>被氧化为 Fe<sup>3+</sup>，然后加入 NH<sub>3</sub> 调节溶液 pH，使 Fe<sup>3+</sup>形成 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀，而 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>仍以离子形式存在于溶液中，过滤得到的滤渣中含有 S、Fe(OH)<sub>3</sub>；滤液中含有 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>；然后向滤液中通入高压 H<sub>2</sub>，根据元素活动性：Zn>H>Cu，Cu<sup>2+</sup>被还原为 Cu 单质，通过过滤分离出来；而 Zn<sup>2+</sup>仍然以离子形式存在于溶液中，再经一系列处理可得到 Zn 单质。A 项，固体 X 主要成分是 S、Fe(OH)<sub>3</sub>，金属 M 为 Zn，A 正确；B 项，CuS 难溶于硫酸，在溶液中存在沉淀溶解平衡  $\text{CuS(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ ，增大 O<sub>2</sub> 的浓度，可以反应消耗 S<sup>2-</sup>，使之转化为 S，从而使沉淀溶解平衡正向移动，从而可促进金属离子的浸取，B 正确；C 项，根据流程图可知：用 NH<sub>3</sub> 调节溶液 pH 时，要使 Fe<sup>3+</sup>转化为沉淀，而 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>仍以离子形式存在于溶液中，结合离子沉淀的 pH 范围，可知中和时应该调节溶液 pH 范围为 3.2~4.2，C 正确；D 项，在用 H<sub>2</sub> 还原 Cu<sup>2+</sup>变为 Cu 单质时，H<sub>2</sub> 失去电子被氧化为 H<sup>+</sup>，与溶液中 OH<sup>-</sup>结合形成 H<sub>2</sub>O，若还原时增大溶液的酸度，c(H<sup>+</sup>)增大，不利于 H<sub>2</sub> 失去电子还原 Cu 单质，因此不利于 Cu 的生成，D 错误；故选 D。

4. (2020·山东卷, 8)实验室分离 Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>的流程如下：



知 Fe<sup>3+</sup>在浓盐酸中生成黄色配离子[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>，该配离子在乙醚(Et<sub>2</sub>O，沸点 34.6℃)中生成缔合物

$\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot [\text{FeCl}_4]^-$ 。下列说法错误的是( )

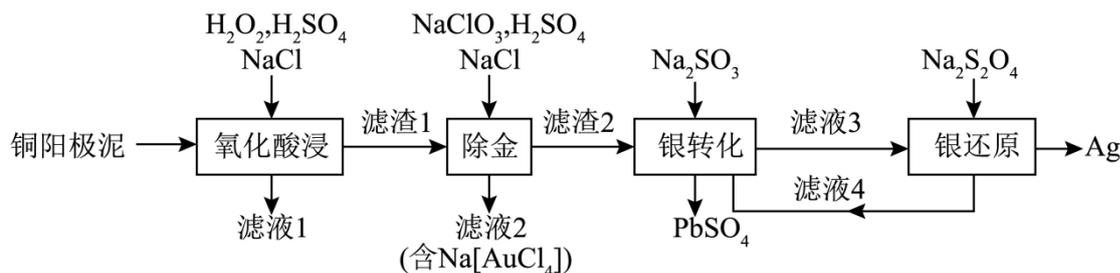
- A. 萃取振荡时, 分液漏斗下口应倾斜向下  
 B. 分液时, 应先将下层液体由分液漏斗下口放出  
 C. 分液后水相为无色, 说明已达到分离目的  
 D. 蒸馏时选用直形冷凝管

【答案】A

【解析】A 项, 萃取振荡时, 分液漏斗下口应倾斜向上, A 错误; B 项, 分液时, 密度大的液体在下层, 密度小的液体在上层, 下层液体由分液漏斗下口放出, 下层液体放完后, 密度小的上层液体从分液漏斗上口倒出, B 正确; C 项,  $\text{Fe}^{3+}$  在浓盐酸中生成黄色配离子, 该离子在乙醚中生成缔合物, 乙醚与水不互溶, 故分液后水相为无色, 则水相中不再含有  $\text{Fe}^{3+}$ , 说明已经达到分离目的, C 正确; D 项, 蒸馏时选用直形冷凝管, 能使馏分全部转移到锥形瓶中, 而不会残留在冷凝管中, D 正确; 故选 A。

## 考点 2 综合工艺流程中应用

1. (2024·湖南卷, 16, 3 分)铜阳极泥(含有 Au、 $\text{Ag}_2\text{Se}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{PbSO}_4$  等)是一种含贵金属的可再生资源, 回收贵金属的化工流程如下:



已知: ①当某离子的浓度低于  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 可忽略该离子的存在;

②  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^- (\text{aq}) \quad K=2.0 \times 10^{-5}$ ;

③  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  易从溶液中结晶析出;

④不同温度下  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的溶解度如下:

温度/ $^{\circ}\text{C}$	0	20	40	60	80
溶解度/g	14.4	26.1	37.4	33.2	29.0

回答下列问题:

(1)Cu 属于\_\_\_\_\_区元素, 其基态原子的价电子排布式为\_\_\_\_\_;

(2)“滤液 1”中含有  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , “氧化酸浸”时  $\text{Cu}_2\text{Se}$  反应的离子方程式为\_\_\_\_\_;

(3)“氧化酸浸”和“除金”工序均需加入一定量的 NaCl:

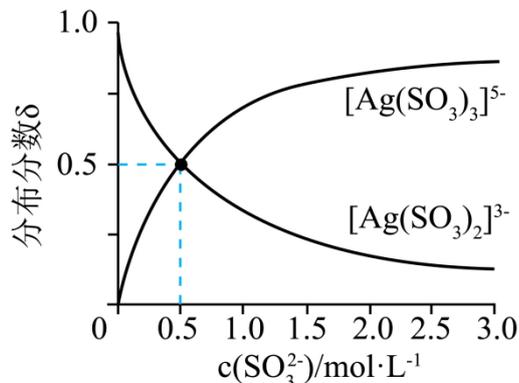
①在“氧化酸浸”工序中, 加入适量 NaCl 的原因是\_\_\_\_\_。

②在“除金”工序溶液中,  $\text{Cl}^-$  浓度不能超过\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4)在“银转化”体系中,  $c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  和  $c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$  浓度之和为  $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 两种离子分布分数

$$\delta \left( \left[ \text{Ag}(\text{SO}_3)_2 \right]^{3-} \right) = \frac{n \left( \left[ \text{Ag}(\text{SO}_3)_2 \right]^{3-} \right)}{n \left( \left[ \text{Ag}(\text{SO}_3)_2 \right]^{3-} \right) + n \left( \left[ \text{Ag}(\text{SO}_3)_3 \right]^{5-} \right)}$$

随  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的变化关系如图所示，若  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$  的浓度为  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



(5) 滤液 4 中溶质主要成分为  $\underline{\hspace{2cm}}$  (填化学式); 在连续生产的模式下, “银转化”和“银还原”工序需在  $40^\circ\text{C}$  左右进行, 若反应温度过高, 将难以实现连续生产, 原因是  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

【答案】(1)  $ds$        $3d^{10}4s^1$

(2)  $\text{Cu}_2\text{Se} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

(3) 使银元素转化为  $\text{AgCl}$  沉淀       $0.5$

(4)  $0.05$

(5)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$       高于  $40^\circ\text{C}$  后,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的溶解度下降, “银转化”和“银还原”的效率降低, 难以实现连续生产

【解析】铜阳极泥(含有  $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Se}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{PbSO}_4$  等)加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  氧化酸浸, 由题中信息可知, 滤液 1 中含有  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 滤渣 1 中含有  $\text{Au}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{PbSO}_4$ ; 滤渣 1 中加入  $\text{NaClO}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ , 将  $\text{Au}$  转化为  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$  除去, 滤液 2 中含有  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ , 滤渣 2 中含有  $\text{AgCl}$ 、 $\text{PbSO}_4$ ; 在滤渣 2 中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 将  $\text{AgCl}$  转化为  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , 过滤除去  $\text{PbSO}_4$ , 滤液 3 含有  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ; 滤液 2 中加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 将  $\text{Ag}$  元素还原为  $\text{Ag}$  单质,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  转化为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 滤液 4 中溶质主要为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 可继续进行银转化过程。

【解析】(1)  $\text{Cu}$  的原子序数为 29, 位于第四周期第 I B 族, 位于  $ds$  区, 其基态原子的价电子排布式为  $3d^{10}4s^1$ ; (2) 滤液 1 中含有  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 氧化酸浸时  $\text{Cu}_2\text{Se}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  发生氧化还原反应, 生成  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 反应的离子方程式为:  $\text{Cu}_2\text{Se} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; (3) ①在“氧化酸浸”工序中, 加入适量  $\text{NaCl}$  的原因是使银元素转化为  $\text{AgCl}$  沉淀 ②由题目可知  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AgCl}_2]^- (\text{aq})$ , 在“除金”工序溶液中, 若  $\text{Cl}^-$  加入过多,  $\text{AgCl}$  则会转化为  $[\text{AgCl}_2]^-$ , 当某离子的浓度低于  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 可忽略该离子的存在, 为了不让  $\text{AgCl}$  发生转化, 则另  $c[\text{AgCl}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L}$ , 由

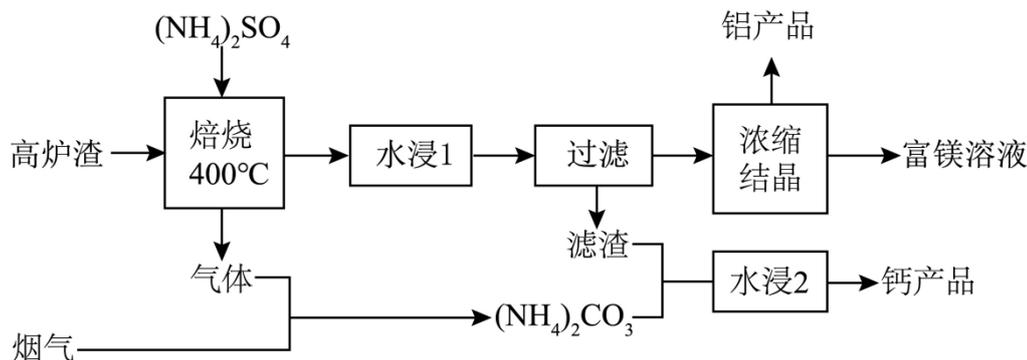
$K = \frac{c[\text{AgCl}]}{c(\text{Cl}^-)} = 2.0 \times 10^{-5}$ , 可得  $c(\text{Cl}^-) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即  $\text{Cl}^-$  浓度不能超过  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (4) 在“银转化”体系中,

$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  和  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$  浓度之和为  $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶液中存在平衡关系:  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$ , 当  $c(\text{SO}_3^{2-}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 此时  $c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} = [\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{5-} = 0.0375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

，则该平衡关系的平衡常数  $K = \frac{c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{2+}}{c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{+} \times c(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{0.0375}{0.0375 \times 0.5} = 2$ ，当  $c(\text{SO}_3^{2-}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，

$$K = \frac{c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{2+}}{c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{+} \times c(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{2+}}{(0.075 - c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{2+}) \times 1} = 2$$
，解得此时  $c[\text{Ag}(\text{SO}_3)_3]^{2+} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；(5)由分析可知滤液 4 中溶质主要成分为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ；由不同温度下  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的溶解度可知，高于  $40^\circ\text{C}$  后， $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的溶解度下降，“银转化”和“银还原”的效率降低，难以实现连续生产。

