

# 十年真题 2015-2024

## 专题 87 工艺流程——非金属元素载体

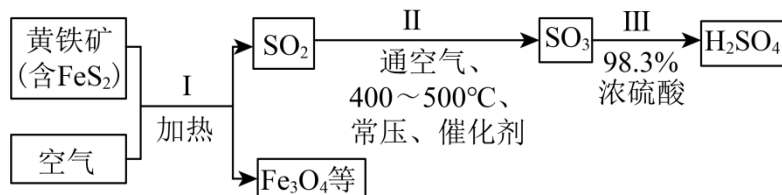
### 十年考情·探规律

考点	十年考情(2015-2024)	命题趋势
考点 1 简单工艺流程分析	2024·北京卷、2024·湖南卷、2023·湖北省选择性考试	化学工艺流程题近几年是高考的热点,所占的分值也相当重,但由于此类试题陌生度高对学生的能力要求也大,加上有的试题文字量大,学生在没做之前往往就会产生畏惧感,所以这类题的得分不是很理想。以非金属元素为主流程题只有两个目的:一是从混合物中分离、提纯某一物质;另一目的就是利用某些物质制备另一物质。
考点 2 综合工艺流程分析	2024·安徽卷、2024·浙江 6 月卷、2024·江苏卷、2023·浙江省 6 月选考、2021·全国甲、2020·新课标 I、2019·新课标 I、2019·江苏卷、(2018·新课标 I、2018·新课标 III、2018·北京卷、2018·江苏卷、2017·北京卷、2016·全国 I 卷、2016·全国 II 卷、2016·四川卷	

### 分考点·精准练

#### 考点 1 简单工艺流程分析

1. (2024·北京卷, 7, 3 分)硫酸是重要化工原料, 工业生产制取硫酸的原理示意图如下。



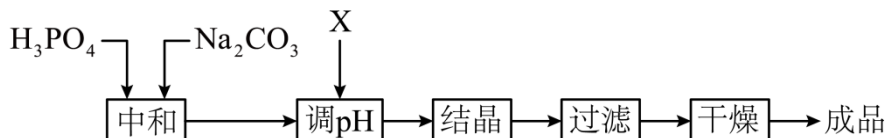
下列说法不正确的是( )

- A. I 的化学方程式:  $3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$
- B. II 中的反应条件都是为了提高  $\text{SO}_2$  平衡转化率
- C. 将黄铁和换成硫黄可以减少废渣的产生
- D. 生产过程中产生的尾气可用碱液吸收

**【答案】B**

**【解析】**黄铁矿和空气中的  $O_2$  在加热条件下发生反应，生成  $SO_2$  和  $Fe_3O_4$ ， $SO_2$  和空气中的  $O_2$  在  $400\sim 500^\circ C$ 、常压、催化剂的作用下发生反应得到  $SO_3$ ，用 98.3% 的浓硫酸吸收  $SO_3$ ，得到  $H_2SO_4$ 。A 项，反应 I 是黄铁矿和空气中的  $O_2$  在加热条件下发生反应，生成  $SO_2$  和  $Fe_3O_4$ ，化学方程式  $3FeS_2+8O_2\triangle Fe_3O_4+6SO_2$ ，故 A 正确；B 项，反应 II 条件要兼顾平衡转化率和反应速率，还要考虑生产成本，如 II 中“常压、催化剂”不是为了提高  $SO_2$  平衡转化率，故 B 错误；C 项，将黄铁矿换成硫黄，则不再产生  $Fe_3O_4$ ，即可以减少废渣产生，故 C 正确；D 项，硫酸工业产生的尾气为  $SO_2$ 、 $SO_3$ ，可以用碱液吸收，故 D 正确；故选 B。

2. (2024·湖南卷，11，3 分)中和法生产  $Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$  的工艺流程如下：



已知：①  $H_3PO_4$  的电离常数： $K_{a1}=6.9\times 10^{-3}$ ， $K_{a2}=6.2\times 10^{-8}$ ， $K_{a3}=4.8\times 10^{-13}$

②  $Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$  易风化。

下列说法错误的是( )

- A. “中和”工序若在铁质容器中进行，应先加入  $Na_2CO_3$  溶液
- B. “调 pH”工序中 X 为 NaOH 或  $H_3PO_4$
- C. “结晶”工序中溶液显酸性
- D. “干燥”工序需在低温下进行

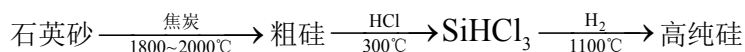
**【答案】C**

**【解析】** $H_3PO_4$  和  $Na_2CO_3$  先发生反应，通过加入 X 调节 pH，使产物完全转化为  $Na_2HPO_4$ ，通过结晶、过滤、干燥，最终得到  $Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$  成品。A 项，铁是较活泼金属，可与  $H_3PO_4$  反应生成氢气，故“中和”工序若在铁质容器中进行，应先加入  $Na_2CO_3$  溶液，A 项正确；B 项，若“中和”工序加入  $Na_2CO_3$  过量，则需要加入酸性物质来调节 pH，为了不引入新杂质，可加入  $H_3PO_4$ ；若“中和”工序加入  $H_3PO_4$  过量，则需要加入碱性物质来调节 pH，为了不引入新杂质，可加入 NaOH，所以“调 pH”工序中 X 为 NaOH 或  $H_3PO_4$ ，B 项正确；C 项，“结晶”工序中的溶液为饱和  $Na_2HPO_4$  溶液，由已知可知  $H_3PO_4$  的  $K_{a2}=6.2\times 10^{-8}$ ，

$K_{a3}=4.8\times 10^{-13}$ ，则  $HPO_4^{2-}$  的水解常数  $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0\times 10^{-14}}{6.2\times 10^{-8}} \approx 1.6\times 10^{-7}$ ，由于  $K_h > K_{a3}$ ，则  $Na_2HPO_4$  的水

解程度大于电离程度，溶液显碱性，C 项错误；D 项，由于  $Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$  易风化失去结晶水，故“干燥”工序需要在低温下进行，D 项正确；故选 C。

3. (2023·湖北省选择性考试，3)工业制备高纯硅的主要过程如下：



下列说法错误的是( )

- A. 制备粗硅的反应方程式为  $SiO_2+2C \xrightarrow{\text{高温}} Si+2CO\uparrow$
- B.  $1\text{molSi}$  含 Si-Si 键的数目约为  $4\times 16.02\times 10^{23}$

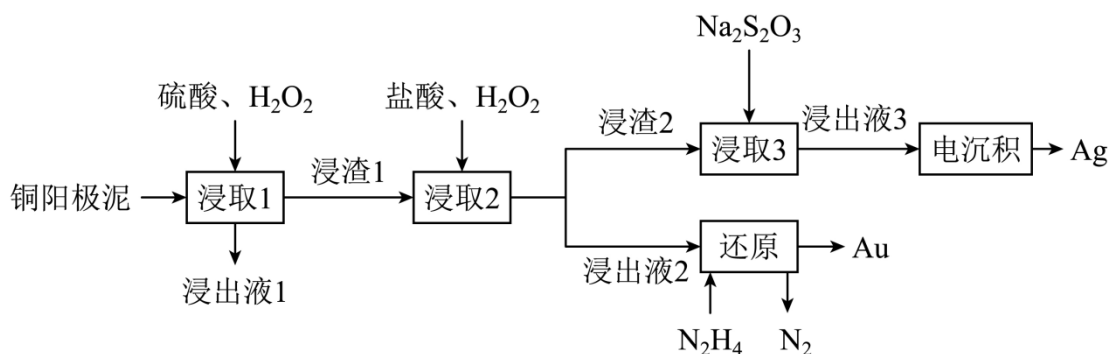
- C. 原料气 HCl 和 H<sub>2</sub> 应充分去除水和氧气  
 D. 生成 SiHCl<sub>3</sub> 的反应为熵减过程

【答案】B

【解析】A 项, SiO<sub>2</sub> 和 C 在高温下发生反应生成 Si 和 CO, 因此, 制备粗硅的反应方程式为  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Si} + 2\text{CO}\uparrow$ , A 正确; B 项, 在晶体硅中, 每个 Si 与其周围的 4 个 Si 形成共价键并形成立体空间网状结构, 因此, 平均每个 Si 形成 2 个共价键, 1 mol Si 含 Si-Si 键的数目约为  $2 \times 16.02 \times 10^{-23}$ , B 错误; C 项, HCl 易与水形成盐酸, 在一定的条件下氧气可以将 HCl 氧化; H<sub>2</sub> 在高温下遇到氧气能发生反应生成水, 且其易燃易爆, 其与 SiHCl<sub>3</sub> 在高温下反应生成硅和 HCl, 因此, 原料气 HCl 和 H<sub>2</sub> 应充分去除水和氧气, C 正确; D 项,  $\text{Si} + 3\text{HCl} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ , 该反应是气体分子数减少的反应, 因此, 生成 SiHCl<sub>3</sub> 的反应为熵减过程, D 正确; 故选 B。

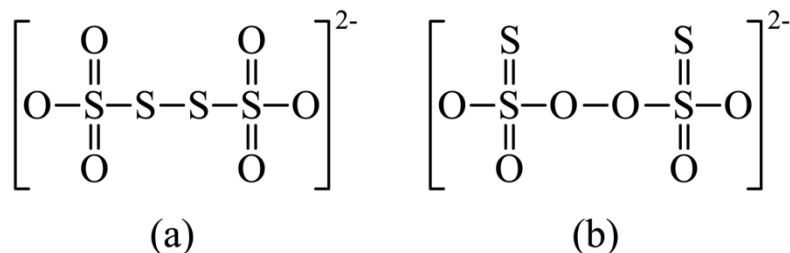
### 考点 2 综合工艺流程分析

1. (2024·安徽卷, 15, 14 分) 精炼铜产生的铜阳极泥富含 Cu、Ag、Au 等多种元素。研究人员设计了一种从铜阳极泥中分离提收金和银的流程, 如下图所示。



回答下列问题:

- (1) Cu 位于元素周期表第\_\_\_\_\_周期第\_\_\_\_\_族。
- (2) “浸出液 1”中含有的金属离子主要是\_\_\_\_\_。
- (3) “浸取 2”步骤中, 单质金转化为 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 的化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (4) “浸取 3”步骤中, “浸渣 2”中的\_\_\_\_\_ (填化学式) 转化为 [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>。
- (5) “电沉积”步骤中阴极的电极反应式为\_\_\_\_\_。“电沉积”步骤完成后, 阴极区溶液中可循环利用的物质为\_\_\_\_\_ (填化学式)。
- (6) “还原”步骤中, 被氧化的 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 与产物 Au 的物质的量之比为\_\_\_\_\_。
- (7) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可被 I<sub>2</sub> 氧化为 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>。从物质结构的角度分析 S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> 的结构为(a)而不是(b)的原因: \_\_\_\_\_。



