

押非选择题

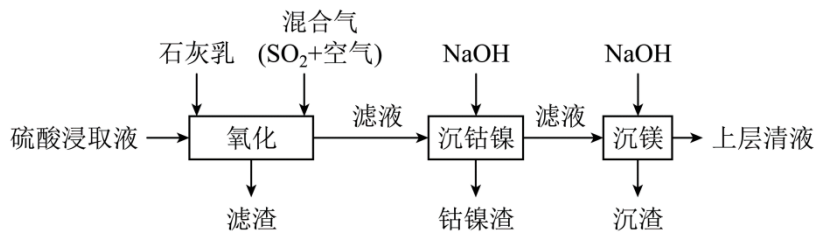
化学工艺流程综合题

命题探究

考情统计	考向预测	备考策略
2023·辽宁卷, 16 2022·辽宁卷, 16 2021·辽宁卷, 16	以工艺流程图为载体, 综合考查无机化学知识, 并涉及实验操作、离子反应、氧化还原反应、化学平衡移动等知识, 意在考查考生的变化观念与平衡思想、证据推理与模型认知的学科素养, 以及信息获取、理解掌握、知识整合和科学思维的关键能力。	①无机物的性质、转化及其类比应用; ②化学实验基本操作; ③方程式(离子方程式、氧化还原反应方程式)的书写; ④化学平衡移动原理的应用及相关计算(沉淀溶解平衡等); ⑤物质结构与性质相关内容。

真题回顾

1. (2023·辽宁卷) 16. 某工厂采用如下工艺处理镍钴矿硫酸浸取液(含 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Mn^{2+})。实现镍、钴、镁元素的回收。

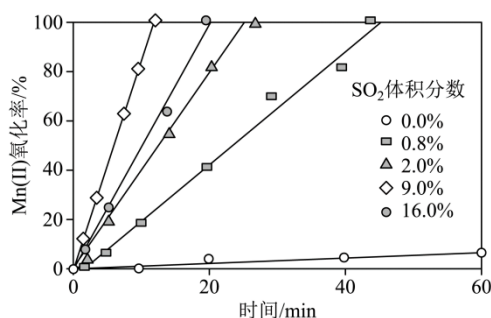


已知：

物质	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
K_{sp}	$10^{-37.4}$	$10^{-14.7}$	$10^{-14.7}$	$10^{-10.8}$

回答下列问题：

- (1) 用硫酸浸取镍钴矿时，提高浸取速率的方法为_____ (答出一条即可)。
- (2) “氧化”中，混合气在金属离子的催化作用下产生具有强氧化性的过一硫酸(H_2SO_5)， $1\text{molH}_2\text{SO}_5$ 中过氧键的数目为_____。
- (3) “氧化”中，用石灰乳调节 $\text{pH} = 4$ ， Mn^{2+} 被 H_2SO_5 氧化为 MnO_2 ，该反应的离子方程式为_____ (H_2SO_5 的电离第一步完全，第二步微弱)；滤渣的成分为 MnO_2 、_____ (填化学式)。
- (4) “氧化”中保持空气通入速率不变， $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化率与时间的关系如下。 SO_2 体积分数为_____ 时， $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化速率最大；继续增大 SO_2 体积分数时， $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化速率减小的原因是_____。



- (5) “沉钴镍”中得到的 $\text{Co}(\text{II})$ 在空气中可被氧化成 $\text{CoO}(\text{OH})$ ，该反应的化学方程式为_____。
- (6) “沉镁”中为使 Mg^{2+} 沉淀完全 (25°C)，需控制 pH 不低于_____ (精确至 0.1)。

【答案】(1) 适当增大硫酸浓度或适当升高温度或将镍钴矿粉碎增大接触面积

(2) N_A (3) ①. $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- = \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ ②. $\text{Fe}(\text{OH})_3$

(4) ①. 9.0% ②. SO_2 有还原性，过多将会降低 H_2SO_5 的浓度，降低 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化速率

(5) $4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{CoO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$

(6) 11.1

【解析】

【分析】在“氧化”中，混合气在金属离子的催化作用下产生具有强氧化性的过一硫酸(H_2SO_5)，用石灰乳调节 $\text{pH} = 4$ ， Mn^{2+} 被 H_2SO_5 氧化为 MnO_2 ，发生反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- = \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ ， Fe^{3+} 水解同时生成氢氧化铁，“沉钴镍”过程中， Co^{2+} 变为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，在空气中可被氧化成 $\text{CoO}(\text{OH})$ 。

【小问 1 详解】用硫酸浸取镍钴矿时，为提高浸取速率可适当增大硫酸浓度、升高温度或将镍钴矿粉碎增大接触面积

【小问 2 详解】(H_2SO_5) 的结构简式为 $\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{H}}{\text{S}}}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ，所以 $1\text{molH}_2\text{SO}_5$ 中过氧键的数目为 N_A