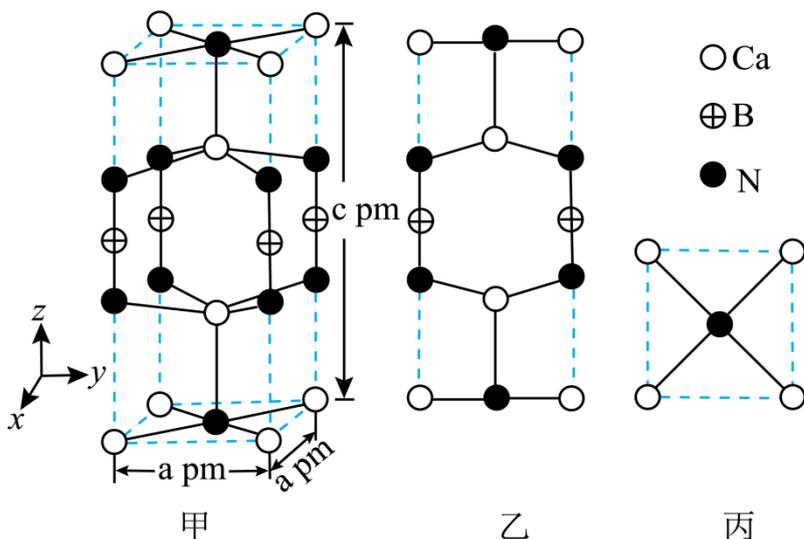
2. (2024·甘肃卷, 15)我国科研人员以高炉渣(主要成分为  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  等)为原料, 对炼钢烟气( $\text{CO}_2$  和水蒸气)进行回收利用, 有效减少了环境污染, 主要流程如图所示:



已知:  $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$ ,  $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.4 \times 10^{-9}$

- (1)高炉渣与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  经焙烧产生的“气体”是\_\_\_\_\_。
- (2)“滤渣”的主要成分是  $\text{CaSO}_4$  和\_\_\_\_\_。
- (3)“水浸 2”时主要反应的化学方程式为\_\_\_\_\_，该反应能进行的原因是\_\_\_\_\_。
- (4)铝产品  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  可用于\_\_\_\_\_。

(5)某含钙化合物的晶胞结构如图甲所示, 沿 x 轴方向的投影为图乙, 晶胞底面显示为图丙, 晶胞参数  $a \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。图丙中 Ca 与 N 的距离为\_\_\_\_\_ pm; 化合物的化学式是\_\_\_\_\_，其摩尔质量为  $\text{Mg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 阿伏加德罗常数的值是  $N_A$ , 则晶体的密度为\_\_\_\_\_  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (列出计算表达式)。



【答案】(1)NH<sub>3</sub> (2)SiO<sub>2</sub>

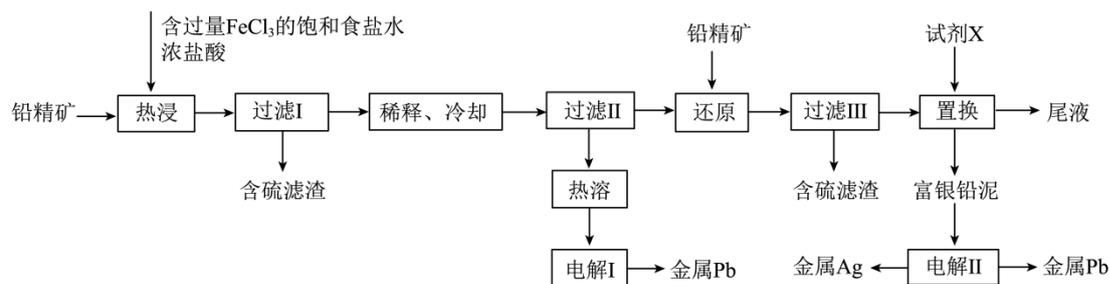
(3)CaSO<sub>4</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>= CaCO<sub>3</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $K_{sp}(\text{CaSO}_4) > K_{sp}(\text{CaCO}_3)$ , 微溶的硫酸钙转化为更难溶的碳酸钙

(4)净水

(5)  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$  Ca<sub>3</sub>N<sub>3</sub>B  $\frac{M}{N_A a^2 c} \times 10^{30}$

【解析】高炉渣(主要成分为 CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 等)加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在 400℃下焙烧, 生成硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝, 同时产生气体, 该气体与烟气(CO<sub>2</sub> 和水蒸气)反应, 生成(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 所以该气体为 NH<sub>3</sub>; 焙烧产物经过水浸 1, 然后过滤, 滤渣为 CaSO<sub>4</sub> 以及未反应的 SiO<sub>2</sub>, 滤液溶质主要为硫酸镁、硫酸铝及硫酸铵 滤液浓缩结晶, 析出 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, 剩余富镁溶液 滤渣加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, 滤渣中的 CaSO<sub>4</sub> 会转化为更难溶的碳酸钙。(1)高炉渣与(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 经焙烧产生的“气体”是 NH<sub>3</sub>; (2)由分析可知, “滤渣”的主要成分是 CaSO<sub>4</sub> 和未反应的 SiO<sub>2</sub>; (3)“水浸 2”时主要反应为硫酸钙与碳酸铵生成更难溶的碳酸钙, 反应方程式为 CaSO<sub>4</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>= CaCO<sub>3</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 该反应之所以能发生, 是由于  $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$ ,  $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.4 \times 10^{-9}$ ,  $K_{sp}(\text{CaSO}_4) > K_{sp}(\text{CaCO}_3)$ , 微溶的硫酸钙转化为更难溶的碳酸钙; (4)铝产品 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 溶于水后, 会产生 Al<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>水解生成 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体, 可用于净水; (5)图丙中, Ca 位于正方形顶点, N 位于正方形中心, 故 Ca 与 N 的距离为  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$  pm; 由均摊法可知, 晶胞中 Ca 的个数为  $8 \times \frac{1}{8} + 2 = 3$ , N 的个数为  $8 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 3$ , B 的个数为  $4 \times \frac{1}{4} = 1$ , 则化合物的化学式是 Ca<sub>3</sub>N<sub>3</sub>B; 其摩尔质量为  $M \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 阿伏加德罗常数的值是 N<sub>A</sub>, 晶胞体积为  $a^2 c \times 10^{-30} \text{cm}^3$  则晶体的密度为  $\frac{M}{N_A a^2 c} \times 10^{30} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

3. (2024·山东卷, 18, 12 分)以铅精矿(含 PbS, Ag<sub>2</sub>S 等)为主要原料提取金属 Pb 和 Ag 的工艺流程如下:



回答下列问题:

(1)“热浸”时, 难溶的 PbS 和 Ag<sub>2</sub>S 转化为[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>和[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>及单质硫。溶解等物质的量的 PbS 和 Ag<sub>2</sub>S 时, 消耗 Fe<sup>3+</sup>物质的量之比为\_\_\_\_\_; 溶液中盐酸浓度不宜过大, 除防止“热浸”时 HCl 挥发外, 另一目的是防止产生\_\_\_\_\_(填化学式)。

(2)将“过滤 II”得到的 PbCl<sub>2</sub> 沉淀反复用饱和食盐水热溶, 电解所得溶液可制备金属 Pb “电解 I”阳极产物用尾液吸收后在工艺中循环使用, 利用该吸收液的操作单元为\_\_\_\_\_。

(3)“还原”中加入铅精矿的目的是\_\_\_\_\_。

(4)“置换”中可选用的试剂 X 为\_\_\_\_\_ (填标号)。

A. Al            B. Zn            C. Pb            D. Ag

“置换”反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(5)“电解 II”中将富银铅泥制成电极板, 用作\_\_\_\_\_ (填“阴极”或“阳极”)。

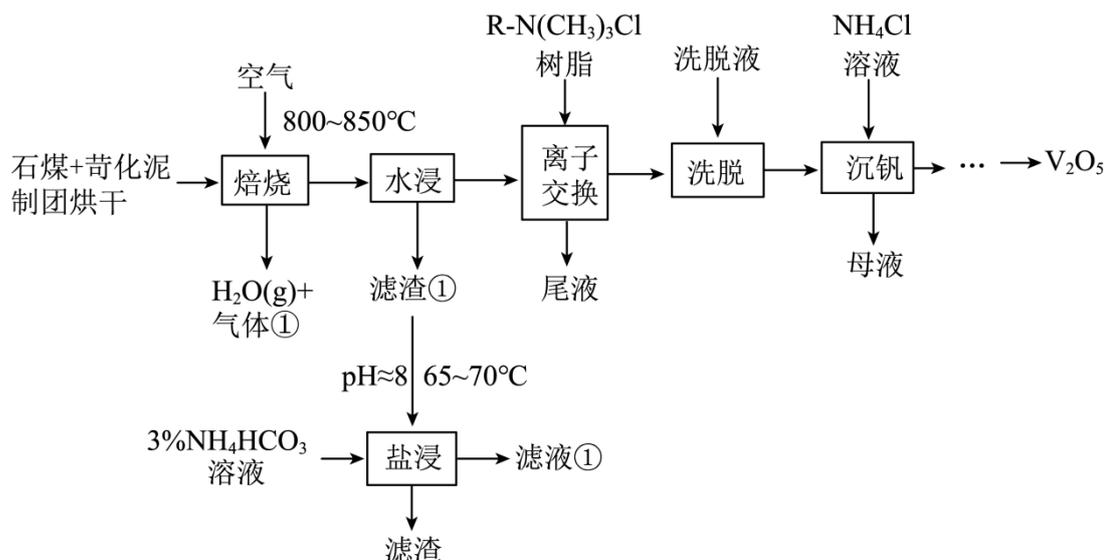
【答案】(1)①1: 1    ②H<sub>2</sub>S

(2)热浸    (3)将过量的 Fe<sup>3+</sup>还原为 Fe<sup>2+</sup>

(4)①C    ②Pb+2[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>=2Ag+[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