【答案】(1) 四 I B (2) Cu<sup>2+</sup>

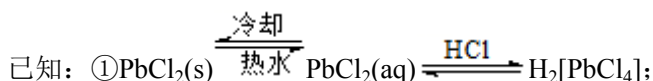
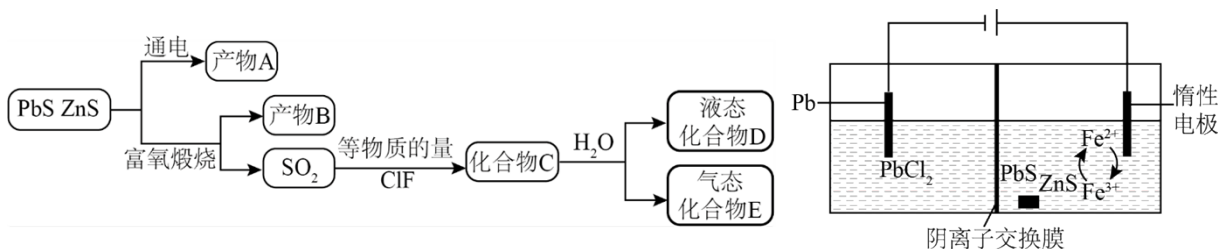


(6) 3: 4

(7)(a)结构中电子云分布较均衡，结构较为稳定，(b)结构中正负电荷中心不重合，极性较大，较不稳定，且存在过氧根，过氧根的氧化性大于 I<sub>2</sub>，故 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能被 I<sub>2</sub> 氧化成(b)结构

【解析】精炼铜产生的铜阳极泥富含 Cu、Ag、Au 等元素，铜阳极泥加入硫酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浸取，Cu 被转化为 Cu<sup>2+</sup> 进入浸取液 1 中，Ag、Au 不反应，浸渣 1 中含有 Ag 和 Au；浸渣 1 中加入盐酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浸取，Au 转化为 HAuCl<sub>4</sub> 进入浸取液 2，Ag 转化为 AgCl，浸渣 2 中含有 AgCl；浸取液 2 中加入 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 将 HAuCl<sub>4</sub> 还原为 Au，同时 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 被氧化为 N<sub>2</sub>；浸渣 2 中加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，将 AgCl 转化为 [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>，得到浸出液 3，利用电沉积法将 [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> 还原为 Ag。(1)Cu 的原子序数为 29，位于第四周期第 I B 族；(2)由分析可知，铜阳极泥加入硫酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浸取，Cu 被转化为 Cu<sup>2+</sup> 进入浸取液 1 中，故浸取液 1 中含有的金属离子主要是 Cu<sup>2+</sup>；(3)浸取 2 步骤中，Au 与盐酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应氧化还原反应，生成 HAuCl<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O，根据得失电子守恒及质量守恒，可得反应得化学方程式为：Au+8HCl+3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=2HAuCl<sub>4</sub>+6H<sub>2</sub>O；(4)根据分析可知，浸渣 2 中含有 AgCl，与 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应转化为 [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>；(5)电沉积步骤中，阴极发生还原反应，[Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> 得电子被还原为 Ag，电极反应式为：[Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>+e=Ag↓+2S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>；阴极反应生成 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>，同时阴极区溶液中含有 Na<sup>+</sup>，故电沉积步骤完成后，阴极区溶液中可循环利用得物质为 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；(6)还原步骤中，HAuCl<sub>4</sub> 被还原为 Au，Au 化合价由 +3 价变为 0 价，一个 HAuCl<sub>4</sub> 转移 3 个电子，N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 被氧化为 N<sub>2</sub>，N 的化合价由 -2 价变为 0 价，一个 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 转移 4 个电子，根据得失电子守恒，被氧化的 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 与产物 Au 的物质的量之比为 3: 4；(7)(a)结构中电子云分布较均衡，结构较为稳定，(b)结构中正负电荷中心不重合，极性较大，较不稳定，且存在过氧根，过氧根的氧化性大于 I<sub>2</sub>，故 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能被 I<sub>2</sub> 氧化成(b)结构。

2. (2024·浙江 6 月卷，18，10 分) 矿物资源的综合利用有多种方法，如铅锌矿(主要成分为 PbS、ZnS) 的利用有火法和电解法等。



②电解前后 ZnS 总量不变；③ AgF 易溶于水。

请回答：

(1)根据富氧煅烧(在空气流中煅烧)和通电电解(如图)的结果, PbS 中硫元素体现的性质是\_\_\_\_\_ (选填氧化性”、“还原性”、“酸性”、“热稳定性”之一)。产物 B 中有少量 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 该物质可溶于浓盐酸, Pb 元素转化为[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, 写出该反应的化学方程式\_\_\_\_\_；从该反应液中提取 PbCl<sub>2</sub> 的步骤如下: 加热条件下, 加入\_(填一种反应试剂), 充分反应, 趁热过滤, 冷却结晶, 得到产品。

(2)下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

- A. 电解池中发生的总反应是 PbS = Pb+S (条件省略)  
 B. 产物 B 主要是铅氧化物与锌氧化物  
 C. 1mol 化合物 C 在水溶液中最多可中和 2molNaOH  
 D. ClF 的氧化性弱于 Cl<sub>2</sub>

(3)D 的结构为  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{X}$  (X=F 或 Cl), 设计实验先除去样品 D 中的硫元素, 再用除去硫元素后的溶液

探究 X 为何种元素。

①实验方案: 取 D 的溶液, 加入足量 NaOH 溶液, 加热充分反应, 然后\_\_\_\_\_;

②写出 D(用 HSO<sub>3</sub>X 表示)的溶液与足量 NaOH 溶液反应的离子方程式\_\_\_\_\_。

**【答案】** (1) 还原性  $\text{Pb}_3\text{O}_4+14\text{HCl}(\text{浓})=3\text{H}_2[\text{PbCl}_4]+4\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}_2\uparrow$

PbO 或 Pb(OH)<sub>2</sub> 或 PbCO<sub>3</sub>

(2)AB

(3) 加入足量 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液充分反应, 静置后取上层清液, 再加入硝酸酸化的 AgNO<sub>3</sub> 溶液, 若产生白色沉淀, 则有 Cl<sup>-</sup>, 反之则有 F<sup>-</sup>  $\text{HSO}_3\text{X}+3\text{OH}^-=\text{SO}_4^{2-}+\text{X}^-+2\text{H}_2\text{O}$

**【解析】** 铅锌矿(主要成分为 PbS、ZnS)富氧煅烧得到 SO<sub>2</sub> 和 Pb、Zn 元素的氧化物, SO<sub>2</sub> 与等物质的量的 ClF

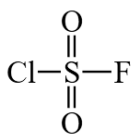
反应得到化合物 C, 结构简式为  $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{F}$ , 化合物 C(  $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{F}$  )水解生成液态化合物 D(  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{X}$ , X=F 或 Cl) 和气态化合物 E(HCl 或 HF)。

(1)根据富氧煅烧和通电电解的结果, PbS 中硫元素化合价升高, 体现的性质是还原性。产物 B 中有少量 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 该物质可溶于浓盐酸, Pb 元素转化为[PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, 该反应的化学方程式:

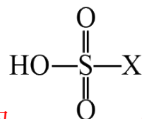
$\text{Pb}_3\text{O}_4+14\text{HCl}(\text{浓})=3\text{H}_2[\text{PbCl}_4]+4\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}_2\uparrow$ ; 根据  $\text{PbCl}_2(\text{s}) \xrightleftharpoons[\text{热水}]{\text{冷却}} \text{PbCl}_2(\text{aq}) \xrightleftharpoons{\text{HCl}} \text{H}_2[\text{PbCl}_4]$  可得反应:

$\text{PbCl}_2(\text{aq})+2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ , 要从该反应液中提取 PbCl<sub>2</sub>, 则所加试剂应能消耗 H<sup>+</sup>使平衡逆向移动, 且不引入杂质, 则步骤为: 加热条件下, 加入 PbO 或 Pb(OH)<sub>2</sub> 或 PbCO<sub>3</sub>, 充分反应, 趁热过滤, 冷却结晶; (2)A 项, 根据图示和已知②可知, 电解池中阳极上 Fe<sup>2+</sup>生成 Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>氧化 PbS 生成 S、Pb<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>, 阴极上 PbCl<sub>2</sub> 生成 Pb, 发生的总反应是: PbS=Pb+S (条件省略), A 正确; B 项, 铅锌矿(主要成分为 PbS、ZnS)

富氧煅烧得到  $\text{SO}_2$  和  $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$  元素的氧化物，则产物 B 主要是铅氧化物与锌氧化物，B 正确；C 项，化合物



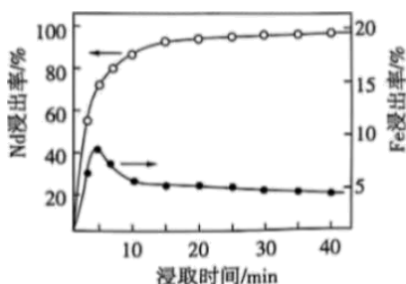
C 是  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ，卤素原子被  $-\text{OH}$  取代后生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ ，则  $1\text{mol}$  化合物 C 在水溶液中最多可中和  $4\text{molNaOH}$ ，C 错误；D 项， $\text{ClF}$  的氧化性由  $+1$  价的  $\text{Cl}$  表现， $\text{Cl}_2$  的氧化性由  $0$  价的  $\text{Cl}$  表现，则  $\text{ClF}$  的氧



化性强于  $\text{Cl}_2$ ，D 错误；故选 AB。(3)①D 的结构为  $\text{HSO}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}$  或  $\text{Cl}$ )，加入足量  $\text{NaOH}$  溶液，加热充分反应，生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaX}$ ，则实验方案为：取 D 的溶液，加入足量  $\text{NaOH}$  溶液，加热充分反应，然后加入足量  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液充分反应，静置后取上层清液，再加入硝酸酸化的  $\text{AgNO}_3$  溶液，若产生白色沉淀，则有  $\text{Cl}^-$ ，反之则有  $\text{F}^-$ ；②D(用  $\text{HSO}_3\text{X}$  表示)的溶液与足量  $\text{NaOH}$  溶液反应生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaX}$ ，发生反应的离子方程式是： $\text{HSO}_3\text{X}+3\text{OH}^-=\text{SO}_4^{2-}+\text{X}^-+2\text{H}_2\text{O}$ 。