【小问 3 详解】用石灰乳调节 $\text{pH} = 4$ ， Mn^{2+} 被 H_2SO_5 氧化为 MnO_2 ，该反应的离子方程式为： $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- = \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ ；氢氧化铁的 $K_{\text{sp}} = 10^{-37.4}$ ，当铁离子完全沉淀时，溶液中

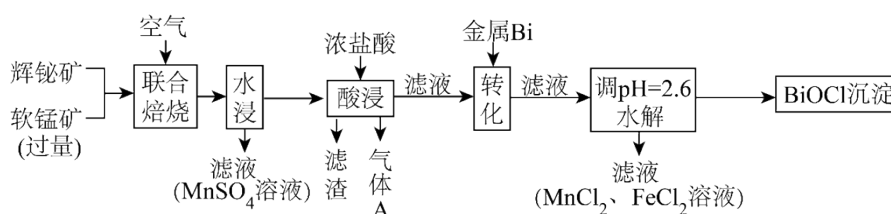
$c(\text{Fe}^{3+})=10^{-5}\text{mol/L}$, $K_{\text{sp}}=c(\text{OH}^-)^3 \times c(\text{Fe}^{3+})=c(\text{OH}^-)^3 \times 10^{-5}=10^{-37.4}$, $c(\text{OH}^-)=10^{-10.8}\text{mol/L}$, 根据 $K_{\text{w}}=10^{-14}$, $\text{pH}=3.2$, 此时溶液的 $\text{pH}=4$, 则铁离子完全水解, 生成氢氧化铁沉淀, 故滤渣还有氢氧化铁;

【小问 4 详解】根据图示可知 SO_2 体积分数为 0.9% 时, Mn(II) 氧化速率最大; 继续增大 SO_2 体积分数时, 由于 SO_2 有还原性, 过多将会降低 H_2SO_5 的浓度, 降低 Mn(II) 氧化速率

【小问 5 详解】“沉钴镍”中得到的 Co(OH)_2 , 在空气中可被氧化成 CoO(OH) , 该反应的化学方程式为:
 $4\text{Co(OH)}_2 + \text{O}_2 = 4\text{CoO(OH)} + 2\text{H}_2\text{O}$;

【小问 6 详解】氢氧化镁的 $K_{\text{sp}}=10^{-10.8}$, 当镁离子完全沉淀时, $c(\text{Mg}^{2+})=10^{-5}\text{mol/L}$, 根据 K_{sp} 可计算 $c(\text{OH}^-)=10^{-2.9}\text{mol/L}$, 根据 $K_{\text{w}}=10^{-14}$, $c(\text{H}^+)=10^{-11.1}\text{mol/L}$, 所以溶液的 $\text{pH}=11.1$ 。

2. (2022·辽宁卷) 某工厂采用辉铋矿(主要成分为 Bi_2S_3 , 含有 FeS_2 、 SiO_2 杂质)与软锰矿(主要成分为 MnO_2)联合焙烧法制备 BiOCl 和 MnSO_4 , 工艺流程如下:



已知: ①焙烧时过量的 MnO_2 分解为 Mn_2O_3 , FeS_2 转变为 Fe_2O_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
Fe^{2+}	6.5	8.3
Fe^{3+}	1.6	2.8
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) Bi_2S_3 在空气中单独焙烧生成 Bi_2O_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 Bi^{3+} 和 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) 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 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+}

【解析】

【分析】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 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 、 MnSO_4 和 SiO_2 ；

水浸： MnSO_4 进入滤液，滤渣为 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 和 SiO_2 ；

酸浸：加入过量浓盐酸后， Bi_2O_3 和 Fe_2O_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 Mn_2O_3 有氧化性，会与浓盐酸发生氧化还原反应： $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ，气体 A 为 Cl_2 ，滤渣主要为不溶于浓盐酸的 SiO_2 ，滤液中金属离子为 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 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 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 进入滤液，可知加入金属 Bi 的目的是将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。

【小问 1 详解】a.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.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.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；

【小问 2 详解】 Bi_2S_3 在空气中单独焙烧生成 Bi_2O_3 ，根据原子守恒可知还应生成 SO_2 ，结合得失电子守恒，反应的化学方程式为 $2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ ；

【小问 3 详解】加入浓盐酸后，溶液中含有的离子主要为 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 H^+ 、 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 BiOCl 产率偏低；