(5)阳极【解析】本题以铅精矿(含 PbS, Ag<sub>2</sub>S 等)为主要原料提取金属 Pb 和 Ag, “热浸”时, 难溶的 PbS 和 Ag<sub>2</sub>S 转化为[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>和[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>及单质硫, Fe<sup>3+</sup>被还原为 Fe<sup>2+</sup>, 过滤 I 除掉单质硫滤渣, 滤液中[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>在稀释降温的过程中转化为 PbCl<sub>2</sub> 沉淀, 然后用饱和食盐水热溶, 增大氯离子浓度, 使 PbCl<sub>2</sub> 又转化为 [PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, 电解得到 Pb; 过滤 II 后的滤液成分主要为[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>, 故加入铅精矿主要将 FeCl<sub>3</sub> 还原为 FeCl<sub>2</sub>, 试剂 X 将[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>置换为 Ag, 得到富银铅泥, 试剂 X 为铅, 尾液为 FeCl<sub>2</sub>。(1)“热浸”时, Fe<sup>3+</sup>将 PbS 和 Ag<sub>2</sub>S 中-2 价的硫氧化为单质硫, Fe<sup>3+</sup>被还原为 Fe<sup>2+</sup>, 在这个过程中 Pb 和 Ag 的化合价保持不变, 所以等物质的量的 PbS 和 Ag<sub>2</sub>S 时, S<sup>2-</sup>物质的量相等, 所以消耗 Fe<sup>3+</sup>的物质的量相等, 比值为 1: 1; 溶液中盐酸浓度过大, 这里主要考虑氢离子浓度会过大, 会生成 H<sub>2</sub>S 气体。(2)“过滤 II”得到的 PbCl<sub>2</sub> 沉淀反复用饱和食盐水热溶, 会溶解为[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, 电解[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>溶液制备金属 Pb, Pb 在阴极产生, 阳极 Cl<sup>-</sup>放电产生 Cl<sub>2</sub>, 尾液成分为 FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> 吸收 Cl<sub>2</sub> 后转化为 FeCl<sub>3</sub>, 可以在热浸中循环使用。(3)过滤 II 所得的滤液中有过量的未反应的 Fe<sup>3+</sup>, 根据还原之后可以得到含硫滤渣, “还原”中加入铅精矿的目的是是将过量的 Fe<sup>3+</sup>还原为 Fe<sup>2+</sup>。(4)“置换”中加入试剂 X 可以可以得富银铅泥, 为了防止引入其他杂质, 则试剂 X 应为 Pb, 发生的反应为: Pb+2[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>=2Ag+[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>。(5)“电解 II”中将富银铅泥制成电极板, 电解 II 得到金属银和金属铅, 将银和铅分离出来, 所以不可能作为阴极, 应作为阳极板, 阳极放电, 银变成阳极泥而沉降下来, 铅失电子为 Pb<sup>2+</sup>, 阴极得电子得到 Pb, 所以电极板应作阳极。

4. (2024·河北卷, 16, 14 分) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是制造钒铁合金、金属钒的原料, 也是重要的催化剂。以苛化泥为焙烧添加剂从石煤中提取 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的工艺, 具有钒回收率高、副产物可回收和不产生气体污染物等优点。工艺流程如下。



已知：i 石煤是一种含  $V_2O_3$  的矿物，杂质为大量  $Al_2O_3$  和少量  $CaO$  等；苛化泥的主要成分为  $CaCO_3$ 、 $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$  等。

ii 高温下，苛化泥的主要成分可与  $Al_2O_3$  反应生成偏铝酸盐；室温下，偏钒酸钙 $[Ca(VO_3)_2]$ 和偏铝酸钙均难溶于水。回答下列问题：

(1) 钒原子的价层电子排布式为\_\_\_\_\_；焙烧生成的偏钒酸盐中钒的化合价为\_\_\_\_\_，产生的气体①为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(2) 水浸工序得到滤渣①和滤液，滤渣①中含钒成分为偏钒酸钙，滤液中杂质的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(3) 在弱碱性环境下，偏钒酸钙经盐浸生成碳酸钒发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_； $CO_2$  加压导入盐浸工序可提高浸出率的原因为\_\_\_\_\_；浸取后低浓度的滤液①进入\_\_\_\_\_ (填工序名称)，可实现钒元素的充分利用。

(4) 洗脱工序中洗脱液的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(5) 下列不利于沉钒过程的两种操作为\_\_\_\_\_ (填序号)。

- a. 延长沉钒时间      b. 将溶液调至碱性      c. 搅拌      d. 降低  $NH_4Cl$  溶液的浓度

【答案】(1)① $3d^34s^2$       ②+5      ③ $CO_2$

(2)  $NaAlO_2$

(3)① $Ca(VO_3)_2 + HCO_3^- + OH^- \xrightarrow{65\sim70^\circ C} CaCO_3 + 2VO_3^- + H_2O$

②提高溶液中  $HCO_3^-$  浓度，促使偏钒酸钙转化为碳酸钒，释放  $VO_3^-$       ③离子交换

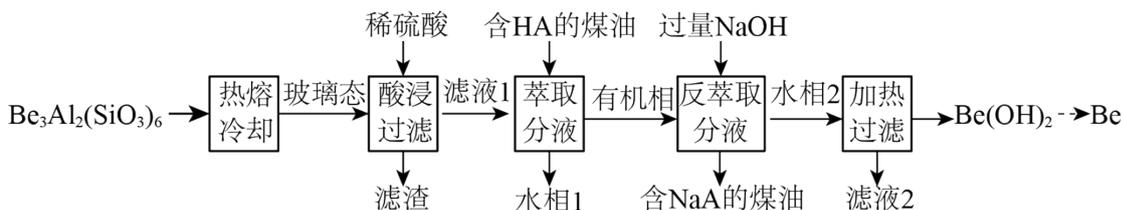
(4)  $NaCl$

(5) bd

【解析】石煤和苛化泥通入空气进行焙烧，反应生成  $NaVO_3$ 、 $Ca(VO_3)_2$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Ca(AlO_2)_2$ 、 $CaO$  和  $CO_2$  等，水浸可分离焙烧后的可溶性物质(如  $NaVO_3$ )和不溶性物质 $[Ca(VO_3)_2$ 、 $Ca(AlO_2)_2$  等]，过滤后滤液进行离子交换、洗脱，用于富集和提纯  $VO_3^-$ ，加入氯化铵溶液沉钒，生成  $NH_4VO_3$ ，经一系列处理后得到  $V_2O_5$ ；滤渣①在  $pH \approx 8$ ， $66\sim70^\circ C$  的条件下加入  $3\%NH_4HCO_3$  溶液进行盐浸，滤渣①

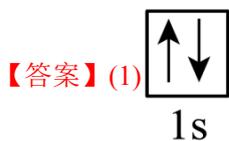
中含有钒元素，通过盐浸，使滤渣①中的钒元素进入滤液①中，再将滤液①回流到离子交换工序，进行  $\text{VO}_3^-$  的富集。(1)钒是 23 号元素，其价层电子排布式为  $3d^34s^2$ ；焙烧过程中，氧气被还原， $\text{V}_2\text{O}_3$  被氧化生成  $\text{VO}_3^-$ ，偏钒酸盐中钒的化合价为 +5 价； $\text{CaCO}_3$  在  $800^\circ\text{C}$  以上开始分解，生成的气体①为  $\text{CO}_2$ 。(2)由已知信息可知，高温下，苛化泥的主要成分与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成偏铝酸钠和偏铝酸钙，偏铝酸钠溶于水，偏铝酸钙难溶于水，所以滤液中杂质的主要成分是  $\text{NaAlO}_2$ 。(3)在弱碱性环境下， $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$  与  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{VO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，离子方程式为： $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \xrightarrow{65\sim 70^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + 2\text{VO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ； $\text{CO}_2$  加压导入盐浸工序可提高浸出率，因为 C 可提高溶液中  $\text{HCO}_3^-$  浓度，促使偏钒酸钙转化为碳酸钙，释放  $\text{VO}_3^-$ ；滤液①中含有  $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等，且浓度较低，若要利用其中的钒元素，需要通过离子交换进行分离、富集，故滤液①应进入离子交换工序。(4)由离子交换工序中树脂的组成可知，洗脱液中应含有  $\text{Cl}^-$ ，考虑到水浸所得溶液中含有  $\text{Na}^+$ ，为避免引入其他杂质离子，且  $\text{NaCl}$  廉价易得，故洗脱液的主要成分应为  $\text{NaCl}$ 。(5)a 项，延长沉钒时间，能使反应更加完全，有利于沉钒，a 不符合题意；b 项， $\text{NH}_4\text{Cl}$  呈弱酸性，如果将溶液调至碱性， $\text{OH}^-$  与  $\text{NH}_4^+$  反应，不利于生成  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，b 符合题意；c 项，搅拌能使反应物更好的接触，提高反应速率，使反应更加充分，有利于沉钒，c 不符合题意；d 项，降低  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的浓度，不利于生成  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ，d 符合题意；故选 bd。

5. (2024·湖北卷，16，13 分)铍用于宇航器件的构筑。一种从其铝硅酸盐  $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$  中提取铍的路径为：



回答下列问题：

- (1)基态  $\text{Be}^{2+}$  的轨道表示式为\_\_\_\_\_。
- (2)为了从“热熔、冷却”步骤得到玻璃态，冷却过程的特点是\_\_\_\_\_。
- (3)“萃取分液”的目的是分离  $\text{Be}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ，向过量烧碱溶液中逐滴加入少量“水相 1”的溶液，观察到的现象是\_\_\_\_\_。
- (4)写出反萃取生成  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  的化学方程式\_\_\_\_\_。“滤液 2”可以进入\_\_\_\_\_步骤再利用。
- (5)电解熔融氯化铍制备金属铍时，加入氯化钠的主要作用是\_\_\_\_\_。
- (6)  $\text{Be}(\text{OH})_2$  与醋酸反应得到某含 4 个 Be 的配合物，4 个 Be 位于以 1 个 O 原子为中心的四面体的 4 个顶点，且每个 Be 的配位环境相同，Be 与 Be 间通过  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  相连，其化学式为\_\_\_\_\_。



(2)快速冷却 (3)无明显现象



(5)增强熔融氯化铍的导电性

(6)  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 

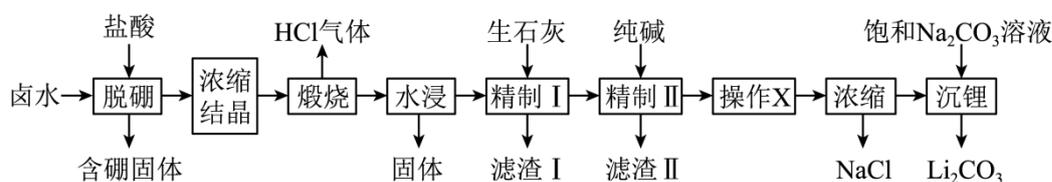
【解析】本题是化工流程的综合考察，首先铝硅酸盐先加热熔融，然后快速冷却到其玻璃态，再加入稀硫酸酸浸过滤，滤渣的成分为  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ，“滤液 1”中有  $\text{Be}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ，加入含 HA 的煤油将  $\text{Be}^{2+}$  萃取到有机相中，水相 1 中含有  $\text{Al}^{3+}$ ，有机相为  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2$ ，加入过量氢氧化钠反萃取  $\text{Be}^{2+}$  使其转化为  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  进入水相 2 中，分离出含 NaA 的煤油，最后对水相 2 加热过滤，分离出  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，通过系列操作得到金属铍。(1)

基态  $\text{Be}^{2+}$  的电子排布式为  $1s^2$ ，其轨道表达式为  $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 1s \end{array}$ 。(2)熔融态物质冷却凝固时，缓慢冷却会形成晶体，

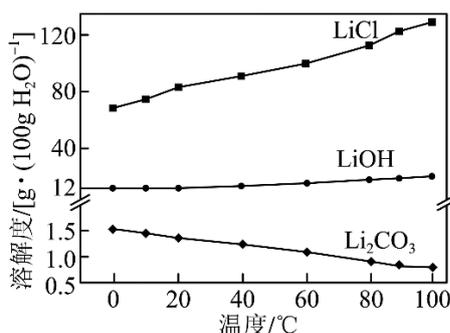
快速冷却会形成非晶态，即玻璃态，所以从“热熔、冷却”中得到玻璃态，其冷却过程的特点为：快速冷却。