3. (2024·江苏卷，14，15 分)回收磁性合金钕铁硼( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ )可制备半导体材料铁酸铋和光学材料氧化钕。

(1)钕铁硼在空气中焙烧转化为  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等(忽略硼的化合物)，用  $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸酸浸后过滤得到  $\text{NdCl}_3$  溶液和含铁滤渣。Nd、Fe 浸出率( $\frac{\text{浸出液中某元素的物质的量}}{\text{某元素的总物质的量}}\times 100\%$ )随浸取时间变化如图所示。

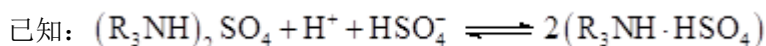
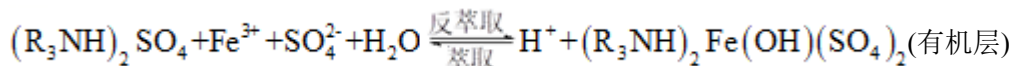


①含铁滤渣的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

②浸出初期 Fe 浸出率先上升后下降的原因是\_\_\_\_\_。

(2)含铁滤渣用硫酸溶解，经萃取、反萃取提纯后，用于制备铁酸铋。

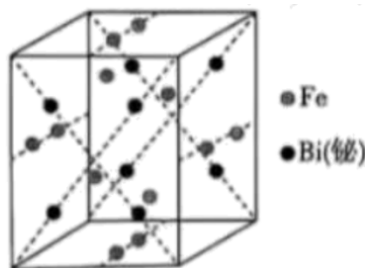
①用含有机胺( $\text{R}_3\text{N}$ )的有机溶剂作为萃取剂提纯一定浓度的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液，原理为：



其他条件不变，水层初始 pH 在  $0.2\sim 0.8$  范围内，随水层 pH 增大，有机层中 Fe 元素含量迅速增多的原因是\_\_\_\_\_。

②反萃取后， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  经转化可得到铁酸铋。铁酸铋晶胞如图所示(图中有 4 个 Fe 原子位于晶胞体对角线上，O 原子未画出)，其中原子数目比  $\text{N}(\text{Fe}) : \text{N}(\text{Bi}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

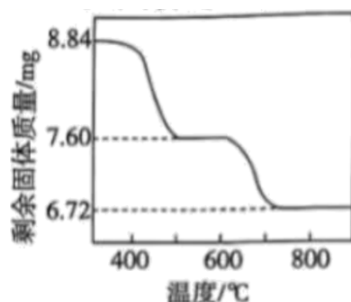




(3)净化后的  $\text{NdCl}_3$  溶液通过沉钕、焙烧得到  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 。

①向  $\text{NdCl}_3$  溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液， $\text{Nd}^{3+}$  可转化为  $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$  沉淀。该反应的离子方程式为 \_\_\_\_\_。

②将 8.84 mg  $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$  (摩尔质量为  $221 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 在氮气氛围中焙烧，剩余固体质量随温度变化曲线如图所示。550~600°C 时，所得固体产物可表示为  $\text{Nd}_a\text{O}_b(\text{CO}_3)_c$ ，通过以上实验数据确定该产物中  $n(\text{Nd}^{3+}) : n(\text{CO}_3^{2-})$  的比值 \_\_\_\_\_ (写出计算过程)。

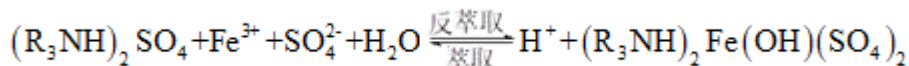


【答案】(1)① $\text{Fe}(\text{OH})_3$       ②浸出初期， $c(\text{H}^+)$  较大，铁的浸出率较大，约 5min 后，溶液酸性减弱， $\text{Fe}^{3+}$  水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  进入滤渣

(2) ① 随水层 pH 增大， $\text{H}^+$  的浓度减小， $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} \text{H}^+ + (\text{R}_3\text{NH})_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$  的化学平衡向正反应方向移动， $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2(\text{R}_3\text{NH}\cdot\text{HSO}_4)$  的化学平衡逆向移动，该平衡逆向移动引起  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$  浓度的增大，进一步促进萃取平衡向萃取方向移动，导致  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$  的浓度增大，因此，有机层中 Fe 元素含量迅速增多      ②2: 1

(3)① $2\text{Nd}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$       ②2: 1

【解析】(1)①钕铁硼在空气中焙烧后得到的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均可溶于盐酸，得到含有  $\text{NdCl}_3$  和  $\text{FeCl}_3$  的溶液。由图中信息可知，Nd 的浸出率逐渐增大，而 Fe 的浸出率先增大后逐渐减小，说明随着 Nd 的浸出率增大，稀盐酸中的  $\text{H}^+$  的浓度逐渐减小，pH 逐渐增大导致  $\text{Fe}^{3+}$  水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀，因此，含铁滤渣的主要成分为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。②由①中分析可知，浸出初期 Fe 浸出率先上升后下降的原因是：浸出初期， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  溶解，Fe 的浸出率增大，约 5min 随着 Nd 的浸出率增大，稀盐酸中的  $\text{H}^+$  的浓度逐渐减小，pH 逐渐增大导致  $\text{Fe}^{3+}$  水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  进入滤渣，Fe 的浸出率又减小。(2)①减小生成物浓度，化学平衡向正反应方向移动，因此，其他条件不变，水层初始 pH 在 0.2~0.8 范围内，随水层 pH 增大， $\text{H}^+$  的浓度减小，



的化学平衡向正反应方向移动，又  $H^+$  的浓度减小使平衡  $(R_3NH)_2SO_4 + H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons 2(R_3NH \cdot HSO_4)$  逆向移动，引起  $(R_3NH)_2SO_4$  浓度的增大，进一步促进平衡  $(R_3NH)_2SO_4 + Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} H^+ + (R_3NH)_2Fe(OH)(SO_4)_2$  向萃取方向移动，导致  $(R_3NH)_2Fe(OH)(SO_4)_2$  的浓度增大，因此，有机层中 Fe 元素含量迅速增多。

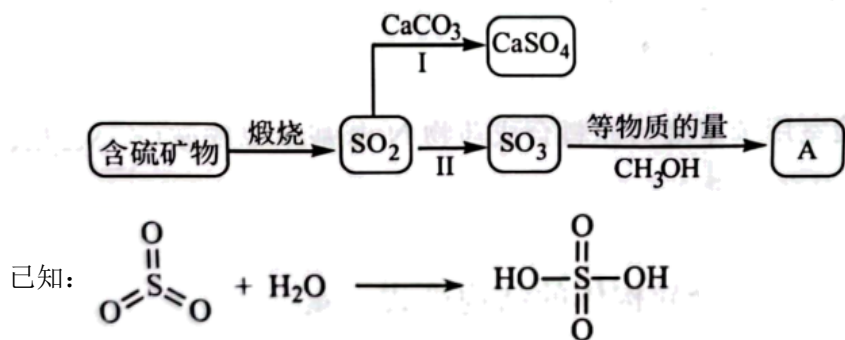
②由铁酸铋晶胞结构示意图可知，晶胞中体内有 4 个 Fe 原子，面上有 8 个 Fe 原子，根据均摊法可知，Fe 原子的数目为  $4 \times 1 + 8 \times \frac{1}{2} = 8$ ；Bi 原子全部在晶胞的面上，共有  $8 \times \frac{1}{2} = 4$ ，因此，其中原子数目比  $N(Fe) : N(Bi) = 2 : 1$ 。

(3)①向  $NdCl_3$  溶液中加入  $(NH_4)_2CO_3$  溶液， $Nd^{3+}$  和  $CO_3^{2-}$  相互促进对方水解生成  $Nd(OH)CO_3$  沉淀和  $CO_2$ ，该反应的离子方程式为  $2Nd^{3+} + 3CO_3^{2-} + H_2O = 2Nd(OH)CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$ 。

②  $8.84 \text{ mg } Nd(OH)CO_3$  的物质的量为  $\frac{8.84 \times 10^{-3} \text{ g}}{221 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ，

其在氮气氛围中焙烧后，金属元素的质量和化合价均保持不变，因此， $n(Nd^{3+}) = 4 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ； $550 \sim 600^\circ\text{C}$  时剩余固体的质量为  $7.60 \text{ mg}$ ，固体减少的质量为  $1.24 \text{ mg}$ ，由于碱式盐在受热分解时易变为正盐，氢氧化物分解得到氧化物和  $H_2O$ ，碳酸盐分解得到氧化物和  $CO_2$ ，因此，可以推测固体变为  $Nd_4O_6(CO_3)_c$  时失去的质量是生成  $H_2O$  和  $CO_2$  的质量；根据 H 元素守恒可知，固体分解时生成  $H_2O$  的质量为  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 18 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.36 \text{ mg}$ ，则生成  $CO_2$  的质量为  $1.24 \text{ mg} - 0.36 \text{ mg} = 0.88 \text{ mg}$ ，则生成  $CO_2$  的物质的量为  $\frac{0.88 \text{ mg}}{44 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ，由 C 元素守恒可知，分解后剩余的  $CO_3^{2-}$  的物质的量为  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} - 2 \times 10^{-5} \text{ mol} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ，因此可以确定该产物中  $n(Nd^{3+}) : n(CO_3^{2-})$  的比值为  $\frac{4 \times 10^{-5} \text{ mol}}{2 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 2:1$ 。

4. (2023·浙江省 6 月选考, 18)工业上煅烧含硫矿物产生的  $SO_2$  可以按如下流程脱除或利用。



请回答：

(1)富氧煅烧燃煤产生的低浓度的  $SO_2$  可以在炉内添加  $CaCO_3$  通过途径 I 脱除，写出反应方程式

\_\_\_\_\_。

(2)煅烧含硫量高的矿物得到高浓度的  $SO_2$ ，通过途径 II 最终转化为化合物 A。



①下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

- A. 燃煤中的有机硫主要呈正价      B. 化合物 A 具有酸性

C. 化合物 A 是一种无机酸酯      D. 工业上途径 II 产生的  $\text{SO}_3$  也可用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  吸收

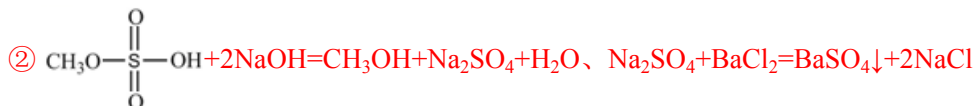
②一定压强下，化合物 A 的沸点低于硫酸的原因是\_\_\_\_\_。

(3)设计实验验证化合物 A 中含有 S 元素\_\_\_\_\_；写出实验过程中涉及的反应方程式\_\_\_\_\_。

【答案】(1) $2\text{SO}_2+\text{O}_2+2\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CaSO}_4+2\text{CO}_2$