【小问 4 详解】滤渣主要为不溶于浓盐酸的 SiO_2 ，答案为 SiO_2 ；

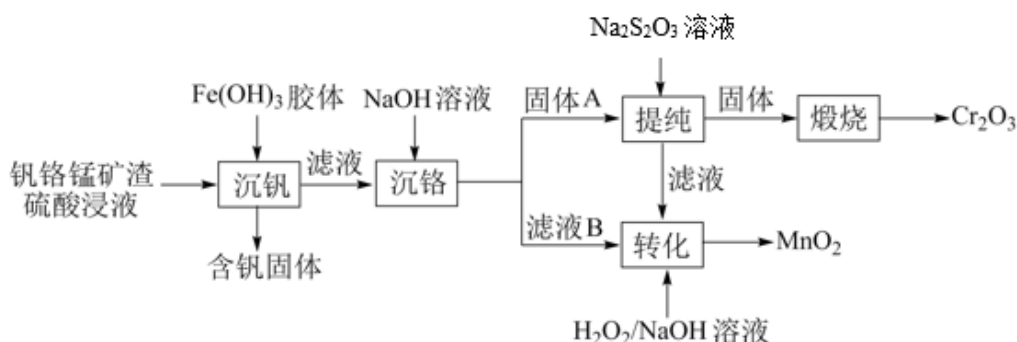
【小问 5 详解】因 Mn_2O_3 有氧化性，会与浓盐酸发生氧化还原反应：

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

【小问 6 详解】由已知信息③知，调 $\text{pH}=2.6$ 时， Fe^{3+} 会水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，但 Fe^{2+}

还没开始沉淀，故要将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ，在调 pH 后获得含 FeCl_2 的滤液，为了不引入新的杂质，加入 Bi 作还原剂。

3. (2021·辽宁卷) 从钒铬锰矿渣(主要成分为 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO)中提铬的一种工艺流程如下:



已知: pH 较大时, 二价锰 $[\text{Mn(II)}]$ 在空气中易被氧化. 回答下列问题:

- (1) Cr 元素位于元素周期表第_____周期_____族。
- (2) 用 FeCl_3 溶液制备 Fe(OH)_3 胶体的化学方程式为_____。
- (3) 常温下, 各种形态五价钒粒子总浓度的对数 $\lg c_{\text{总}}(\text{V})$ 与 pH 关系如图 1。已知钒铬锰矿渣硫酸浸液中 $c_{\text{总}}(\text{V}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, “沉钒”过程控制 $\text{pH} = 3.0$, 则与胶体共沉降的五价钒粒子的存在形态为_____ (填化学式)。

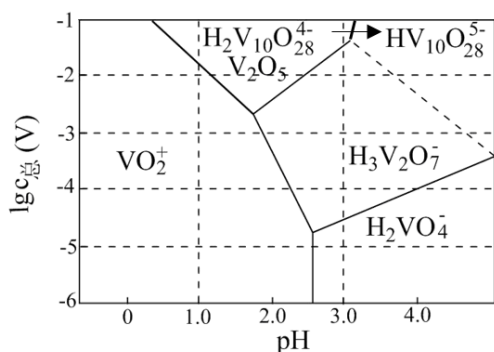


图 1

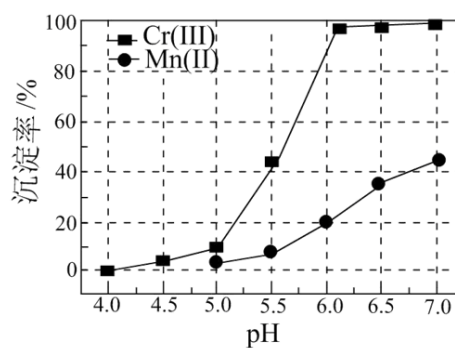


图 2

(4) 某温度下, Cr(III) 、 Mn(II) 的沉淀率与 pH 关系如图 2。“沉铬”过程最佳 pH 为_____; 在该条件下滤液 B 中 $c(\text{Cr}^{3+}) = \text{_____} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 【 K_w 近似为 1×10^{-14} , Cr(OH)_3 的 K_{sp} 近似为 1×10^{-30} 】。

(5) “转化”过程中生成 MnO_2 的离子方程式为_____。

(6) “提纯”过程中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的作用为_____。

【答案】(1) ①. 4 ②. VIB

(2) $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{煮沸}} \text{Fe(OH)}_3(\text{胶体}) + 3\text{HCl}$

(3) $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$

(4) ①. 6.0 ②. 1×10^{-6}

(5) $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(6) 防止 pH 较大时, 二价锰[Mn(II)]被空气中氧气氧化, 转化为 MnO_2 附在 Cr(OH)_3 的表面, 使产物不纯

【解析】

【分析】分析本工艺流程图可知, “沉钒”步骤中使用氢氧化铁胶体吸附含有钒的杂质, 滤液中主要含有 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} , 加热 NaOH “沉铬”后, Cr^{3+} 转化为固体 A 为 Cr(OH)_3 沉淀, 滤液 B 中主要含有 MnSO_4 , 加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 主要时防止 pH 较大时, 二价锰[Mn(II)]被空气中氧气氧化, Cr(OH)_3 煅烧后生成 Cr_2O_3 , “转化”步骤中的反应离子方程式为: $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 据此分析解题。