(3)“滤液 1”中有  $\text{Be}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ，加入含 HA 的煤油将  $\text{Be}^{2+}$  萃取到有机相中，则水相 1 中含有  $\text{Al}^{3+}$ ，则向过量烧碱的溶液中逐滴加入少量水相 1 的溶液，可观察到的现象为：无明显现象。(4)反萃取生成  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  的化学方程式为  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 4\text{NaA} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，滤液 2 的主要成分为 NaOH，可进入反萃取步骤再利用。(5)氯化铍的共价性较强，电解熔融氯化铍制备金属铍时，加入氯化钠的主要作用为增强熔融氯化铍的导电性。(6)由题意可知，该配合物中有四个铍位于四面体的四个顶点上，四面体中心只有一个 O，Be 与 Be 之间总共有六个  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ，则其化学式为： $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 。

6. (2023·山东卷, 17)盐湖卤水(主要含  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和硼酸根等)是锂盐的重要来源。一种以高镁卤水为原料经两段除镁制备  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的工艺流程如下:



已知：常温下， $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 2.2 \times 10^{-3}$ 。相关化合物的溶解度与温度的关系如图所示。



回答下列问题:

(1)含硼固体中的  $\text{B}(\text{OH})_3$  在水中存在平衡： $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$  (常温下， $K_{\text{a}} = 1.010 \times 10^{-9.34}$ )； $\text{B}(\text{OH})_3$  与 NaOH 溶液反应可制备硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。常温下，在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂溶液中， $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  水解生成等物质的量浓度的  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ，该水解反应的离子方程式为\_\_\_\_\_，该溶液 pH=\_\_\_\_\_。

(2)滤渣 I 的主要成分是\_\_\_\_\_ (填化学式)；精制 I 后溶液中  $\text{Li}^+$  的浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则常温下精制 II 过程中  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度应控制在\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  以下。若脱硼后直接进行精制 I，除无法回收 HCl 外，还将增加\_\_\_\_\_ 的用量(填化学式)。

(3)精制Ⅱ的目的是\_\_\_\_\_；进行操作X时应选择的试剂是\_\_\_\_\_，若不进行该操作而直接浓缩，将导致\_\_\_\_\_。

【答案】(1)  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-} + 5H_2O = 2B(OH)_3 + 2[B(OH)_4]^-$  9.34

(2)  $CaSO_4$   $5.5 \times 10^{-4}$  纯碱

(3)加入纯碱将精制Ⅰ所得滤液中的  $Ca^{2+}$  转化为  $CaCO_3$  (或除去精制Ⅰ所得滤液中的  $Ca^{2+}$ )，提高  $Li_2CO_3$  纯度 盐酸 浓缩液中因  $CO_3^{2-}$  浓度过大使得  $Li^+$  过早沉淀，即浓缩结晶得到的  $NaCl$  中会混有  $Li_2CO_3$ ，最终所得  $Li_2CO_3$  的产率减小

【解析】由流程可知，卤水中加入盐酸脱镁后过滤，所得滤液经浓缩结晶后得到晶体，该晶体中含有  $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等，焙烧后生成  $HCl$  气体；烧渣水浸后过滤，滤液中加生石灰后产生沉淀，在此条件下溶解度最小的是  $CaSO_4$ ，则滤渣Ⅰ的主要成分为  $CaSO_4$ ；由于  $CaSO_4$  微溶于水，精制Ⅰ所得滤液中再加纯碱又生成沉淀，则滤渣Ⅱ为  $CaCO_3$ ；精制Ⅱ所得滤液经操作X后，所得溶液经浓缩结晶、过滤得到氯化钠，浓缩后的滤液中加入饱和碳酸钠溶液沉锂，得到  $Li_2CO_3$ 。(1)含硼固体中的  $B(OH)_3$  在水中存在平衡：

$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$  (常温下， $K = 10^{-9.34}$ )； $B(OH)_3$  与  $NaOH$  溶液反应可制备硼砂

$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ 。常温下，在  $0.1 mol \cdot L^{-1}$  硼砂溶液中， $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$  水解生成等物质的量浓度的  $B(OH)_3$  和  $[B(OH)_4]^-$ ，该水解反应的离子方程式为  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-} + 5H_2O = 2B(OH)_3 + 2[B(OH)_4]^-$ ，由B元素守恒可知， $B(OH)_3$

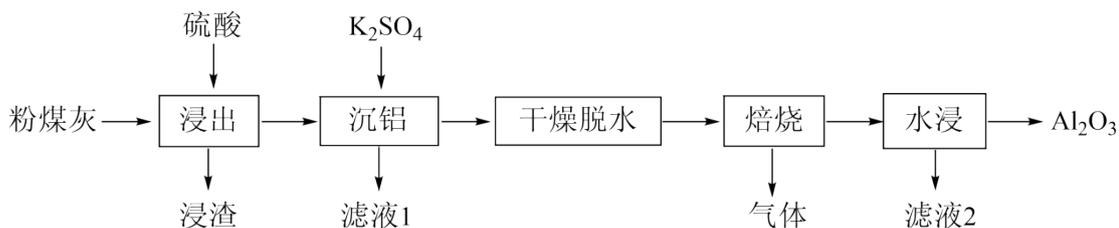
和  $[B(OH)_4]^-$  的浓度均为  $0.5 mol \cdot L^{-1}$ ， $K = \frac{c_{[B(OH)_4]^-} \cdot c(H^+)}{c_{B(OH)_3}} = c(H^+) = 10^{-9.34}$ ，则该溶液  $pH = 9.34$ 。(2)滤渣Ⅰ的主要

成分是  $CaSO_4$ ；精制Ⅰ后溶液中  $Li^+$  的浓度为  $2.0 mol \cdot L^{-1}$ ，由  $K_{sp}(Li_2CO_3) = 2.2 \times 10^{-3}$  可知，则常温下精制Ⅱ

过程中  $CO_3^{2-}$  浓度应控制在  $\frac{2.2 \times 10^{-3}}{2.0^2} mol \cdot L^{-1} = 5.5 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  以下。若脱硼后直接进行精制Ⅰ，除无法回收  $HCl$  外，

后续在浓缩结晶时将生成更多的氯化钠晶体，因此，还将增加纯碱( $Na_2CO_3$ )的用量。(3)精制Ⅰ中，烧渣水浸后的滤液中加生石灰后产生的滤渣Ⅰ的主要成分为  $CaSO_4$ ；由于  $CaSO_4$  微溶于水，精制Ⅰ所得滤液中还含有一定浓度的  $Ca^{2+}$ ，还需要除去  $Ca^{2+}$ ，因此，精制Ⅱ的目的是：加入纯碱将精制Ⅰ所得滤液中的  $Ca^{2+}$  转化为  $CaCO_3$  (或除去精制Ⅰ所得滤液中的  $Ca^{2+}$ )，提高  $Li_2CO_3$  纯度。操作X是为了除去剩余的碳酸根离子，为了防止引入杂质离子，应选择的试剂是盐酸；加入盐酸的目的是除去剩余的碳酸根离子，若不进行该操作而直接浓缩，将导致浓缩液中因  $CO_3^{2-}$  浓度过大使得  $Li^+$  过早沉淀，即浓缩结晶得到的  $NaCl$  中会混有  $Li_2CO_3$ ，最终所得  $Li_2CO_3$  的产率减小。

7. (2022·福建卷, 11)(13分)粉煤灰是火电厂的大宗固废。以某电厂的粉煤灰为原料(主要含  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  和  $CaO$  等)提铝的工艺流程如下：

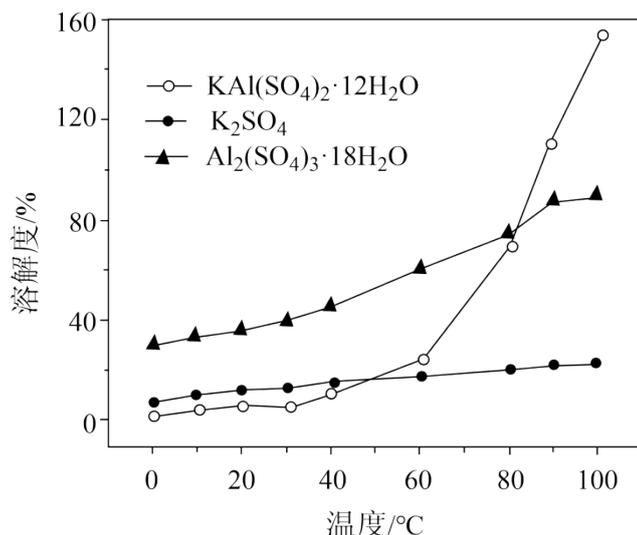


回答下列问题:

(1)“浸出”时适当升温的主要目的是\_\_\_\_\_， $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(2)“浸渣”的主要成分除残余  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外，还有\_\_\_\_\_。实验测得，5.0g 粉煤灰( $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 30%) 经浸出、干燥后得到 3.0g “浸渣”( $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 8%)， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的浸出率为\_\_\_\_\_。

(3)“沉铝”时，体系中三种物质的溶解度曲线如下图所示，加入  $\text{K}_2\text{SO}_4$  沉铝的目的是\_\_\_\_\_，“沉铝”的最佳方案为\_\_\_\_\_。



(4)“焙烧”时，主要反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(5)“水浸”后得到的“滤液 2”可返回\_\_\_\_\_工序循环使用。

**【答案】**(1) 提高浸出率(或提高浸出速率)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

(2)  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaSO}_4$  84%

(3) 使更多的铝元素转化为晶体析出，同时保证晶体纯度 高温溶解再冷却结晶

(4)  $2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3\uparrow$  或  $4\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2\uparrow + 3\text{O}_2\uparrow$

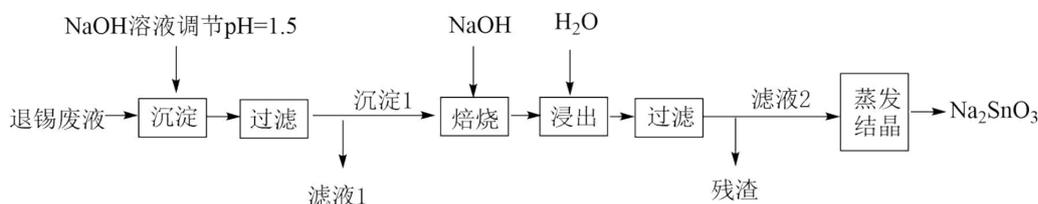
(5) 沉铝

**【解析】**粉煤灰为原料(主要含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  等)加入硫酸，浸渣为二氧化硅、硫酸钙，加入硫酸钾，产生复盐明矾沉铝，干燥脱水，焙烧产生氧化铝、硫酸钾和二氧化硫或三氧化硫气体，水浸除去硫酸钾，得到氧化铝。(1)温度高速率大，“浸出”时适当升温的主要目的是提高反应速率，提高浸出率； $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  发生反应生成  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，离子反应方程式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ ；(2)“浸渣”的主要成分除残余  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外，还有二氧化硅、硫酸钙；5.0g 粉煤灰  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量为  $5.0\text{g} \times 30\% = 1.5\text{g}$ ，3.0g “浸渣” $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量为  $3.0\text{g} \times 8\% = 0.24\text{g}$ ，则  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的浸出率为  $\frac{1.5\text{g} - 0.24\text{g}}{1.5\text{g}} \times 100\% = 84\%$ ；(3)根据沉铝体系中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