(2)① BCD      ②硫酸分子能形成更多的分子间氢键

(3)①取化合物 A 加入足量氢氧化钠，反应完全后加入盐酸酸化，无明显现象，再加入氯化钡生成白色沉淀，说明 A 中含有 S 元素



【解析】含硫矿物燃烧生成二氧化硫，二氧化硫和氧气、碳酸钙生成硫酸钙和二氧化碳，二氧化硫被

氧气氧化为三氧化硫，三氧化硫和等物质量的甲醇发生已知反应生成 A： $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ 。(1)氧气具有氧化

性，能被四价硫氧化为六价硫，二氧化硫、空气中氧气、碳酸钙高温生成硫酸钙和二氧化碳，反应为  $2\text{SO}_2+\text{O}_2+2\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{CaSO}_4+2\text{CO}_2$ ；(2)①A 项，硫的电负性大于碳、氢等，故燃煤中的有机硫主要呈负价，

A 错误；B 项，根据分析可知，化合物 A 分子中与硫直接相连的基团中有 -OH，故能电离出氢离子，具有酸性，B 正确；C 项，化合物 A 含有  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-$  基团，类似酯基 -COO- 结构，为硫酸和醇生成的酯，是一种无机

酸酯，C 正确；D 项，工业上途径 II 产生的  $\text{SO}_3$  也可用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  吸收用于生产发烟硫酸，D 正确；故选 BCD；②一定压强下，化合物 A 分子只有 1 个 -OH 能形成氢键，而硫酸分子中有 2 个 -OH 形成氢键，故导

致 A 的沸点低于硫酸；(3) A 为  $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ ，A 碱性水解可以生成硫酸钠、甲醇，硫酸根离子能和氯化钡

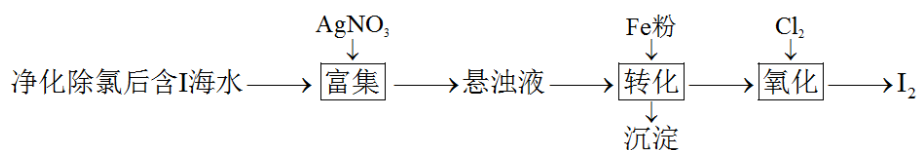
生成不溶于酸的硫酸钡沉淀，故实验设计为：取化合物 A 加入足量氢氧化钠，反应完全后加入盐酸酸化，

无明显现象，再加入氯化钡生成白色沉淀，说明 A 中含有 S 元素；涉及反应为： $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$

$+2\text{NaOH}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{BaCl}_2=\text{BaSO}_4\downarrow+2\text{NaCl}$ 。

5. (2021·全国甲, 26)碘(紫黑色固体，微溶于水)及其化合物广泛用于医药、染料等方面。回答下列问题：

(1) $\text{I}_2$  的一种制备方法如下图所示：



①加入 Fe 粉进行转化反应的离子方程式为\_\_\_\_\_，生成的沉淀与硝酸反应，生成\_\_\_\_\_后可循环使用。

②通入  $\text{Cl}_2$  的过程中, 若氧化产物只有一种, 反应的化学方程式为\_\_\_\_\_; 若反应物用量比  $n(\text{Cl}_2)/n(\text{FeI}_2)=1.5$  时, 氧化产物为\_\_\_\_\_; 当  $n(\text{Cl}_2)/n(\text{FeI}_2)>1.5$ , 单质碘的收率会降低, 原因是\_\_\_\_\_。

(2)以  $\text{NaIO}_3$  为原料制备  $\text{I}_2$  的方法是: 先向  $\text{NaIO}_3$  溶液中加入计量的  $\text{NaHSO}_3$ , 生成碘化物; 再向混合溶液中加入  $\text{NaIO}_3$  溶液, 反应得到  $\text{I}_2$ , 上述制备  $\text{I}_2$  的总反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(3) $\text{KI}$  溶液和  $\text{CuSO}_4$  溶液混合可生成  $\text{CuI}$  沉淀和  $\text{I}_2$ , 若生成  $1 \text{ mol I}_2$ , 消耗的  $\text{KI}$  至少为\_\_\_\_\_  $\text{mol}$ 。  $\text{I}_2$  在  $\text{KI}$  溶液中可发生反应  $\text{I}_2+\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ 。实验室中使用过量的  $\text{KI}$  与  $\text{CuSO}_4$  溶液反应后, 过滤, 滤液经水蒸气蒸馏可制得高纯碘。反应中加入过量  $\text{KI}$  的原因是\_\_\_\_\_。

【答案】(1) ①  $2\text{AgI}+\text{Fe}=2\text{Ag}+\text{Fe}^{2+}+2\text{I}^-$      $\text{AgNO}_3$

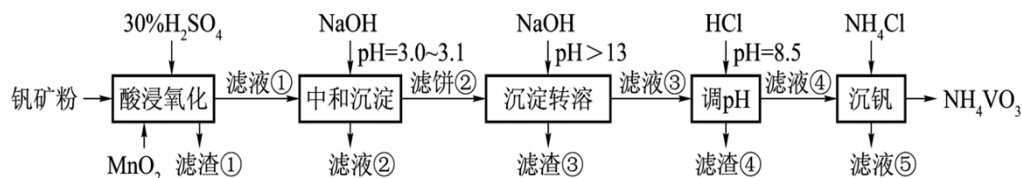
②  $\text{FeI}_2+\text{Cl}_2=\text{I}_2+\text{FeCl}_2$      $\text{I}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$      $\text{I}_2$  被过量的  $\text{Cl}_2$  进一步氧化

(2)  $2\text{IO}_3^-+5\text{HSO}_3^-=5\text{SO}_4^{2-}+\text{I}_2+3\text{H}^++\text{H}_2\text{O}$

(3)4    防止单质碘析出

【解析】(1) ①由流程图可知悬浊液中含  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgI}$  可与  $\text{Fe}$  反应生成  $\text{FeI}_2$  和  $\text{Ag}$ ,  $\text{FeI}_2$  易溶于水, 在离子方程式中能拆, 故加入  $\text{Fe}$  粉进行转化反应的离子方程式为  $2\text{AgI}+\text{Fe}=2\text{Ag}+\text{Fe}^{2+}+2\text{I}^-$ , 生成的银能与硝酸反应生成硝酸银参与循环中; ②通入  $\text{Cl}_2$  的过程中, 因  $\text{I}^-$  还原性强于  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}_2$  先氧化还原性强的  $\text{I}^-$ , 若氧化产物只有一种, 则该氧化产物只能是  $\text{I}_2$ , 故反应的化学方程式为  $\text{FeI}_2+\text{Cl}_2=\text{I}_2+\text{FeCl}_2$ , 若反应物用量比  $n(\text{Cl}_2)/n(\text{FeI}_2)=1.5$  时即  $\text{Cl}_2$  过量, 先氧化全部  $\text{I}^-$  再氧化  $\text{Fe}^{2+}$ , 恰好将全部  $\text{I}^-$  和  $\text{Fe}^{2+}$  氧化, 故氧化产物为  $\text{I}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ , 当  $n(\text{Cl}_2)/n(\text{FeI}_2)>1.5$  即  $\text{Cl}_2$  过量特别多, 多余的氯气会与生成的单质碘以及水继续发生氧化还原反应, 单质碘的收率会降低; (2)先向  $\text{NaIO}_3$  溶液中加入计量的  $\text{NaHSO}_3$ , 生成碘化物即含  $\text{I}^-$  的物质; 再向混合溶液中含  $\text{I}^-$  加入  $\text{NaIO}_3$  溶液, 反应得到  $\text{I}_2$ , 上述制备  $\text{I}_2$  的两个反应中  $\text{I}^-$  为中间产物, 总反应为  $\text{IO}_3^-$  与  $\text{HSO}_3^-$  发生氧化还原反应, 生成  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{I}_2$ , 根据得失电子守恒、电荷守恒及元素守恒配平离子方程式即可得:  $2\text{IO}_3^-+5\text{HSO}_3^-=5\text{SO}_4^{2-}+\text{I}_2+3\text{H}^++\text{H}_2\text{O}$ ; (3)  $\text{KI}$  溶液和  $\text{CuSO}_4$  溶液混合可生成  $\text{CuI}$  沉淀和  $\text{I}_2$ , 化学方程式为  $4\text{KI}+2\text{CuSO}_4=2\text{CuI}\downarrow+\text{I}_2+2\text{K}_2\text{SO}_4$ , 若生成  $1 \text{ mol I}_2$ , 则消耗的  $\text{KI}$  至少为  $4 \text{ mol}$ ; 反应中加入过量  $\text{KI}$ ,  $\text{I}^-$  浓度增大, 可逆反应  $\text{I}_2+\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  平衡右移, 增大  $\text{I}_2$  溶解度, 防止  $\text{I}_2$  升华, 有利于蒸馏时防止单质碘析出。

6. (2020·新课标 I, 26)钒具有广泛用途。黏土钒矿中, 钒以+3、+4、+5 价的化合物存在, 还包括钾、镁的铝硅酸盐, 以及  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。采用以下工艺流程可由黏土钒矿制备  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 。



该工艺条件下, 溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 如下表所示:

金属离子	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$
开始沉淀 pH	1.9	7.0	3.0	8.1
完全沉淀 pH	3.2	9.0	4.7	10.1

回答下列问题:

(1)“酸浸氧化”需要加热, 其原因是\_\_\_\_\_。

(2)“酸浸氧化”中,  $\text{VO}^+$ 和  $\text{VO}^{2+}$ 被氧化成  $\text{VO}_2^+$ , 同时还有\_\_\_\_\_离子被氧化。写出  $\text{VO}^+$ 转化为  $\text{VO}_2^+$ 反应的离子方程式\_\_\_\_\_。

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

(4)“沉淀转溶”中,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  转化为钒酸盐溶解。滤渣③的主要成分是\_\_\_\_\_。

(5)“调 pH”中有沉淀生产, 生成沉淀反应的化学方程式是\_\_\_\_\_。

(6)“沉钒”中析出  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  晶体时, 需要加入过量  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 其原因是\_\_\_\_\_。