【小问 1 详解】Cr 是 24 号元素, 价层电子对排布式为: $3d^5 4s^1$, 根据最高能层数等于周期序数, 价电子数等于族序数, 故 Cr 元素位于元素周期表第 4 周期 VIB 族, 故答案为: 4; VIB;

【小问 2 详解】用 FeCl_3 溶液制备 Fe(OH)_3 胶体的化学方程式为 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{煮沸}} \text{Fe(OH)}_3(\text{胶体}) + 3\text{HCl}$, 故答案为: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{煮沸}} \text{Fe(OH)}_3(\text{胶体}) + 3\text{HCl}$;

【小问 3 详解】常温下, 各种形态五价钒粒子总浓度的对数 [$\lg c_{\text{总}}(\text{V})$] 与 pH 关系如图 1。已知钒铬锰矿渣硫酸浸液中 $c_{\text{总}}(\text{V}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg c_{\text{总}}(\text{V}) = -2$, 从图中可知, “沉钒”过程控制 $\text{pH} = 3.0$, $\lg c_{\text{总}}(\text{V}) = -2$ 时, 与胶体共沉降的五价钒粒子的存在形态为 $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$, 故答案为: $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$;

【小问 4 详解】某温度下, Cr(III) 、 Mn(II) 的沉淀率与 pH 关系如图 2, 由图中信息可知“沉铬”过程最佳 pH 为 6.0; 则此时溶液中 OH^- 的浓度为: $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol/L}$, 在该条件下滤液 B 中 $c(\text{Cr}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Cr(OH)}_3)}{c^3(\text{OH}^-)} =$

$\frac{1 \times 10^{-30}}{(10^{-8})^3} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故答案为: 6.0; 1×10^{-6} ;

【小问 5 详解】由分析可知, “转化”过程中生成 MnO_2 的离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 故答案为: $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

【小问 6 详解】由分析可知, “提纯”过程中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的作用为防止 pH 较大时, 二价锰[Mn(II)]被空气中氧气氧化, 转化为 MnO_2 附在 Cr(OH)_3 的表面, 使产物不纯, 故答案为: 防止 pH 较大时, 二价锰[Mn(II)]被空气中氧气氧化, 转化为 MnO_2 附在 Cr(OH)_3 的表面, 使产物不纯。



一、原料的预处理

1. 原料预处理的目的

(1)原料经过预处理主要是除去不必要的杂质，净化所需要的原料。

(2)原料中的目标物质转化为易于化学处理的物质。

2. 原料的预处理的方法与作用

方法	作用
粉碎或研磨	减小固体的颗粒度，增大固体与液体、气体间的接触面积，增大反应速率
灼烧、焙烧、煅烧	除去可燃性杂质；使原料初步转化为下一步可溶解的物质(氧化物等)
水浸	与水接触反应或溶解，分离可溶物与难溶物
酸浸	与酸反应或溶解，使可溶性金属离子进入溶液，不溶物通过过滤除去
碱浸	除去油污；溶解铝(氧化铝)、二氧化硅；调节 pH 促进水解(金属离子的沉淀)

二、反应条件的控制

通过控制一定的反应条件，达到提高物质转化率或除去杂质的目的。反应条件最常见的是溶液的酸碱性(pH)、反应的温度。

1. 控制溶液的酸碱性(pH)

(1)增强物质的氧化性、还原性，调节离子的水解程度。

(2)通过控制溶液的 pH 可以除去某些金属离子。

①若要除去溶液中含有的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，可调节溶液的 pH 使之转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。[若有 Fe^{2+} ，通常需先用氧化剂(H_2O_2 等)把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}]

②调节 pH 所利用的物质一般应满足能与 H^+ 反应，使溶液 pH 增大和不引入新杂质两点需求。例如:若要除去 Cu^{2+} 溶液中混有的 Fe^{3+} ，可加入 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuCO_3 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等物质来调节溶液的 pH。

2. 控制反应的温度

(1)调节化学反应速率。

(2)调节平衡移动方向。

(3)控制固体的溶解与结晶，如趁热过滤能防止某物质降温时析出。

(4)促进溶液中气体的逸出或实现蒸馏。

(5)防止或实现某物质水解或分解。

(6)防止副反应的发生。

3. 调节反应物的浓度

(1)通过控制反应物的浓度，控制反应的类型，有利于目标反应的进行。

(2)根据需要进行选择适宜浓度，控制一定的反应速率，使平衡向利于目标产物生成的方向进行。

(3)反应物过量，能保证反应的完全发生或提高其他物质的转化率，但对后续操作带来除杂问题。

三、陌生方程式的书写

从近五年高考试题考查点的统计可以得出结论：陌生化学方程式、离子方程式的书写每年必考，往往还要进行多个方程式的书写。主要分为氧化还原反应、非氧化还原反应、电极反应三大类型。