溶解度最大， $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶解度最小，更容易析出，加入  $\text{K}_2\text{SO}_4$  沉铝的目的是更多的使  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  转化为  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，使更多的铝元素转化为晶体析出，同时保证晶体纯度； $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶解度受温度影响较大，“沉铝”的最佳方案为高温溶解再冷却结晶；(4)“焙烧”时， $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  分解为  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SO}_3$  或  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ ，反应方程式为  $2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3\uparrow$  或  $4\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \xrightarrow{\text{高温}}$

$2K_2SO_4+2Al_2O_3+6SO_2\uparrow+3O_2\uparrow$ ; (5)“水浸”后得到的“滤液 2”成分为  $K_2SO_4$ ，可在沉铝工序循环使用。

8. (2022·重庆卷, 15)(15 分)电子印制工业产生的某退锡废液含硝酸、锡化合物及少量  $Fe^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  等, 对其处理的流程如图。



Sn 与 Si 同族,  $25^{\circ}C$  时相关的溶度积见表。

化学式	$Sn(OH)_4$ (或 $SnO_2 \cdot 2H_2O$ )	$Fe(OH)_3$	$Cu(OH)_2$
溶度积	$1.0 \times 10^{-56}$	$4 \times 10^{-38}$	$2.5 \times 10^{-20}$

(1)  $Na_2SnO_3$  的回收

①产品  $Na_2SnO_3$  中 Sn 的化合价是\_\_\_\_\_。

②退锡工艺是利用稀  $HNO_3$  与 Sn 反应生成  $Sn^{2+}$ , 且无气体生成, 则生成的硝酸盐是\_\_\_\_\_, 废液中的  $Sn^{2+}$  易转化成  $SnO_2 \cdot xH_2O$ 。

③沉淀 1 的主要成分是  $SnO_2$ , 焙烧时, 与 NaOH 反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2) 滤液 1 的处理

①滤液 1 中  $Fe^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  的浓度相近, 加入 NaOH 溶液, 先得到的沉淀是\_\_\_\_\_。

② $25^{\circ}C$  时, 为了使  $Cu^{2+}$  沉淀完全, 需调节溶液  $H^+$  浓度不大于\_\_\_\_\_  $mol \cdot L^{-1}$ 。

(3) 产品中锡含量的测定

称取产品 1.500g, 用大量盐酸溶解, 在  $CO_2$  保护下, 先用 Al 片将  $Sn^{4+}$  还原为  $Sn^{2+}$ , 再用  $0.1000 mol \cdot L^{-1} KIO_3$  标准溶液滴定, 以淀粉作指示剂滴定过程中  $IO_3^-$  被还原为  $I^-$ , 终点时消耗  $KIO_3$  溶液 20.00mL。

①终点时的现象为\_\_\_\_\_, 产生  $I_2$  的离子反应方程式为\_\_\_\_\_。

②产品中 Sn 的质量分数为\_\_\_\_\_ %。

**【答案】** (1) +4 价  $Sn(NO_3)_2$ 、 $NH_4NO_3$   $SnO_2+2NaOH \xrightarrow{高温} Na_2SnO_3+H_2O$

(2)  $Fe(OH)_3$   $2 \times 10^{-7}$

(3) 滴入最后一滴  $KIO_3$  标准溶液, 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内不复原

$2IO_3^-+5Sn^{2+}+12H^+=I_2+5Sn^{4+}+6H_2O$  39.7%

**【解析】** 由题给流程可知, 向退锡废液中加入氢氧化钠溶液调节溶液 pH 为 1.5, 将锡的化合物转化为二氧化锡, 过滤得到含有铁离子、铜离子的滤液 1 和沉淀 1; 向沉淀 1 中加入氢氧化钠焙烧将二氧化锡转化为锡酸钠后, 水浸、过滤得到锡酸钠溶液, 溶液经蒸发结晶得到锡酸钠。(1)①由化合价代数和为 0 可知, 锡酸钠中锡元素的化合价为 +4 价; ②由分析可知, 退锡工艺中发生的反应为锡与稀硝酸反应生成硝酸亚锡、硝酸铵和水, 则生成的硝酸盐是硝酸亚锡和硝酸铵; ③由沉淀 1 的主要成分是二氧化锡可知, 焙烧时发生的反应为二氧化锡和氢氧化钠高温条件下反应生成锡酸钠和水, 反应的化学方程式为  $SnO_2+2NaOH \xrightarrow{高温}$

$\text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; (2)①由溶度积可知, 向滤液 1 中加入氢氧化钠溶液, 溶解度小的氢氧化铁先沉淀; ②

由溶度积可知, 25°C时, 铜离子沉淀完全时, 溶液中的氢氧根离子浓度为  $\sqrt{\frac{2.5 \times 10^{-20}}{1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}} = 5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ , 则

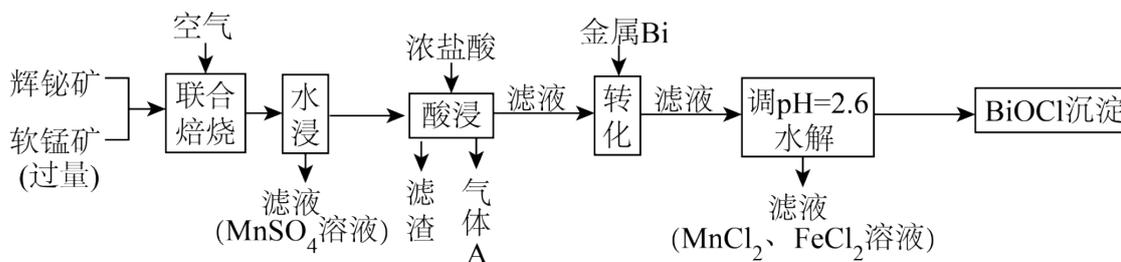
溶液中的氢离子浓度不大于  $2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ; (3)①由题意可知, 碘酸钾先与二价锡离子反应生成碘, 碘遇淀粉溶液变蓝色时, 碘与过量的二价锡离子反应生成碘离子, 溶液由蓝色变为无色, 则终点时的现象为滴入最后一滴碘酸钾标准溶液, 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内不复原, 反应生成碘的离子方程式为

$2\text{IO}_3^- + 5\text{Sn}^{2+} + 12\text{H}^+ = \text{I}_2 + 5\text{Sn}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O}$ , 故答案为: 滴入最后一滴  $\text{KIO}_3$  标准溶液, 溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内不复原;  $2\text{IO}_3^- + 5\text{Sn}^{2+} + 12\text{H}^+ = \text{I}_2 + 5\text{Sn}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; ②由得失电子数目守恒可知, 滴定消耗

20.00 mL  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  碘酸钾溶液, 则 1.500 g 产品中锡元素的质量分数为  $\frac{0.1000 \times 0.0200 \times \frac{5}{2} \times 119}{1.500}$

$\times 100\% = 39.7\%$ 。

9. (2022·辽宁省选择性, 16)(14 分)某工厂采用辉铋矿(主要成分为  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 含有  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  杂质)与软锰矿(主要成分为  $\text{MnO}_2$ )联合焙烧法制备  $\text{BiOCl}$  和  $\text{MnSO}_4$ , 工艺流程如下:



已知: ①焙烧时过量的  $\text{MnO}_2$  分解为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}_2$  转变为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

②金属活动性:  $\text{Fe} > (\text{H}) > \text{Bi} > \text{Cu}$ ;

③相关金属离子形成氢氧化物的 pH 范围如下:

	开始沉淀 pH	完全沉淀 pH
$\text{Fe}^{2+}$	6.5	8.3
$\text{Fe}^{3+}$	1.6	2.8
$\text{Mn}^{2+}$	8.1	10.1

回答下列问题:

(1)为提高焙烧效率, 可采取的措施为\_\_\_\_\_。

- 进一步粉碎矿石
- 鼓入适当过量的空气
- 降低焙烧温度

(2)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  在空气中单独焙烧生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(3)“酸浸”中过量浓盐酸的作用为: ①充分浸出  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ ; ②\_\_\_\_\_。

(4)滤渣的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(5)生成气体 A 的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(6)加入金属 Bi 的目的是\_\_\_\_\_。

【答案】(1)ab

(2)  $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$

(3)抑制金属离子水解

(4)  $\text{SiO}_2$

(5)  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(6)将  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$

【解析】联合焙烧：由已知信息①和第(2)问题干可知，发生转化： $\text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ 、

$\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ 、 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnSO}_4$ ，故联合焙烧后得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnSO}_4$  和  $\text{SiO}_2$ ；水

浸： $\text{MnSO}_4$  进入滤液，滤渣为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ；酸浸：加入过量浓盐酸后， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  发

生转化： $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ，因  $\text{MnSO}_4$  有氧化性，会与浓盐酸发生氧化还原反应：

$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ，气体 A 为  $\text{Cl}_2$ ，滤渣主要为不溶于浓盐酸的  $\text{SiO}_2$ ，滤液中金属离子为

$\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ；第(4)(5)问转化：由已知信息②知，Fe 的金属活动性强于 Bi，且调  $\text{pH}=2.6$  时  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$

进入滤液，可知加入金属 Bi 的目的是将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ 。(1)a 项，联合焙烧时，进一步粉碎矿石，可以增

大矿石与空气的接触面积，能够提高焙烧效率，选项 a 符合题意；b 项，鼓入适当过量的空气有利于矿石充

分反应，选项 b 符合题意；c 项，降低焙烧温度，反应速率减慢，不利于提高焙烧效率，选项 c 不符合题意；

答案选 ab；(2)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  在空气中单独焙烧生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，根据原子守恒可知还应生成  $\text{SO}_2$ ，结合得失电子守恒，

反应的化学方程式为  $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ ；(3)加入浓盐酸后，溶液中含有的离子主要为  $\text{Bi}^{3+}$ 、

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ ，而酸浸后取滤液进行转化，故要防止金属离子水解生成沉淀，进入滤渣，造成制得

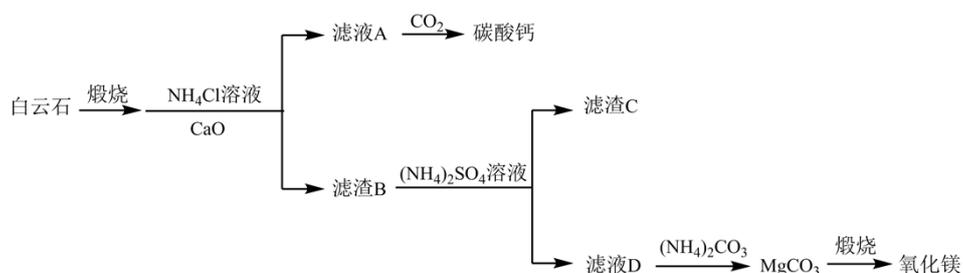
的  $\text{BiOCl}$  产率偏低；(4)滤渣主要为不溶于浓盐酸的  $\text{SiO}_2$ ；(5)因  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  有氧化性，会与浓盐酸发生氧化还原

反应： $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ；(6)由已知信息③知，调  $\text{pH}=2.6$  时， $\text{Fe}^{3+}$  会水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

沉淀，但  $\text{Fe}^{2+}$  还没开始沉淀，故要将  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ ，在调  $\text{pH}$  后获得含  $\text{FeCl}_2$  的滤液，为了不引入新的杂

质，加入 Bi 作还原剂。

10. (2022·北京卷，18)铵浸法由白云石[主要成分为  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ，含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  杂质]制备高纯度碳酸钙和氧化镁。其流程如下：