**【答案】** (1)加快酸浸和氧化反应速率(促进氧化完全)

(2) $\text{Fe}^{2+}$   $\text{VO}^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{VO}_2^+ + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

(3) $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  (4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$

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

(6)利用同离子效应, 促进  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  尽可能析出完全

**【解析】** (1)“酸浸氧化”需要加热, 其原因是: 升高温度, 加快酸浸和氧化反应速率(促进氧化完全);

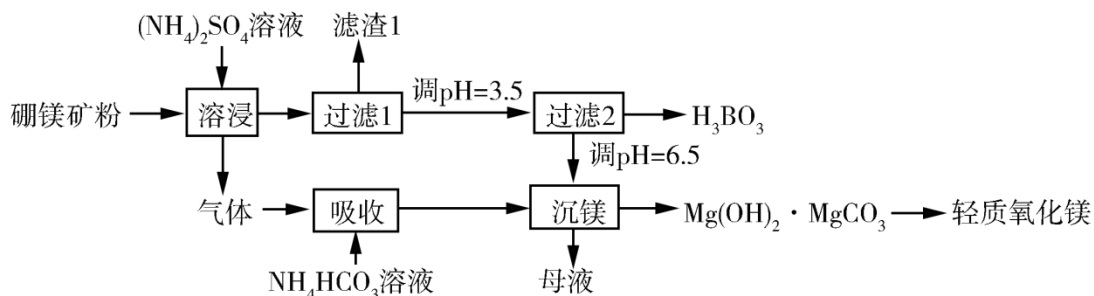
(2)“酸浸氧化”中, 钒矿粉中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与硫酸反应生成  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和水,  $\text{MnO}_2$  具有氧化性,  $\text{Fe}^{2+}$  具有还原性, 则  $\text{VO}^+$ 和  $\text{VO}^{2+}$ 被氧化成  $\text{VO}_2^+$ 的同时还有  $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化, 反应的离子方程式为

$\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{VO}^+$ 转化为  $\text{VO}_2^+$ 时, 钒元素的化合价由+3 价升至+5 价, 1mol $\text{VO}^+$ 失去 2mol 电子,  $\text{MnO}_2$  被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ , Mn 元素的化合价由+4 价降至+2 价, 1mol $\text{MnO}_2$  得到 2mol 电子, 根据得失电子守恒、原子守恒和电荷守恒,  $\text{VO}^+$ 转化为  $\text{VO}_2^+$ 反应的离子方程式为  $\text{VO}^+ + \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ =$

$\text{VO}_2^+ + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ; (3)根据分析, “中和沉淀”中, 钒水解并沉淀为  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 随滤液②可除去金属离子  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ , 以及部分的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ ; (4)根据分析, 滤渣③的主要成分是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; (5)“调 pH”中有沉淀生成, 是  $\text{NaAlO}_2$  与  $\text{HCl}$  反应生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀, 生成沉淀反应的化学方程式是

$\text{NaAlO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$  或  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ; (6)“沉钒”中析出  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  晶体时, 需要加入过量  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 其原因是: 增大  $\text{NH}_4^+$  离子浓度, 利用同离子效应, 促进  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  尽可能析出完全。

7. (2019•新课标 I, 26)硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )是一种重要的化工原料, 广泛应用于玻璃、医药、肥料等工艺。一种以硼镁矿(含  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  及少量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )为原料生产硼酸及轻质氧化镁的工艺流程如下:



回答下列问题:

(1)在 95 °C“溶浸”硼镁矿粉,产生的气体在“吸收”中反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2)“滤渣 1”的主要成分有\_\_\_\_\_。为检验“过滤 1”后的滤液中是否含有 Fe<sup>3+</sup>离子,可选用的化学试剂是\_\_\_\_\_。

(3)根据 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的解离反应 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup>+B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, K<sub>a</sub>=5.81×10<sup>-10</sup>, 可判断 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 是\_\_\_\_\_酸在“过滤 2”前,将溶液 pH 调节至 3.5,目的是\_\_\_\_\_。

(4)在“沉镁”中生成 Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCO<sub>3</sub> 沉淀的离子方程式为\_\_\_\_\_,母液经加热后可返回\_\_\_\_\_工序循环使用。由碱式碳酸镁制备轻质氧化镁的方法是\_\_\_\_\_。

**【答案】**(1)NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>+NH<sub>3</sub>=(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2)SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KSCN

(3)一元弱 转化为H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 促进析出

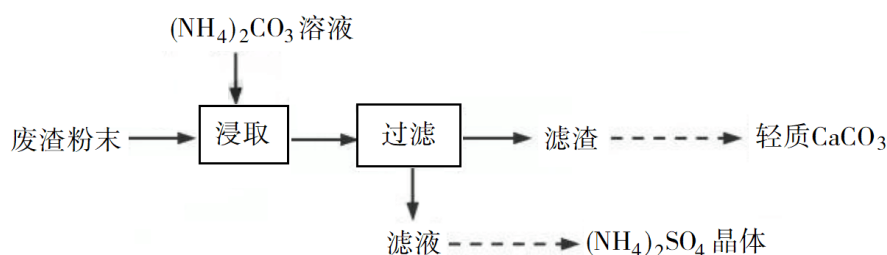
(4)2Mg<sup>2+</sup>+3 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+2H<sub>2</sub>O=Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCO<sub>3</sub>↓+2 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(或2Mg<sup>2+</sup>+2 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O=Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCO<sub>3</sub>↓+CO<sub>2</sub>↑) 溶浸 高温焙烧

**【解析】**(1)根据流程图知硼镁矿粉中加入硫酸铵溶液产生的气体为氨气,用碳酸氢铵溶液吸收,反应方程式为: NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>=(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。(2)滤渣 I 为不与硫酸铵溶液反应的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>; 检验 Fe<sup>3+</sup>, 可选用的化学试剂为 KSCN; (3)由硼酸的解离方程式知, 硼酸在水溶液中是通过与水分子的配位作用产生氢离子, 而三价硼原子最多只能再形成一个配位键, 且硼酸不能完全解离, 所以硼酸为一元弱酸 在“过滤 2”前, 将溶液 pH 调节至 3.5, 目的是将 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 转化为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 并促进 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 析出; (4)沉镁过程中用碳酸铵溶液与 Mg<sup>2+</sup>反应生成 Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCO<sub>3</sub>, 沉镁过程的离子反应为:

2Mg<sup>2+</sup>+2H<sub>2</sub>O+3CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>=Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCO<sub>3</sub>↓+2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 母液加热分解后生成硫酸铵溶液, 可以返回“溶浸”工序循环使用; 碱式碳酸镁不稳定, 高温下可以分解, 故由碱式碳酸镁制备轻质氧化镁的方法是高温焙烧。

8. (2019•江苏卷, 15)实验室以工业废渣(主要含CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 还含少量SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为原料制取轻质CaCO<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>晶体, 其实验流程如下:



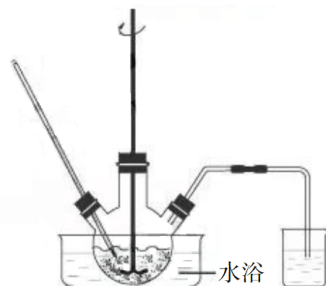
(1)室温下, 反应 CaSO<sub>4</sub>(s)+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq)⇌CaCO<sub>3</sub>(s)+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq) 达到平衡, 则溶液中  $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$

[K<sub>sp</sub>(CaSO<sub>4</sub>)=4.8×10<sup>-5</sup>, K<sub>sp</sub>(CaCO<sub>3</sub>)=3×10<sup>-9</sup>]

(2)将氨水和NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>溶液混合, 可制得(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液, 其离子方程式为\_\_\_\_\_; 浸取废渣时, 向(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中加入适量浓氨水的目的是\_\_\_\_\_。

(3)废渣浸取在如图所示的装置中进行。控制反应温度在60~70 °C, 搅拌, 反应3小时。温度过高将会导致CaSO<sub>4</sub>的转化率下降, 其原因是\_\_\_\_\_; 保持温度、反应时间、反应物和溶剂的量不变, 实验中提高CaSO<sub>4</sub>

转化率的操作有\_\_\_\_\_。



(4)滤渣水洗后，经多步处理得到制备轻质CaCO<sub>3</sub>所需的CaCl<sub>2</sub>溶液。设计以水洗后的滤渣为原料，制取CaCl<sub>2</sub>溶液的实验方案：\_\_\_\_\_ [已知pH=5时Fe(OH)<sub>3</sub>和Al(OH)<sub>3</sub>沉淀完全；pH=8.5时Al(OH)<sub>3</sub>开始溶解。实验中必须使用的试剂：盐酸和Ca(OH)<sub>2</sub>]。

**【答案】** (1)1.6×10<sup>4</sup>

(2)HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O=NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O(或HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O)

增加溶液中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度，促进CaSO<sub>4</sub>的转化

(3)温度过高，(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>分解 加快搅拌速率

(4)在搅拌下向足量稀盐酸中分批加入滤渣，待观察不到气泡产生后，过滤，向滤液中分批加入少量Ca(OH)<sub>2</sub>，用pH试纸测量溶液pH，当pH介于5~8.5时，过滤

**【解析】** (1)反应 CaSO<sub>4</sub>(s)+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) ⇌ CaCO<sub>3</sub>(s)+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq) 达到平衡时，溶液中  $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$

$\frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.8 \times 10^{-5}}{3 \times 10^{-9}} = 1.6 \times 10^4$ 。(2)NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>属于酸式盐，与氨水反应生成

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，反应的化学方程式为 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O=(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O[或 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ⇌ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O]，离子方程式为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O=NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O(或 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>O)；

浸取废渣时，加入的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>属于弱酸弱碱盐，溶液中存在水解平衡：CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+H<sub>2</sub>O ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O，加入适量浓氨水，水解平衡逆向移动，溶液中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度增大，反应

CaSO<sub>4</sub>(s)+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) ⇌ CaCO<sub>3</sub>(s)+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq)正向移动，促进CaSO<sub>4</sub>的转化。(3)由于铵盐具有不稳定性，受热易分解，所以温度过高，(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>分解，从而使CaSO<sub>4</sub>转化率下降；

由于浸取过程中的反应属于固体与溶液的反应(或发生沉淀的转化)，保持温度、反应时间、反应物和溶剂的量不变，提高CaSO<sub>4</sub>转化率即提高反应速率，结合外界条件对化学反应速率的影响，实验过程中提高CaSO<sub>4</sub>转化率的操作为加快搅拌速率(即增大接触面积，加快反应速率，提高浸取率)。