1. 氧化还原反应方程式、离子方程式的书写

(1)掌握常见氧化剂、还原剂发生氧化还原反应的产物。

常见氧化剂	反应产物	常见还原剂	反应产物
Na_2O_2	NaOH	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Fe^{3+}	Fe^{2+}	SO_2 、 H_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 NaHSO_3	SO_4^{2-}
NO_2	NO	H_2S 、 Na_2S 、 NaHS	S 、 SO_2 、 SO_4^{2-}
$\text{HNO}_3(\text{浓})$	NO_2	NaI 、 HI	I_2 、 IO_3^-
$\text{HNO}_3(\text{稀})$	NO	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CO_3^{2-}
H_2O_2	H_2O	H_2O_2	O_2
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})$	SO_2		
Cl_2 、 HClO 、 NaClO 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$	Cl^-		
$\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$	Mn^{2+}		

(2)通过练习掌握书写信息型氧化还原反应方程式的步骤

①确定发生氧化还原反应的物质或离子;

②依据掌握的氧化还原反应规律合理地预测产物(这里要重视题目中的信息提示,或给出的生成物);

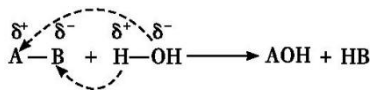
③根据氧化还原反应的守恒规律确定氧化剂、还原剂、还原产物、氧化产物的相应化学计量数;

④根据原子守恒和溶液的酸碱性,通过在反应方程式的两端添加 H^+ 、 OH^- 或 H_2O 的形式使方程式的两端的电荷守恒。

2. 非氧化还原反应方程式的书写

(1)广义的水解反应

广义的水解是指化合物中的正电性原子或原子团与 OH^- 结合,负电的原子或原子团与 H^+ 部分结合形成两种新的物质。



(2)酸(酸式盐)与碱可发生中和反应、强酸与弱酸盐反应生成强酸盐与弱酸。

(3)铵盐、弱酸酸式盐、难溶氢氧化物、难溶碳酸盐受热后的分解反应。

(4)多元弱酸盐与其多元弱酸反应生成其酸式盐。

3. 电极反应式的书写

(1)原电池的电极反应都是自发氧化还原反应的半反应,其书写思路为:

①负极反应先考虑还原剂失电子后的合理产物(碳元素酸性生成 CO_2 、碱性以 CO_3^{2-} 存在),然后考虑产物与电解质是否反应。

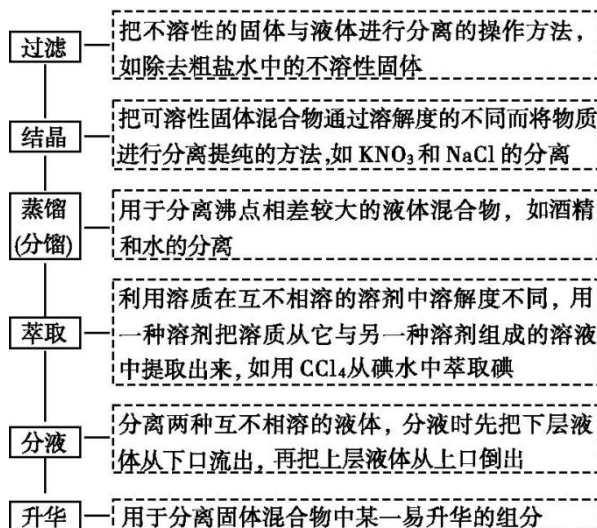
②正极反应则先考虑氧化剂得电子后的合理产物,然后考虑产物与电解质是否反应。

(2)电解池中的阳极有最强的氧化能力，阴极有最强的还原能力，所以可以发生平常不能发生的一些氧化还原反应。同时考虑得失电子产物与电解液可能发生的反应。

(3)由于离子在电极上的放电顺序除了与离子氧化还原性有关外还与离子浓度等有关，所以有些电极反应需要结合题目的信息完成。

四、产物的分离提纯

1. 常用分离操作



2. 结晶方法：

①晶体不带结晶水，如 NaCl 、 KNO_3 等：蒸发结晶

②晶体带结晶水，如胆矾等：将滤液蒸发浓缩、冷却结晶、过滤

③要得到溶解度受温度影响小的溶质，如除去 NaCl 中少量的 KNO_3 ：蒸发浓缩结晶、趁热过滤

④要得到溶解度受温度影响大的溶质，如除去 KNO_3 中少量的 NaCl ：蒸发浓缩、冷却结晶、过滤

⑤重结晶的方法分离的原理：随温度的改变，两种物质的溶解度变化量差别较大

3. 分离提纯中的答题规范

(1)关于结晶操作

从溶液中得到带结晶水的晶体的规范操作是蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥。

(2)关于沉淀、过滤

①沉淀剂过量的判断

把反应后的混合物静置一段时间，吸取少量上层清液，置于一洁净的试管中，再滴加少量的沉淀剂，若没有沉淀生成，则证明沉淀剂已过量。

②沉淀洗涤操作

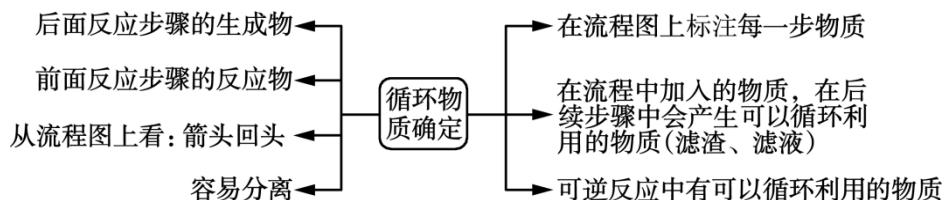
向过滤得到的沉淀上慢慢注入适量蒸馏水至刚好浸没沉淀，然后静置，让其自然流下，重复以上操作 2~3 次，直至洗涤干净。为了减少沉淀的溶解，可用冰水或有机溶剂洗涤。

③检验沉淀洗涤干净的答题规范

取少量最后一次洗涤液，置于一洁净的试管中，再滴加少量的检验试剂，若没有特征现象出现，则证明沉淀已洗涤干净。

五、物质的转化与跟踪

1. 循环物质的确定



2. 滤渣、滤液成分的确定

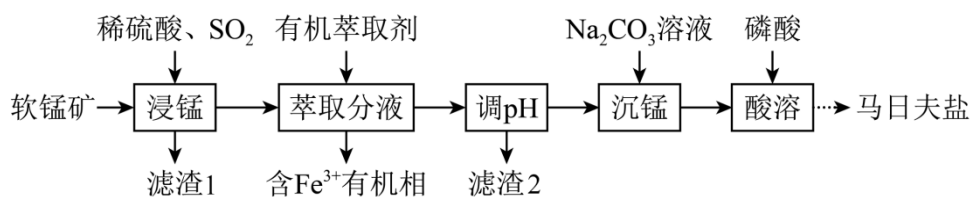
要考虑样品中原料和杂质的成分在每一步骤中与每一种试剂反应的情况：

(1) 反应过程中哪些物质(离子)消失了？

(2) 所加试剂是否过量或离子间发生化学反应，又产生了哪些新离子？要考虑这些离子间是否会发生反应。

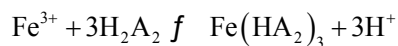
押题预测

1. (2024·辽宁沈阳·高三一模) 马日夫盐 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 是一种用于机械设备的防锈磷化剂，工业上利用软锰矿(主要成分为 MnO_2 ，含少量硅、铁、铝等氧化物)为主要原料，联合处理含 SO_2 的烟气并制备马日夫盐的一种工艺流程如下。请回答下列问题：



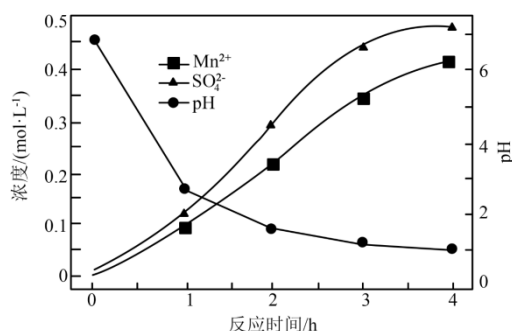
已知：① $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 不稳定，易被空气氧化

② 有机萃取剂是溶解了一种酸性磷酸酯(表示为 H_2A_2)的磺化煤油，萃取时发生的反应主要为

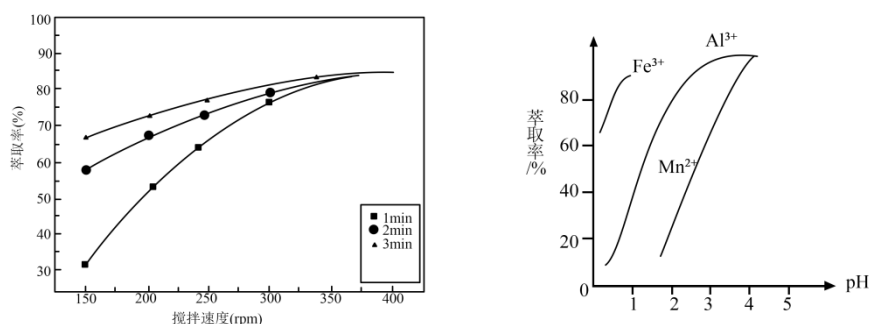


③ $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-33}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 1.0 \times 10^{-12.8}$

(1) 若含 SO_2 的烟气中混有空气，不同的浸出时间下，浸出液中 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 的浓度和 pH 测定结果如下图，在“浸锰”步骤中，主反应的化学方程式为_____，2h 后曲线产生明显差异的原因_____。(用化学方程式表示)。