已知：

物质	Ca(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
K <sub>sp</sub>	5.5×10 <sup>-6</sup>	1.8×10 <sup>-12</sup>	2.8×10 <sup>-9</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>

(1)煅烧白云石的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2)根据下表数据分析:

n(NH <sub>4</sub> Cl): n(CaO)	CaO 浸出率/%	MgO 浸出率/%	w (CaCO <sub>3</sub> )理论值/%	w (CaCO <sub>3</sub> )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 (CaCO<sub>3</sub>)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(NH<sub>4</sub>Cl): n(CaO)”数值为\_\_\_\_\_。

④w (CaCO<sub>3</sub>)实测值大于理论值的原因\_\_\_\_\_。

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\_\_\_\_\_。

(3)滤渣 C 为\_\_\_\_\_。

(4)可循环利用的物质为\_\_\_\_\_。

**【答案】** (1)CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 高温 CaO+MgO+2CO<sub>2</sub>↑

(2) CaCl<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>=CaCO<sub>3</sub>↓+NH<sub>4</sub>Cl+H<sub>2</sub>O Ca(OH)<sub>2</sub> 的溶度积大于 Mg(OH)<sub>2</sub>, 溶液中 Ca(OH)<sub>2</sub> 能与 NH<sub>4</sub>Cl 反应, 而 Mg(OH)<sub>2</sub> 不能 2.4: 1 反应加入的 CaO 也转化为 CaCO<sub>3</sub> Mg(OH)<sub>2</sub>+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>△ MgSO<sub>4</sub>+2NH<sub>3</sub>↑+2H<sub>2</sub>O, 蒸馏时, NH<sub>3</sub> 逸出促进 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>水解, 溶液中 H<sup>+</sup>浓度增大, 有利于 Mg(OH)<sub>2</sub> 完全转化为 MgSO<sub>4</sub>

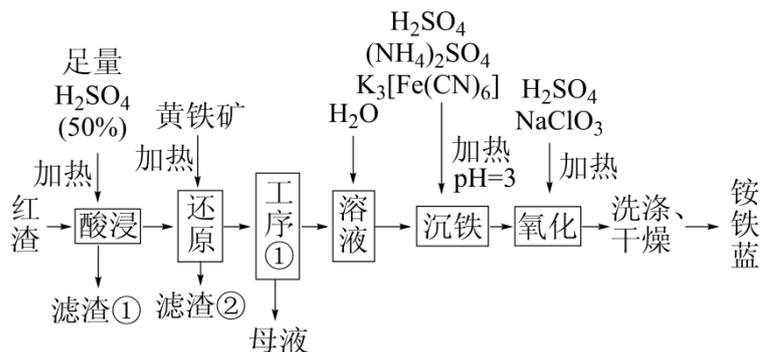
(3)SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(4)NH<sub>4</sub>Cl、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**【解析】**由题给流程可知, 白云石煅烧时, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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)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  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2\uparrow$ ；(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  $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ；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；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；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(3)滤渣 C 为氧化铁、二氧化硅；(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。

11. (2022·河北省选择性, 15)以焙烧黄铁矿  $\text{FeS}_2$ (杂质为石英等)产生的红渣为原料制备铵铁蓝  $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$  颜料。工艺流程如下:



回答下列问题:

(1)红渣的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式), 滤渣①的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(2)黄铁矿研细的目的是\_\_\_\_\_。

(3)还原工序中, 不生成 S 单质的反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(4)工序①的名称为\_\_\_\_\_, 所得母液循环使用。

(5)沉铁工序产生的白色沉淀  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  中 Fe 的化合价为\_\_\_\_\_, 氧化工序发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(6)若用还原工序得到的滤液制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 所加试剂为\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ (填化学式, 不引入杂质)。

**【答案】**(1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$

(2)增大固液接触面积, 加快反应速率, 提高黄铁矿的利用率

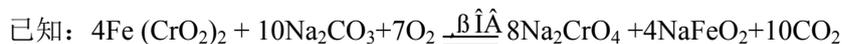
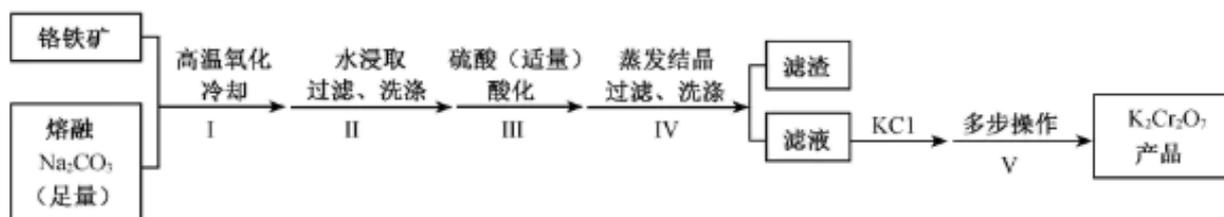
(3)  $7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$

(4)蒸发浓缩、冷却结晶、过滤洗涤

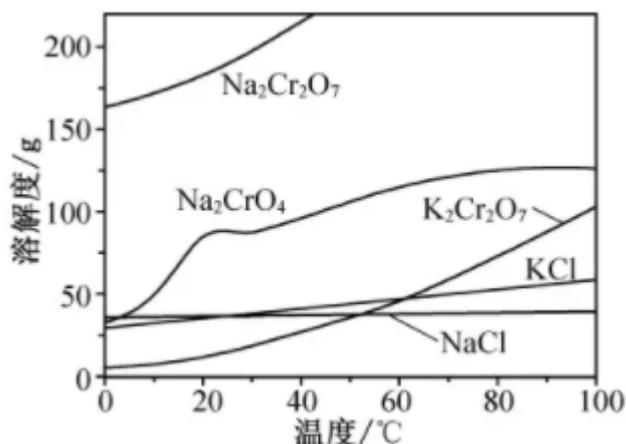


【解析】已知黄铁矿高温煅烧生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，反应原理为： $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ ，故产生的红渣主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ，将红渣粉碎后加入足量的 50% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液加热充酸浸，反应原理为： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，过滤出滤渣①，主要成分为  $\text{SiO}_2$ ，向滤液中加入黄铁矿进行还原，将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，由(3)小问可知不生成 S 沉淀，则硫元素被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，反应原理为： $14\text{Fe}^{3+} + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ ，然后进行工序①为蒸发浓缩、冷却结晶，得到  $\text{FeSO}_4$  晶体和母液主要含有  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，加水溶解  $\text{FeSO}_4$  晶体，向所得溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  并用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液的 pH 为 3，进行沉铁过程，反应原理为： $\text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow$ ，然后过滤出沉淀，洗涤后加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaClO}_3$  进行氧化步骤，反应原理为： $6\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ = 6\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- + 6\text{NH}_4^+$ ，过滤、洗涤干燥即制得  $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。(1)由分析可知，红渣的主要成分为： $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，滤渣①的主要成分为： $\text{SiO}_2$ ；(2)黄铁矿研细的主要目的是增大固液接触面积，加快反应速率，提高黄铁矿的利用率；(3)由分析可知，还原工序中，不产生 S 单质沉淀，则硫元素被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，反应原理为： $14\text{Fe}^{3+} + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ ，故化学方程式为： $7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$ ；(4)由分析可知，工序①的名称为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤洗涤，所得母液主要含有  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可以循环利用；(5)沉铁工序中产生的白色沉淀  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  中 Fe 的化合价为 +2 价和  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  中的 +3 价，由分析可知，氧化工序所发生的离子方程式为： $6\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ = 6\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- + 6\text{NH}_4^+$ ；(6)由分析可知，还原工序所得的滤液中主要含有  $\text{FeSO}_4$  溶液和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，向滤液中先加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液将  $\text{Fe}^{2+}$  完全氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，在向氧化后的溶液中加入氨水至不再产生沉淀为止，过滤洗涤，对沉淀进行灼烧，即可制得  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，故所需要加入的试剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

12. (2021·浙江 1 月, 30)某兴趣小组用铬铁矿  $[\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2]$  制备  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  晶体，流程如下：



相关物质的溶解度随温度变化如下图。



请回答：

(1)步骤 I，将铬铁矿粉碎有利于加快高温氧化的速率，其理由是\_\_\_\_\_。

(2)下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

- A. 步骤 II，低温可提高浸取率
- B. 步骤 II，过滤可除去  $\text{NaFeO}_2$  水解产生的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- C. 步骤 III，酸化的目的主要是使  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  转变为  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- D. 步骤 IV，所得滤渣的主要成分是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

(3)步骤 V，重结晶前，为了得到杂质较少的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  粗产品，从下列选项中选出合理的操作(操作不能重复使用)并排序：溶解  $\text{KCl}$  → \_\_\_\_\_ → \_\_\_\_\_ → \_\_\_\_\_ → \_\_\_\_\_ → 重结晶。

a.  $50^\circ\text{C}$ 蒸发溶剂； b.  $100^\circ\text{C}$  蒸发溶剂； c. 抽滤； d. 冷却至室温； e. 蒸发至溶液出现晶膜，停止加热； f. 蒸发至溶液中出现大量晶体，停止加热。

(4)为了测定  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  产品的纯度，可采用氧化还原滴定法。

①下列关于滴定分析的操作，不正确的是\_\_\_\_\_。

- A. 用量筒量取  $25.00\text{mL}$  待测液转移至锥形瓶
- B. 滴定时要适当控制滴定速度
- C. 滴定时应一直观察滴定管中溶液体积的变化
- D. 读数时应将滴定管从架上取下，捏住管上端无刻度处，使滴定管保持垂直
- E. 平行滴定时，须重新装液并调节液面至“0”刻度或“0”刻度以下

②在接近终点时，使用“半滴操作”可提高测量的准确度。其方法是：将旋塞稍稍转动，使半滴溶液悬于管口，用锥形瓶内壁将半滴溶液沾落，\_\_\_\_\_继续摇动锥形瓶，观察颜色变化。(请在横线上补全操作)

(5)该小组用滴定法准确测得产品中  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的质量分数为  $98.50\%$ 。某同学还用分光光度法测定产品纯度( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液的吸光度与其浓度成正比例)，但测得的质量分数明显偏低。分析其原因，发现配制  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  待测水溶液时少加了一种试剂。该试剂是\_\_\_\_\_，添加该试剂的理由是\_\_\_\_\_。

**【答案】** (1)增大反应物的接触面积 (2)BC

(3)a e d c

(4)①AC ②再用洗瓶以少量蒸馏水吹洗锥形瓶内壁

(5)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 抑制 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>转化为 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，且与 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>不反应

【解析】根据题给已知，铬铁矿与足量熔融 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 发生高温氧化反应生成 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、NaFeO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>，所得固体冷却后用水浸取，其中 NaFeO<sub>2</sub> 发生强烈水解：NaFeO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O=NaOH+Fe(OH)<sub>3</sub>↓，过滤得到含 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的滤液，加入适量硫酸酸化，NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与硫酸反应生成 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 转化为 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (发生的反应为 2Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ⇌ Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O)，经蒸发结晶、过滤、洗涤得到的滤液中主要含 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，加入 KCl 后经多步操作得到 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。(1)步骤 I 中铬铁矿与足量熔融 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 发生高温氧化反应生成 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>、NaFeO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>，将铬铁矿粉碎，可增大反应物的接触面积，加快高温氧化的速率；故答案为：增大反应物的接触面积。(2)A 项，根据 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的溶解度随着温度的升高而增大，步骤 II 中应用高温提高浸取率，A 错误；B 项，步骤 II 中用水浸取时 NaFeO<sub>2</sub> 发生强烈水解：