(4)工业废渣主要含CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O，还含有少量SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸取，其中CaSO<sub>4</sub>与(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>反应生成CaCO<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>都不反应，过滤后所得滤渣中含CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；若以水洗后的滤渣为原料制取CaCl<sub>2</sub>

溶液，根据题给试剂，首先要加入足量盐酸将CaCO<sub>3</sub>完全转化为CaCl<sub>2</sub>，发生的反应为

CaCO<sub>3</sub>+2HCl=CaCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>↑，与此同时发生反应Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+6HCl=2AlCl<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O、

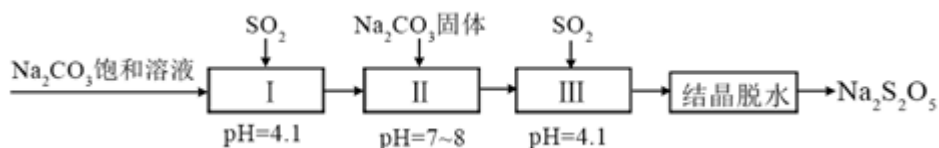


$\text{Fe}_2\text{O}_3+6\text{HCl}=2\text{FeCl}_3+3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  不反应, 经过滤除去  $\text{SiO}_2$ ; 得到的滤液中含  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ , 根据“ $\text{pH}=5$  时  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀完全,  $\text{pH}=8.5$  时  $\text{Al}(\text{OH})_3$  开始溶解”, 为了将滤液中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  完全除去, 应加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调节溶液的  $\text{pH}$  介于  $5\sim 8.5$  [加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的过程中要边加边测定溶液的  $\text{pH}$ ], 然后过滤即可制得  $\text{CaCl}_2$  溶液。

9. (2018•新课标 I, 26) 焦亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )在医药、橡胶、印染、食品等方面应用广泛。回答下列问题:

(1) 生产  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 通常是由  $\text{NaHSO}_3$  过饱和溶液经结晶脱水制得。写出该过程的化学方程式\_\_\_\_\_。

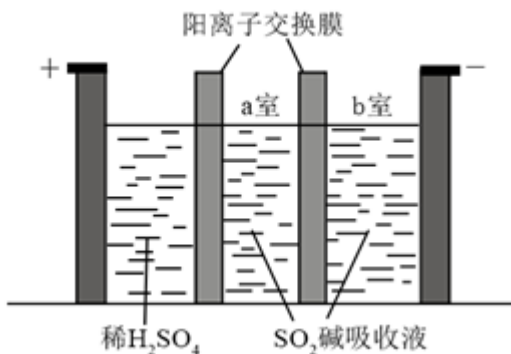
(2) 利用烟道气中的  $\text{SO}_2$  生产  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  的工艺为:



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

② 工艺中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固体、并再次充入  $\text{SO}_2$  的目的是\_\_\_\_\_。

(3) 制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  也可采用三室膜电解技术, 装置如图所示, 其中  $\text{SO}_2$  碱吸收液中含有  $\text{NaHSO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 。阳极的电极反应式为\_\_\_\_\_。电解后, \_\_\_\_\_室的  $\text{NaHSO}_3$  浓度增加。将该室溶液进行结晶脱水, 可得到  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。



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

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

(3)  $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-=4\text{H}^++\text{O}_2\uparrow$  a

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

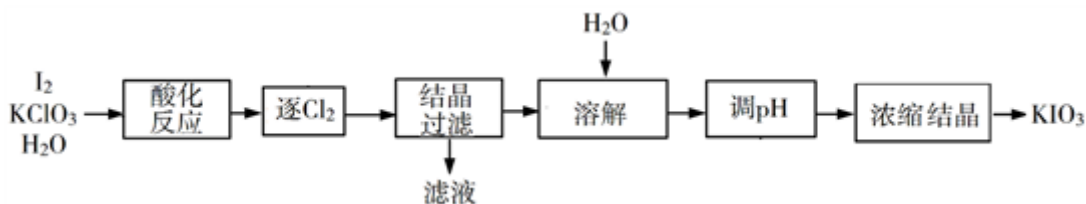
**【解析】**(1) 亚硫酸氢钠过饱和溶液脱水生成焦亚硫酸钠, 根据原子守恒可知反应的方程式为  $2\text{NaHSO}_3=\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5+\text{H}_2\text{O}$ ; (2) ①碳酸钠饱和溶液吸收  $\text{SO}_2$  后的溶液显酸性, 说明生成物是酸式盐, 即 I 中为  $\text{NaHSO}_3$ ; ②要制备焦亚硫酸钠, 需要制备亚硫酸氢钠过饱和溶液, 因此工艺中加入碳酸钠固体、并再次充入二氧化硫的目的是得到  $\text{NaHSO}_3$  过饱和溶液; (3)

阳极发生失去电子的氧化反应，阳极区是稀硫酸，氢氧根放电，则电极反应式为  $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}^-=4\text{H}^++\text{O}_2\uparrow$ 。阳极区氢离子增大，通过阳离子交换膜进入 a 室与亚硫酸钠结合生成亚硫酸钠。阴极是氢离子放电，氢氧根浓度增大，与亚硫酸氢钠反应生成亚硫酸钠，所以电解后 a 室中亚硫酸氢钠的浓度增大。(4)单质碘具有氧化性，能把焦亚硫酸钠氧化为硫酸钠，反应的方程式为  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}+2\text{I}_2+3\text{H}_2\text{O}=2\text{SO}_4^{2-}+4\text{I}^-+6\text{H}^+$ ；消耗碘的物质的量是  $0.0001\text{mol}$ ，所以焦亚硫酸钠的残留量(以  $\text{SO}_2$  计)是  $\frac{0.0001\text{mol}\times 64\text{g}/\text{mol}}{0.05\text{L}}=0.128\text{g}/\text{L}$ 。

10. (2018•新课标Ⅲ, 26)  $\text{KIO}_3$  是一种重要的无机化合物，可作为食盐中的补碘剂。回答下列问题：

(1)  $\text{KIO}_3$  的化学名称是\_\_\_\_\_。

(2) 利用“ $\text{KClO}_3$  氧化法”制备  $\text{KIO}_3$  工艺流程如下图所示：



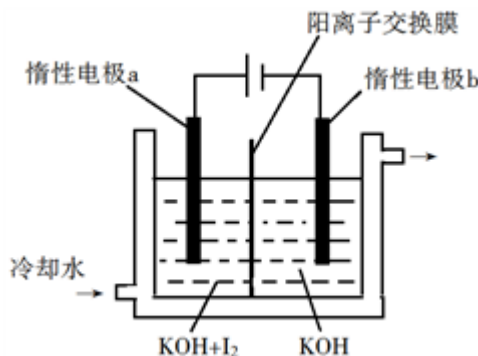
“酸化反应”所得产物有  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{KCl}$ 。“逐  $\text{Cl}_2$ ”采用的方法是\_\_\_\_\_。“滤液”中的溶质主要是\_\_\_\_\_。“调 pH”中发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(3)  $\text{KIO}_3$  也可采用“电解法”制备，装置如图所示。

① 写出电解时阴极的电极反应式\_\_\_\_\_。

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

③ 与“电解法”相比，“ $\text{KClO}_3$  氧化法”的主要不足之处有\_\_\_\_\_ (写出一点)。



【答案】(1) 碘酸钾

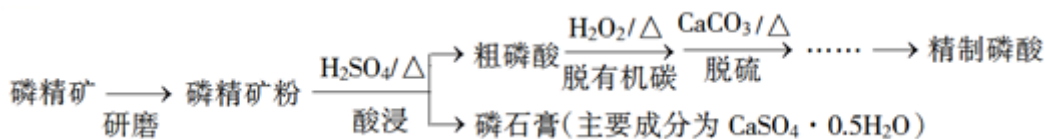
(2) 加热  $\text{KCl} \quad \text{KH}(\text{IO}_3)_2+\text{KOH}=2\text{KIO}_3+\text{H}_2\text{O}$  或  $(\text{HIO}_3+\text{KOH}=\text{KIO}_3+\text{H}_2\text{O})$

(3) ①  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{OH}^-+\text{H}_2\uparrow$  ②  $\text{K}^+$  a 到 b ③ 产生  $\text{Cl}_2$  易污染环境等

【解析】(1) 根据氯酸钾( $\text{KClO}_3$ )可以推测  $\text{KIO}_3$  为碘酸钾。(2) 将溶解在溶液中的气体排出的一般方法是将溶液加热，原因是气体的溶解度是随温度上升而下减小。第一步反应得到的产品中氯气在“逐  $\text{Cl}_2$ ”时除去，根据图示，碘酸钾在最后得到，所以过滤时  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  应该在滤渣中，所以滤液中主要为  $\text{KCl}$ 。“调 pH”的主要目的是将  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  转化为  $\text{KIO}_3$ ，所以方程式为： $\text{KH}(\text{IO}_3)_2+\text{KOH}=2\text{KIO}_3+\text{H}_2\text{O}$ 。(3) ① 由图示，阴极为氢氧化钾溶液，所以反应为水电离的氢离子得电子，反应为  $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{OH}^-+\text{H}_2\uparrow$ 。②

电解时，溶液中的阳离子应该向阴极迁移，明显是溶液中大量存在的钾离子迁移，方向为由左向右，即由 a 到 b。③KClO<sub>3</sub> 氧化法的最大不足之处在于，生产中会产生污染环境的氯气。

11. (2018•北京卷, 9)磷精矿湿法制备磷酸的一种工艺流程如下:



已知：磷精矿主要成分为 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)，还含有 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 和有机碳等。

溶解度：Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) < CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O

(1)上述流程中能加快反应速率的措施有\_\_\_\_\_。

(2)磷精矿粉酸浸时发生反应:

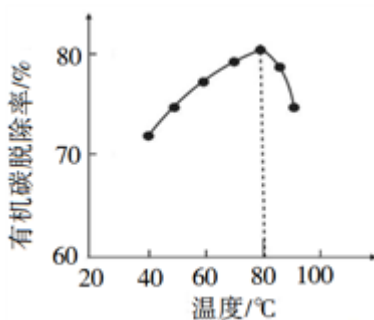


①该反应体现出酸性关系：H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (填“>”或“<”)。

②结合元素周期律解释①中结论：P 和 S 电子层数相同，\_\_\_\_\_。

(3)酸浸时，磷精矿中 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F 所含氟转化为 HF，并进一步转化为 SiF<sub>4</sub> 除去。写出生成 HF 的化学方程式：\_\_\_\_\_。