(2)萃取可分为扩散萃取和动力学萃取两种类型。萃取率随搅拌速度的增加而进一步增加称为扩散萃取，浸出液受化学反应的控制称为动力学萃取。萃取时搅拌速度和溶液 pH 对金属离子萃取率的影响如图所示。萃取时，应采用的最佳实验条件为_____，pH 过大或过小都会降低 Fe^{3+} 萃取率，结合平衡移动原理解释其原因是_____。



(3)若浸出液中 Mn^{2+} 的浓度为 $1.0mol/L$ ，则“调 pH”的范围为_____ (当离子浓度小于 $1.0 \times 10^{-6}mol/L$ 时认为沉淀完全)。

(4)“沉锰”步骤中为减少副产物 $Mn(OH)_2$ 的生成，正确的操作是将_____溶液逐量加入_____溶液中，并不断搅拌。

(5)“酸溶”后的操作步骤包括_____、过滤、洗涤、干燥。

【答案】(1) $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ $2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$

(2)350–400rpm，pH=1 pH 小于 1 时，氢离子浓度过大，反应的平衡逆移，萃取率下降，pH 过大， Fe^{3+} 水解生成氢氧化铁

(3)5.0~7.6

(4)碳酸钠 硫酸锰

(5)蒸发浓缩、冷却结晶

【分析】该工艺流程原料为软锰矿(主要成分为 MnO_2 ，含少量硅、铁、铝等氧化物)，产品为马日夫盐 $[Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ ，流程主线中的主元素为锰，硅、铁、铝等元素在流程工艺中被依次除去，“浸锰”过程二氧化硅不溶，过滤除去，滤渣 1 为二氧化硅，Mn、Fe、Al 以离子形式进入“萃取分液”过程，加入有机萃取剂，除去铁离子，调节水层的 pH 除去铝离子，滤渣 2 为氢氧化铝，溶液中主要含有硫酸锰，加入碳酸钠溶液“沉锰”，过滤后再加入磷酸反应，一系列操作后得到 $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 。

【详解】(1) 在“浸锰”步骤中，主反应为 MnO_2 转化为 Mn^{2+} ，锰元素化合价发生降低，为还原反应，故 MnO_2 与具有还原性的 SO_2 反应，化学方程式为 $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$ ；2h 后浸出液中相同时间内 Mn^{2+} 的浓度增加量小于 SO_4^{2-} 的浓度增加量，且 pH 下降不明显，说明有副反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 发生，故产生明显差异的原因为 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ；

(2) 萃取时搅拌速度在 350–400rpm 时，萃取率最大，溶液 pH=1 时， Fe^{3+} 萃取率最大，且 Mn^{2+} 不会被萃取，故答案为：350–400rpm，pH=1；

pH 小于 1 时， Fe^{3+} 萃取率下降，从萃取时的反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{A}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{HA}_2)_3 + 3\text{H}^+$ 可知，氢离子浓度过大，反应的平衡逆移，导致 Fe^{3+} 萃取率下降，pH 过大，氢离子浓度减小 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 该水解平衡正移，生成氢氧化铁，且 Mn^{2+} 萃取率提高而造成损失，故答案为：pH 小于 1 时，氢离子浓度过大，反应的平衡逆移，萃取率下降，pH 过大， Fe^{3+} 水解生成氢氧化铁；

(3) “调 pH”的目的是使 Al^{3+} 完全沉淀除去， Mn^{2+} 不被沉淀出来， Al^{3+} 完全沉淀，则

$$Q_c \geq K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3], c(\text{OH}^-) \geq \sqrt[3]{\frac{K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c(\text{Al}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-33}}{1.0 \times 10^{-6}}} = 10^{-9} \text{ mol/L}, c(\text{H}^+) \leq \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ mol/L}, \text{pH}$$

≥ 5.0 ，故 Al^{3+} 完全沉淀，溶液 pH ≥ 5.0 ， Mn^{2+} 不被沉淀出来， $Q_c \leq K_{sp}[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ ，

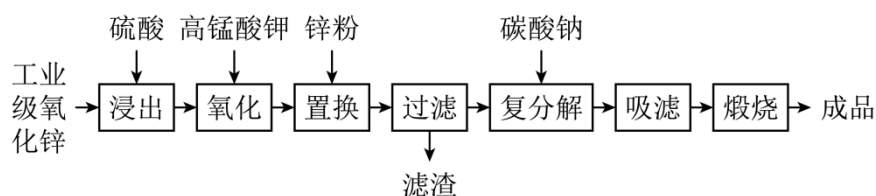
$$c(\text{OH}^-) \leq \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Mn}(\text{OH})_2]}{c(\text{Mn}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-12.8}}{1.0}} = 10^{-6.4} \text{ mol/L}, c(\text{H}^+) \geq \frac{10^{-14}}{10^{-6.4}} = 10^{-7.6} \text{ mol/L}, \text{pH} \leq 7.6, \text{Mn}^{2+} \text{ 不被}$$