NaFeO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O=NaOH+Fe(OH)<sub>3</sub>↓，经过滤可除去 Fe(OH)<sub>3</sub>，B 正确；C 项，步骤 III 酸化时，平衡 2H<sup>+</sup>+2 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ⇌ Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O 正向移动，主要目的使 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 转化为 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，C 正确；D 项，根据分析，步骤 IV 中过滤所得滤渣主要成分为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，D 错误；故选 BC。(3)Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中加入 KCl 发生反应

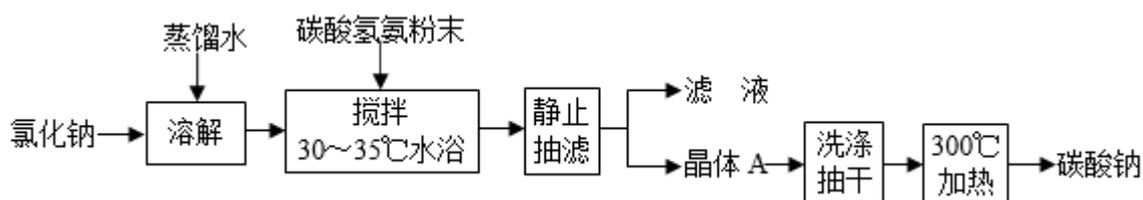
Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+2KCl=K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+2NaCl，根据各物质的溶解度随温度的变化曲线可知，K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的溶解度随温度升高明显增大，NaCl 溶解度随温度升高变化不明显，50℃时两者溶解度相等，故为了得到杂质较少的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粗产品，步骤 V 重结晶前的操作顺序为：溶解 KCl→50℃蒸发溶剂→蒸发至溶液出现晶膜，停止加热→冷却至室温→抽滤→重结晶；故答案为 aedc。(4)①A 项，量筒属于粗量器，不能用量筒量取 25.00mL 溶液，

由于 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 具有强氧化性，量取 25.00mL 待测液应用酸式滴定管，A 错误；B 项，滴定时要适当控制滴定的速率，确保反应物之间充分反应，同时防止滴加过快使得滴加试剂过量，B 正确；C 项，滴定时应一直观察锥形瓶中溶液颜色的变化，以便准确判断滴定的终点，C 错误；D 项，读数时应将滴定管从架上取下，捏住管上端无刻度处，使滴定管保持垂直，平视读取读数，D 正确；E 项，为了确保每次滴定时滴定管中的溶液充足，平行滴定时，须重新装液并调节液面至“0”刻度或“0”刻度以下，并记录初始读数，E 正确；故选 AC。②在接近终点时，使用“半滴操作”的方法是：将旋塞稍稍转动，使半滴溶液悬于管口，用锥形瓶内壁将半滴溶液沾落，再用洗瓶以少量蒸馏水吹洗锥形瓶内壁，继续摇动锥形瓶，观察颜色变化；故答案为：

再用洗瓶以少量蒸馏水吹洗锥形瓶内壁。(5)根据题意，K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液的吸光度与其浓度成正比例，在 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液中存在平衡 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O ⇌ 2H<sup>+</sup>+2 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，即有部分 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 会转化为 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，从而使测得的质量分数明显偏低，为抑制 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 转化为 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，可加入与 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 不反应的酸，如硫酸。

13. (2021·湖南选择性, 15)碳酸钠俗称纯碱，是一种重要的化工原料。以碳酸氢铵和氯化钠为原料制备碳酸钠，并测定产品中少量碳酸氢钠的含量，过程如下：

步骤 I .Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的制备



步骤 II. 产品中  $\text{NaHCO}_3$  含量测定

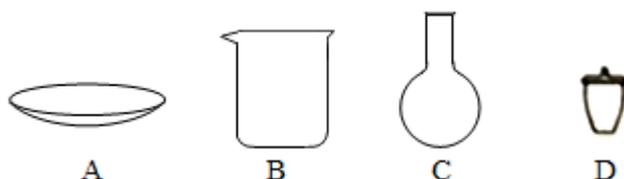
①称取产品 2.500g, 用蒸馏水溶解, 定容于 250mL 容量瓶中;

②移取 25.00mL 上述溶液于锥形瓶, 加入 2 滴指示剂 M, 用  $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸标准溶液滴定, 溶液由红色变至近无色(第一滴定终点), 消耗盐酸  $V_1\text{mL}$ ;③在上述锥形瓶中再加入 2 滴指示剂 N, 继续用  $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸标准溶液滴定至终点(第二滴定终点), 又消耗盐酸  $V_2\text{mL}$ ;④平行测定三次,  $V_1$  平均值为 22.45,  $V_2$  平均值为 23.51。已知: (i) 当温度超过  $35^\circ\text{C}$  时,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  开始分解。(ii) 相关盐在不同温度下的溶解度表( $\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ )

温度/ $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60
NaCl	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0	37.3
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	11.9	15.8	21.0	27.0			
$\text{NaHCO}_3$	6.9	8.2	9.6	11.1	12.7	14.5	16.4
$\text{NH}_4\text{Cl}$	29.4	33.3	37.2	41.4	45.8	50.4	55.2

回答下列问题:

(1) 步骤 I 中晶体 A 的化学式为\_\_\_\_\_，晶体 A 能够析出的原因是\_\_\_\_\_;

(2) 步骤 I 中“ $300^\circ\text{C}$  加热”所选用的仪器是\_\_\_\_\_ (填标号);

(3) 指示剂 N 为\_\_\_\_\_，描述第二滴定终点前后颜色变化\_\_\_\_\_;

(4) 产品中  $\text{NaHCO}_3$  的质量分数为\_\_\_\_\_ (保留三位有效数字);(5) 第一滴定终点时, 某同学俯视读数, 其他操作均正确, 则  $\text{NaHCO}_3$  质量分数的计算结果\_\_\_\_\_ (填“偏大”“偏小”或“无影响”)。**【答案】** (1)  $\text{NaHCO}_3$  在  $30\text{--}35^\circ\text{C}$  时  $\text{NaHCO}_3$  的溶解度最小(意思合理即可)

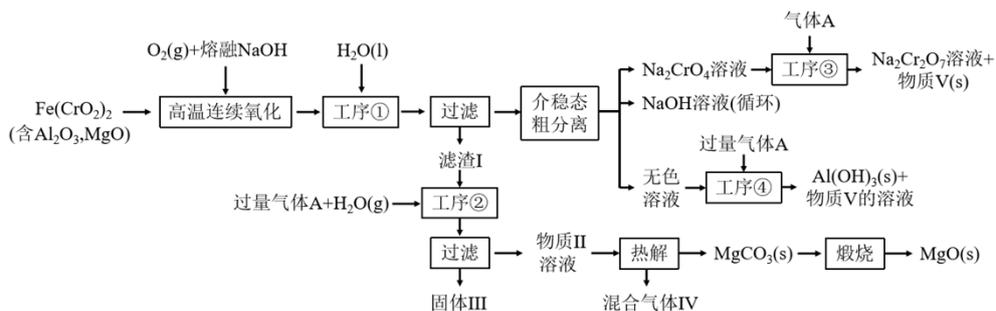
(2) D (3) 甲基橙 由黄色变橙色, 且半分钟内不褪色

(4) 3.56% (5) 偏大

**【解析】** 分析流程可知, 氯化钠加蒸馏水溶解, 再加入碳酸氢铵粉末,  $30\text{--}35^\circ\text{C}$  水浴, 静置抽滤, 结合图中数据分析可知, 晶体 A 为  $\text{NaHCO}_3$ , 滤液中主要含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ , 洗涤抽干,  $300^\circ\text{C}$  加热, 发生反应  $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。(1) 晶体 A 为  $\text{NaHCO}_3$ , 结合图表数据分析析出原因; (2)  $300^\circ\text{C}$  加热为固体受热分解, 应使用坩埚; (3) 依据提示“溶液由红色变至近无色”可知, 指示剂 M

为酚酞，由于滴定终点之前溶液就已经呈中性，故不能继续使用酚酞作为指示剂，改用范围更为合适的甲基橙，据此进行分析；(4)滴定过程中发生反应  $\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{HCl}=2\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ， $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}=\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ，其中 HCl 的体积为  $V_1+V_2=22.45\text{mL}+23.15\text{mL}=45.6\text{mL}$ ，产品中为碳酸钠与碳酸氢钠的混合物，设碳酸钠的物质的量为  $x$ ，碳酸氢钠的物质的量为  $y$ ，可得关系式： $106x+84y=2.500\text{g}$ ， $2x+y=45.6\times 10^{-3}\text{L}\times 0.1000\text{mol/L}\times \frac{250\text{mL}}{25\text{mL}}$ ，求解碳酸氢钠的物质的量，进而计算其质量分数；(5)滴定终点时俯视读数会是数值靠上，即盐酸数值偏小，结合(4)关系式计算对结果造成的影响。(1)依据分析可知，晶体 A 为  $\text{NaHCO}_3$ ，根据表中数据可知：在相同的温度下，碳酸氢钠的溶解度较小，所以实验中只析出  $\text{NaHCO}_3$  晶体；(2) $300^\circ\text{C}$ 加热为固体受热分解，应使用坩埚，图中 D 为坩埚；(3)依据提示“溶液由红色变至近无色”可知，指示剂 M 为酚酞，由于发生反应  $\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{HCl}=2\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ， $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}=\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ，在快接近终点时，由于生成的二氧化碳溶于水，使滴定终点不再显中性而显酸性，故换用指示剂 N 甲基橙，继续滴定时，终点前后的现象为溶液由橙色变为红色；(4)滴定过程中发生反应  $\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{HCl}=2\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ， $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}=\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ，其中 HCl 的体积为  $V_1+V_2=22.45\text{mL}+23.15\text{mL}=45.6\text{mL}$ ，产品中为碳酸钠与碳酸氢钠的混合物，设碳酸钠的物质的量为  $x$ ，碳酸氢钠的物质的量为  $y$ ，可得关系式： $106x+84y=2.500\text{g}$ ， $2x+y=45.6\times 10^{-3}\text{L}\times 0.1000\text{mol/L}\times \frac{250\text{mL}}{25\text{mL}}$ ，解得  $y\approx 0.002684\text{mol}$ ，碳酸氢钠的质量分数  $=\frac{m(\text{碳酸氢钠})}{m(\text{样品})}=\frac{0.002684\text{mol}\times 84\text{g/mol}}{2.5\text{g}}\times 100\%\approx 9.02\%$ ；(5)滴定终点时俯视读数会是数值靠上，即盐酸数值偏小，解出  $y$  偏大，则碳酸氢钠的质量分数偏大。

14. (2021·河北选择性, 15)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  $\text{Na}^+$  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】(1)Fe、Cr (2)溶解浸出 (3) $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$

(4) $2\text{Na}_2\text{CrO}_4+2\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+2\text{NaHCO}_3\downarrow$

(5) $4\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2+7\text{O}_2+16\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 8\text{Na}_2\text{CrO}_4+2\text{Fe}_2\text{O}_3+16\text{CO}_2+8\text{H}_2\text{O} \quad \text{Na}_2\text{CO}_3$