(4)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 将粗磷酸中的有机碳氧化为 CO<sub>2</sub> 脱除，同时自身也会发生分解。相同投料比、相同反应时间，不同温度下的有机碳脱除率如图所示。80℃后脱除率变化的原因：\_\_\_\_\_。

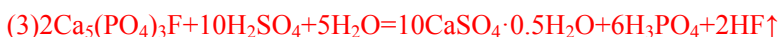


(5)脱硫时，CaCO<sub>3</sub> 稍过量，充分反应后仍有 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 残留，原因是\_\_\_\_\_；加入 BaCO<sub>3</sub> 可进一步提高硫的脱除率，其离子方程式是\_\_\_\_\_。

(6)取 a g 所得精制磷酸，加适量水稀释，以百里香酚酞作指示剂，用 b mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液滴定至终点时生成 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>，消耗 NaOH 溶液 c mL，精制磷酸中 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的质量分数是\_\_\_\_\_。(已知：H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 摩尔质量为 98 g·mol<sup>-1</sup>)

**【答案】** (1)研磨、加热

(2) < 核电荷数 P < S，原子半径 P > S，得电子能力 P < S，非金属性 P < S



(4) 80℃后，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解速率大，浓度显著降低



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

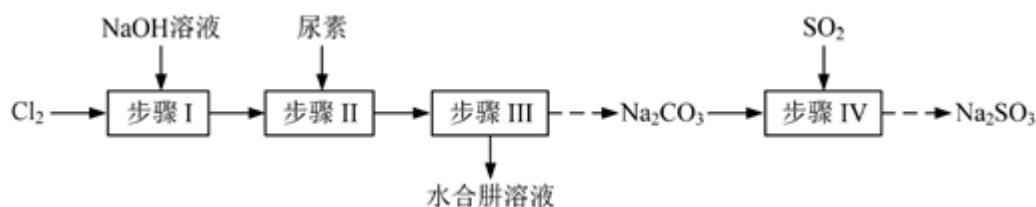
【解析】(1)研磨能增大反应物的接触面积，加快反应速率，加热，升高温度加快反应速率；流程中能加快反应速率的措施有：研磨、加热。(2)①依据反应方程式，根据“强酸制弱酸”的复分解反应规律，酸性： $H_3PO_4 < H_2SO_4$ 。②用元素周期律解释酸性： $H_3PO_4 < H_2SO_4$ ，P和S电子层数相同，核电荷数  $P < S$ ，原子半径  $P > S$ ，得电子能力  $P < S$ ，非金属性  $P < S$ 。(3)根据“强酸制弱酸”的复分解反应规律， $Ca_5(PO_4)_3F$  与  $H_2SO_4$  反应生成 HF、磷石膏和磷酸，生成 HF 的化学方程式为

$2Ca_5(PO_4)_3F + 10H_2SO_4 + 5H_2O = 10CaSO_4 \cdot 0.5H_2O + 6H_3PO_4 + 2HF \uparrow$ 。(4)图示是相同投料比、相同反应时间，不同温度下的有机碳脱除率， $80^\circ C$ 前温度升高反应速率加快，相同时间内有机碳脱除率增大； $80^\circ C$ 后温度升高， $H_2O_2$  分解速率大， $H_2O_2$  浓度显著降低，反应速率减慢，相同条件下有机碳脱除率减小。(5)脱硫时， $CaCO_3$  稍过量，充分反应后仍有  $SO_4^{2-}$  残留，原因是： $CaSO_4$  微溶于水。加入  $BaCO_3$  可进一步提高硫的脱除率，因为  $BaSO_4$  难溶于水，其中  $SO_4^{2-}$  与  $BaCO_3$  生成更难溶的  $BaSO_4$  和  $CO_3^{2-}$ ， $H_3PO_4$  的酸性强于  $H_2CO_3$ ，在粗磷酸中  $CO_3^{2-}$  转化成  $H_2O$  和  $CO_2$ ，反应的离子方程式为  $BaCO_3 + SO_4^{2-} + 2H_3PO_4 = BaSO_4 + CO_2 \uparrow + 2H_2PO_4^- + H_2O$ 。(6)

滴定终点生成  $Na_2HPO_4$ ，则消耗的  $H_3PO_4$  与  $NaOH$  物质的量之比为 1:2， $n(H_3PO_4) = \frac{1}{2} n(NaOH) = \frac{1}{2} \times b \text{ mol/L} \times c \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{bc}{2000} \text{ mol}$ ， $m(H_3PO_4) = \frac{bc}{2000} \text{ mol} \times 98 \text{ g/mol} = \frac{49bc}{1000} \text{ g} = 0.049bc \text{ g}$ ，精制磷酸中  $H_3PO_4$  的质量分数为

$$\frac{0.049bc}{a}$$

12. (2018·江苏卷，21)以  $Cl_2$ 、 $NaOH$ 、 $(NH_2)_2CO$ (尿素)和  $SO_2$  为原料可制备  $N_2H_4 \cdot H_2O$ (水合肼)和无水  $Na_2SO_3$ ，其主要实验流程如下：

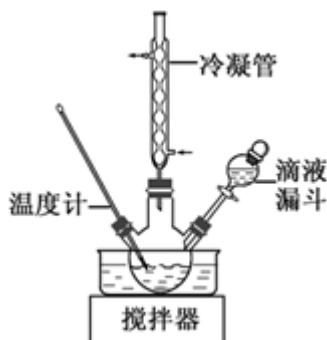


已知：①  $Cl_2 + 2OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$  是放热反应。

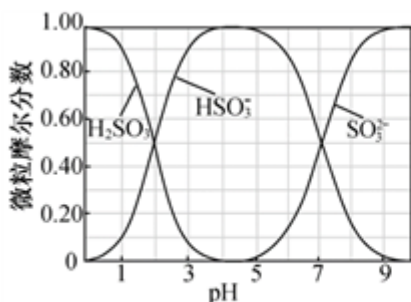
②  $N_2H_4 \cdot H_2O$  沸点约  $118^\circ C$ ，具有强还原性，能与  $NaClO$  剧烈反应生成  $N_2$ 。

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

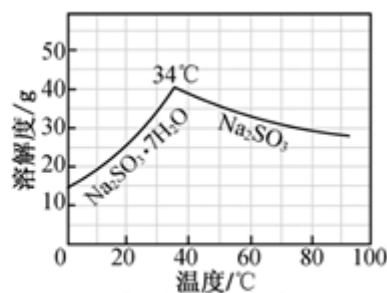
(2)步骤 II 合成  $N_2H_4 \cdot H_2O$  的装置如下图所示。 $NaClO$  碱性溶液与尿素水溶液在  $40^\circ C$  以下反应一段时间后，再迅速升温至  $110^\circ C$  继续反应。实验中通过滴液漏斗滴加的溶液是 \_\_\_\_\_；使用冷凝管的目的是 \_\_\_\_\_。



(3)步骤Ⅳ用步骤Ⅲ得到的副产品  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  制备无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ (水溶液中  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  随 pH 的分布如下左图所示,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的溶解度曲线如下右图所示)。



题 19 图-2



题 19 图-3

①边搅拌边向  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中通入  $\text{SO}_2$  制备  $\text{NaHSO}_3$  溶液。实验中确定何时停止通  $\text{SO}_2$  的实验操作为 \_\_\_\_\_。

②请补充完整由  $\text{NaHSO}_3$  溶液制备无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的实验方案: \_\_\_\_\_, 用少量无水乙醇洗涤, 干燥, 密封包装。

**【答案】** (1)  $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$  缓慢通入  $\text{Cl}_2$

(2)  $\text{NaClO}$  碱性溶液 减少水合肼的挥发

(3) ①测量溶液的 pH, 若 pH 约为 4, 停止通  $\text{SO}_2$

②边搅拌边向  $\text{NaHSO}_3$  溶液中滴加  $\text{NaOH}$  溶液, 测量溶液 pH, pH 约为 10 时, 停止滴加  $\text{NaOH}$  溶液, 加热浓缩溶液至有大量晶体析出, 在高于  $34^\circ\text{C}$  条件下趁热过滤

**【解析】** 步骤 I 中  $\text{Cl}_2$  与  $\text{NaOH}$  溶液反应制备  $\text{NaClO}$ ; 步骤 II 中的反应为  $\text{NaClO}$  碱性溶液与尿素水溶液反应制备水合肼,; 步骤 III 分离出水合肼溶液; 步骤 IV 由  $\text{SO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应制备  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 。(1)温度超过  $40^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cl}_2$  与  $\text{NaOH}$  溶液发生歧化反应生成  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 反应的化学方程式为  $3\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , 离子方程式为  $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 5\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。由于  $\text{Cl}_2$  与  $\text{NaOH}$  溶液的反应为放热反应, 为了减少  $\text{NaClO}_3$  的生成, 应控制温度不超过  $40^\circ\text{C}$ 、减慢反应速率; 实验中控制温度除用冰水浴外, 还需采取的措施是: 缓慢通入  $\text{Cl}_2$ 。(2)步骤 II 中的反应为  $\text{NaClO}$  碱性溶液与尿素水溶液反应制备水合肼, 由于水合肼具有强还原性、能与  $\text{NaClO}$  剧烈反应生成  $\text{N}_2$ , 为了防止水合肼被氧化, 应逐滴滴加  $\text{NaClO}$  碱性溶液, 所以通过滴液漏斗滴加的溶液是  $\text{NaClO}$  碱性溶液。 $\text{NaClO}$  碱性溶液与尿素水溶液在  $110^\circ\text{C}$  继续反应,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  沸点约  $118^\circ\text{C}$ , 使用冷凝管的目的: 减少水合肼的挥发。(3)①向  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中通入  $\text{SO}_2$  制备  $\text{NaHSO}_3$  溶液, 根据图示溶液 pH 约为 4 时,  $\text{HSO}_3^-$  的摩尔分数最大, 则溶液的 pH 约为 4 时停止通入