沉淀出来，pH ≤ 7.6 ，故答案为：5.0~7.6；

(4) 碳酸钠溶液显碱性，与硫酸锰“反应时可能有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 生成，为减少副产物 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的生成，应使混合溶液的 pH < 7.6 ，则碳酸钠溶液不能过量，故正确的操作是将碳酸钠溶液逐量加入硫酸锰溶液中，并不断搅拌，答案为：碳酸钠；硫酸锰；

(5) “沉锰”反应后过滤、洗涤，得到的 MnCO_3 固体再加入适量磷酸反应，得 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶液，从溶液中得到结晶水化合物操作为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥，故答案为：蒸发浓缩、冷却结晶。

2. (2024·黑龙江哈尔滨·高三一模) 高纯活性氧化锌可用于光催化、光电极、彩色显影等领域。以工业级氧化锌(含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等)为原料，用硫酸浸出法生产高纯活性氧化锌的工艺流程如下：



已知 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ 。

回答下列问题：

(1) 浸出时，为了提高浸出效率可采取的措施有(写两种)：_____。

(2)氧化时, 加入 KMnO_4 溶液是为了将浸出液中的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 均转化为沉淀而除去, (溶液中 Mn 元素全部转化为 MnO_2), 请分别写出 KMnO_4 除去 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的离子方程式_____ , _____。

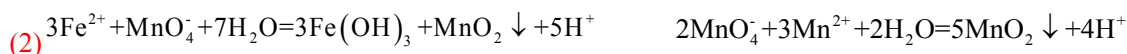
(3)加入锌粉的目的是_____。

(4)已知 H_2SO_4 浸出液中, $c(\text{Fe}^{2+}) = 5.04\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{Mn}^{2+}) = 1.65\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

①若要除尽 1m^3 上述浸出液中的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} , 需加入_____ gKMnO_4 。

②加入 KMnO_4 溶液反应一段时间后, 溶液中 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.56\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 若溶液 $\text{pH} = 3$, 则此时 Fe^{3+} _____(填“能”或“不能”)生成沉淀。

【答案】(1)搅拌、将氧化锌粉碎、升高温度、增加硫酸浓度等



(3)调节溶液 pH , 除去溶液中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等

(4)7.9 不能

【分析】工业级氧化锌加入硫酸酸浸, 浸出液加入高锰酸钾氧化亚铁离子为氢氧化铁沉淀、氧化锰离子为二氧化锰沉淀, 然后加入锌调节 pH , 除去溶液中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等, 过滤滤液加入碳酸钠将锌离子转化为碳酸锌沉淀, 吸滤、煅烧得到成品。

【解析】(1) 增大接触面积可以提高浸出效率, 如搅拌、将氧化锌粉碎等; 也可以适当升高温度、增加硫酸浓度等加快反应速率, 提高浸出效率;

(2) 高锰酸钾氧化亚铁离子反应中, Mn 元素化合价由+7价降低为 MnO_2 中+4价, 共降低3价, Fe 元素化合价由+2价升高为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中+3价, 共升高1价, 化合价升降最小公倍数为3, 则高锰酸根离子的系数为1, Fe^{2+} 的系数为3, 结合质量守恒配平反应为: $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + 5\text{H}^+$; 高锰酸钾氧化锰离子反应中高锰酸钾 Mn 元素化合价由+7价降低为 MnO_2 中+4价, 共降低3价, 锰离子中锰元素化合价由+2价升高为二氧化锰中+4价, 共升高2价, 化合价升降最小公倍数为6, 则高锰酸根离子的系数为2, Mn^{2+} 的系数为3, 结合质量守恒配平反应为: $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$;

(3) 加入锌粉的目的是和溶液中氢离子反应, 调节溶液 pH , 除去溶液中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等, 使其转化为沉淀;

(4) ①浸出液中 $c(\text{Fe}^{2+}) = 5.04\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 5.04\text{g}/\text{m}^3$ 、 $c(\text{Mn}^{2+}) = 1.65\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 1.65\text{g}/\text{m}^3$, 1m^3 上述浸出液中, Fe^{2+} 的物质的量为 $\frac{5.04\text{g}/\text{m}^3 \times 1\text{m}^3}{56\text{g}/\text{mol}} = 0.09\text{mol}$, Mn^{2+} 的物质的量为 $\frac{1.65\text{g}/\text{m}^3 \times 1\text{m}^3}{55\text{g}/\text{mol}} = 0.03\text{mol}$, $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + 5\text{H}^+$ 、 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$, 可知需要高锰酸钾的物质的量为 $0.09\text{mol} \times \frac{1}{3} + 0.03\text{mol} \times \frac{2}{3} = 0.05\text{mol}$, 需要高锰酸钾的质量为 $0.05\text{mol} \times 158\text{g}/\text{mol} = 7.9\text{g}$;

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/437123064101006153>