(6)② (7)8.37

【解析】

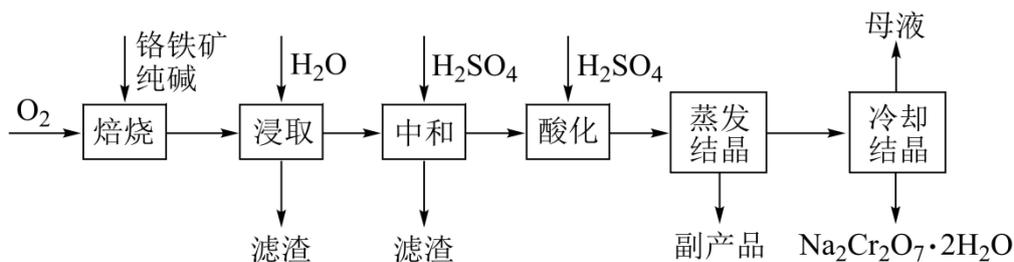
由题给流程可知, 铬铁矿、氢氧化钠和空气在高温下连续氧化发生的反应为, 在熔融氢氧化钠作用下,  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  被氧气高温氧化生成铬酸钠和氧化铁, 氧化铝与熔融氢氧化钠反应转化为偏铝酸钠, 氧化镁不反应; 将氧化后的固体加水溶解, 过滤得到含有氧化镁、氧化铁的滤渣 1 和含有过量氢氧化钠、铬酸钠、偏铝酸钠的滤液; 将滤液在介稳态条件下分离得到铬酸钠溶液、氢氧化钠溶液和偏铝酸钠溶液; 向铬酸钠溶液中通入过量的二氧化碳得到重铬酸钠和碳酸氢钠沉淀; 向偏铝酸钠溶液中通入过量的二氧化碳气体得到氢氧化铝沉淀和碳酸氢钠; 向滤渣 1 中通入二氧化碳和水蒸气, 氧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。(1)高温连续氧化工序中被氧化的元素是铁元素和铬元素; (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; (3)滤渣 I 的主要成分是氧化铁和氧化镁; (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  $2\text{Na}_2\text{CrO}_4+2\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+2\text{NaHCO}_3\downarrow$ ; (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  $4\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2+7\text{O}_2+16\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 8\text{Na}_2\text{CrO}_4+2\text{Fe}_2\text{O}_3+16\text{CO}_2+8\text{H}_2\text{O}$ ; 若将碳酸氢钠换为碳酸钠也能发生类似的反应; (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; (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  $K_1=\frac{1}{c[\text{Al}(\text{OH})_4^-]c(\text{H}^+)}=$

$\frac{c(\text{OH}^-)}{c[\text{Al}(\text{OH})_4^-]c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-)}=\frac{1}{K\cdot K_w}=10^{13.37}$ , 当  $c[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$  为  $10^{-5}\text{mol/L}$  时, 溶液中氢离子浓度为

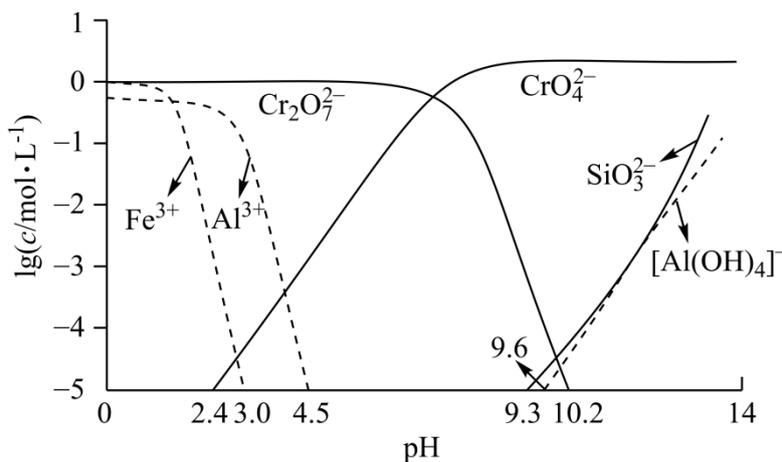
$\frac{1}{c[\text{Al}(\text{OH})_4^-]K_1}=\frac{1}{10^{-5}\times 10^{13.37}}\text{mol/L}=10^{-8.37}\text{mol/L}$ , 则溶液的 pH 为 8.37。

15. (2021·山东卷, 17)工业上以铬铁矿( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 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  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  转化为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  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\_\_\_\_\_。

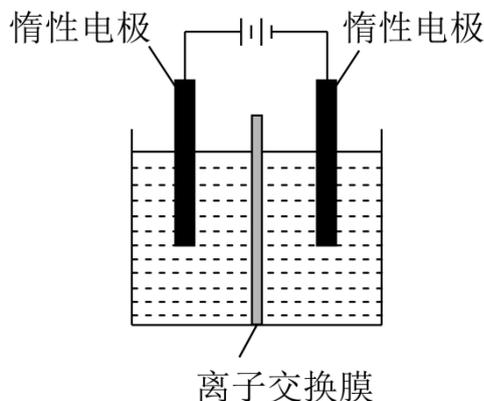
(2)矿物中相关元素可溶性组分物质的量浓度  $c$  与 pH 的关系如图所示。当溶液中可溶组分浓度  $c \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，可认为已除尽。



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  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  为主要原料制备  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的总反应方程式为： $4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ 。则  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在\_\_\_\_\_ (填“阴”或“阳”)极室制得，电解时通过膜的离子主要为\_\_\_\_\_。



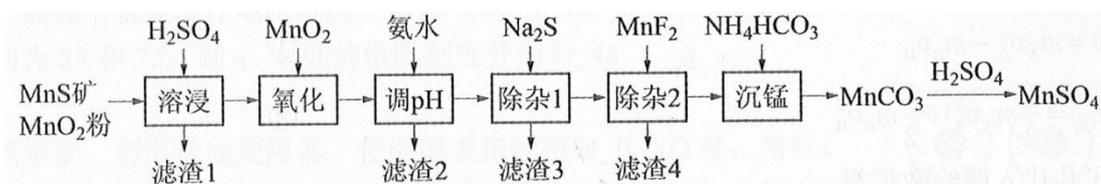
**【答案】**(1)增大反应物接触面积，提高化学反应速率

(2) $4.5 \leq \text{pH} \leq 9.3$  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)所得溶液中含有大量  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4)阳  $\text{Na}^+$

【解析】以铬铁矿( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 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  $\text{O}_2$  进行焙烧,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  转化为  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , Fe(II)被  $\text{O}_2$  氧化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Al、Si 氧化物转化为  $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 加入水进行“浸取”,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  不溶于水, 过滤后向溶液中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 使  $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  转化为沉淀过滤除去, 再向滤液中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 将  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  转化为  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 将溶液蒸发结晶将  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。(1)焙烧时气体与矿料逆流而行, 目的是利用热量使  $\text{O}_2$  向上流动, 增大固体与气体的接触面积, 提高化学反应速率; (2)中和时调节溶液 pH 目的是将  $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  转化为沉淀过滤除去, 由图可知, 当溶液  $\text{pH} \geq 4.5$  时,  $\text{Al}^{3+}$  除尽, 当溶液  $\text{pH} > 9.3$  时,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  会再溶解生成  $\text{SiO}_3^{2-}$ , 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  $\text{CrO}_4^{2-}$  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; (3)蒸发结晶时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (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  $\text{H}^+$  和  $\text{O}_2$ , 阴极上  $\text{H}^+$  得到电子生成  $\text{H}_2$ , 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,  $\text{Na}^+$  通过离子交换膜移向阴极。

16. (2019·新课标Ⅲ, 26)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 [ $c_0(\text{M}^{n+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] 形成氢氧化物沉淀的 pH 范围如下:

金属离子	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
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  $\text{MnO}_2$  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  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ , “滤渣3”的主要成分是 \_\_\_\_\_。

(5)“除杂2”的目的是生成  $\text{MgF}_2$  沉淀除去  $\text{Mg}^{2+}$ 。若溶液酸度过高,  $\text{Mg}^{2+}$  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) $\text{SiO}_2$ (不溶性硅酸盐)  $\text{MnO}_2+\text{MnS}+2\text{H}_2\text{SO}_4=2\text{MnSO}_4+\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$

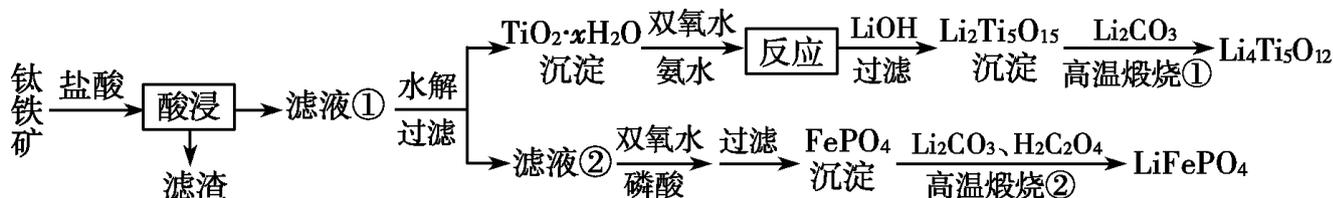
(2)将 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$  (3)4.7 (4)NiS和ZnS

(5) $\text{F}^-$ 与 $\text{H}^+$ 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) $\text{Mn}^{2+}+2\text{HCO}_3^-=\text{MnCO}_3\downarrow+\text{CO}_2\uparrow+\text{H}_2\text{O}$  (7)1/3

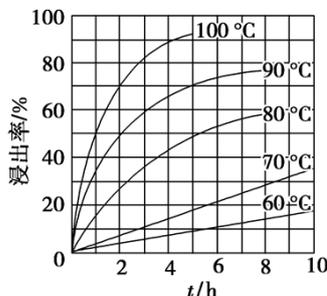
【解析】(1)Si元素以 $\text{SiO}_2$ 或不溶性硅盐存在， $\text{SiO}_2$ 与硫酸不反应，所以滤渣I中除了S还有 $\text{SiO}_2$ ；在硫酸的溶浸过程中，二氧化锰和硫化锰发生了氧化还原反应，二氧化锰作氧化剂，硫化锰作还原剂，方程式为： $\text{MnO}_2+\text{MnS}+2\text{H}_2\text{SO}_4=2\text{MnSO}_4+\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$ 。(2)二氧化锰作为氧化剂，使得MnS反应完全，且将溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 。(3)由表中数据知pH在4.7时， $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 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 $\text{Na}_2\text{S}$ 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， $\text{F}^-$ 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， $\text{Mg}^{2+}$ 沉淀不完全。(6)根据题干信息沉锰的过程是生成了 $\text{MnCO}_3$ 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： $z=1/3$ 。

17. (2017·新课标I, 26) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{LiFePO}_4$ 都是锂离子电池的电极材料，可利用钛铁矿(主要成分为 $\text{FeTiO}_3$ ，还含有少量 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等杂质)来制备。工艺流程如下：



回答下列问题：

(1)“酸浸”实验中，铁的浸出率结果如图所示。由图可知，当铁的浸出率为70%时，所采用的实验条件为\_\_\_\_\_。



(2)“酸浸”后，钛主要以 $\text{TiOCl}_4^{2-}$ 形式存在，写出相应反应的离子方程式：\_\_\_\_\_。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/406114044005011003>