SO<sub>2</sub>；实验中确定何时停止通入 SO<sub>2</sub> 的实验操作为：测量溶液的 pH，若 pH 约为 4，停止通 SO<sub>2</sub>。②由 NaHSO<sub>3</sub> 溶液制备无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>，首先要加入 NaOH 将 NaHSO<sub>3</sub> 转化为 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>，根据含硫微粒与 pH 的关系，加入 NaOH 应调节溶液的 pH 约为 10；根据 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的溶解度曲线，温度高于 34℃ 析出 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>，低于 34℃ 析出 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O，所以从 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液中获得无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 应控制温度高于 34℃。由 NaHSO<sub>3</sub> 溶液制备无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的实验方案为：边搅拌边向 NaHSO<sub>3</sub> 溶液中滴加 NaOH 溶液，测量溶液 pH，pH 约为 10 时，停止滴加 NaOH 溶液，加热浓缩溶液至有大量晶体析出，在高于 34℃ 条件下趁热过滤，用少量无水乙醇洗涤，干燥，密封包装。

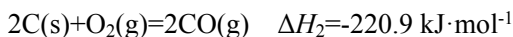
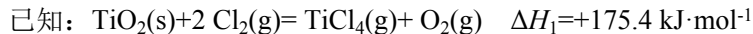
13. (2017·北京卷，26)TiCl<sub>4</sub> 是由钛精矿(主要成分为 TiO<sub>2</sub>)制备钛(Ti)的重要中间产物，制备纯 TiCl<sub>4</sub> 的流程示意图如下：



资料：TiCl<sub>4</sub> 及所含杂质氯化物的性质

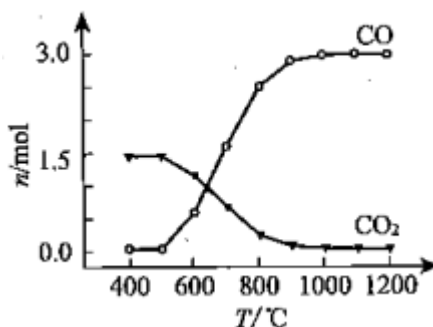
化合物	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>
沸点/°C	58	136	181(升华)	316	1412
熔点/°C	-69	-25	193	304	714
在 TiCl <sub>4</sub> 中的溶解性	互溶	—	微溶		难溶

(1)氯化过程：TiO<sub>2</sub> 与 Cl<sub>2</sub> 难以直接反应，加碳生成 CO 和 CO<sub>2</sub> 可使反应得以进行。



① 沸腾炉中加碳氯化生成 TiCl<sub>4</sub>(g)和 CO(g)的热化学方程式：\_\_\_\_\_。

② 氯化过程中 CO 和 CO<sub>2</sub> 可以相互转化，根据如图判断：CO<sub>2</sub> 生成 CO 反应的 ΔH \_\_\_\_\_0(填“>”“<”或“=”)，判断依据：\_\_\_\_\_。

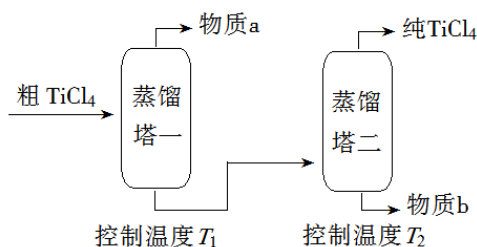


③ 氯化反应的尾气须处理后排放，尾气中的 HCl 和 Cl<sub>2</sub> 经吸收可得粗盐酸、FeCl<sub>3</sub> 溶液，则尾气的吸收液依次是\_\_\_\_\_。

④ 氯化产物冷却至室温，经过滤得到粗 TiCl<sub>4</sub> 混合液，则滤渣中含有\_\_\_\_\_。

(2)精制过程：粗 TiCl<sub>4</sub> 经两步蒸馏得纯 TiCl<sub>4</sub>。示意图如下：





物质 a 是\_\_\_\_\_， $T_2$  应控制在\_\_\_\_\_。

【答案】(1)① $\text{TiO}_2(\text{s})+2\text{Cl}_2(\text{g})+2\text{C}(\text{s})=\text{TiCl}_4(\text{g})+2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H=-45.5 \text{ kJ/mol}$

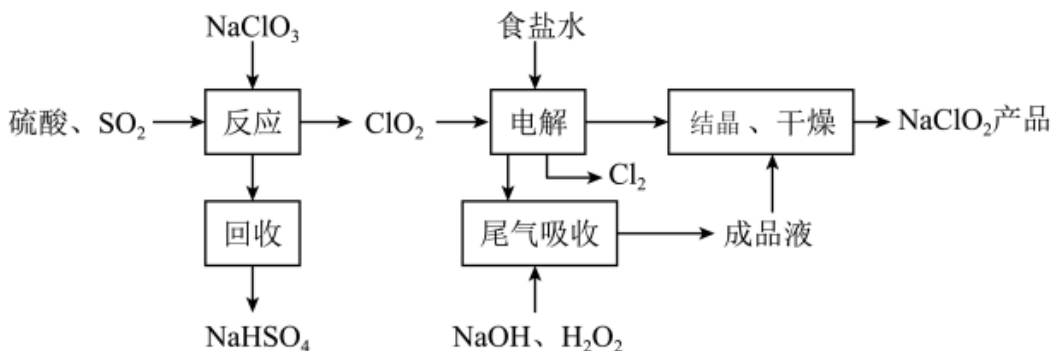
②> 随温度升高，CO 含量增大，说明生成 CO 的反应是吸热反应

③ $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2$  溶液、 $\text{NaOH}$  溶液 ④ $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$

(2) $\text{SiCl}_4$  高于  $136^\circ\text{C}$ ，低于  $181^\circ\text{C}$

【解析】(1)①生成  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{CO}$  的反应方程式为  $\text{TiO}_2+2\text{Cl}_2+2\text{C}=\text{TiCl}_4+2\text{CO}$ ，根据盖斯定律，两式相加，得到  $\text{TiO}_2(\text{s})+2\text{Cl}_2(\text{g})+2\text{C}(\text{s})=\text{TiCl}_4(\text{g})+2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=(-220.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+(+175.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})=-45.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。②根据图像，随着温度的升高，CO 的浓度增加， $\text{CO}_2$  浓度降低，说明升高温度，平衡向正反应方向移动，即  $\Delta H>0$ 。③尾气中的  $\text{HCl}$  经水吸收可得到粗盐酸，然后再将  $\text{Cl}_2$  通入  $\text{FeCl}_2$  溶液中，最后用氢氧化钠溶液吸收剩余酸性气体。④资料中已经给出“ $\text{TiCl}_4$  及所含杂质氯化物的性质”一览表，因此氯化过程中生成的  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  只有少量溶解在液态  $\text{TiCl}_4$  中，而  $\text{SiCl}_4$  完全溶解在  $\text{TiCl}_4$  中，因此过滤得到粗  $\text{TiCl}_4$  混合液时滤渣中含有上述难溶物和微溶物。滤渣应为  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 。(2)根据资料， $\text{SiCl}_4$  的沸点最低，先蒸馏出来，因此物质 a 为  $\text{SiCl}_4$ ，根据流程目的，为了得到纯净的  $\text{TiCl}_4$ ，后续温度需控制在稍微大于  $136^\circ\text{C}$ ，但小于  $181^\circ\text{C}$ 。

14. (2016·全国 I 卷，28) $\text{NaClO}_2$  是一种重要的杀菌消毒剂，也常用来漂白织物等，其一种生产工艺如下：



回答下列问题：

(1) $\text{NaClO}_2$  中 Cl 的化合价为\_\_\_\_\_。

(2)写出“反应”步骤中生成  $\text{ClO}_2$  的化学方程式\_\_\_\_\_。

(3)“电解”所用食盐水由粗盐水精制而成，精制时，为除去  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，要加入的试剂分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。“电解”中阴极反应的主要产物是\_\_\_\_\_。

(4)“尾气吸收”是吸收“电解”过程排出的少量  $\text{ClO}_2$ 。此吸收反应中，氧化剂与还原剂的物质的量之比为

\_\_\_\_\_，该反应中氧化产物是\_\_\_\_\_。

(5)“有效氯含量”可用来衡量含氯消毒剂的消毒能力，其定义是：每克含氯消毒剂的氧化能力相当于多少克  $\text{Cl}_2$  的氧化能力。 $\text{NaClO}_2$  的有效氯含量为\_\_\_\_\_。(计算结果保留两位小数)

【答案】(1)+3 价 (2) $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + \text{ClO}_2 \uparrow$

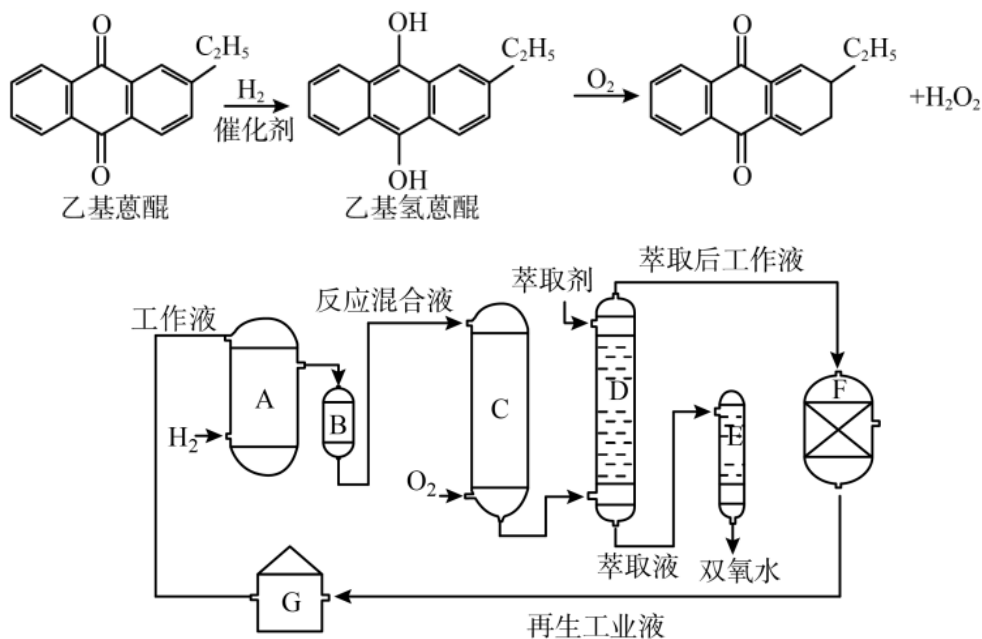
(3) $\text{NaOH}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{H}_2$

(4)1: 2; 氧化产物为  $\text{NaClO}_3$

(5)1.61g

【解析】(1)在  $\text{NaClO}_2$  中 Na 为+1 价，O 为-2 价，根据正负化合价的代数和为 0，可得 Cl 的化合价为+3 价。(2) $\text{NaClO}_3$  和  $\text{SO}_2$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化条件下生成  $\text{ClO}_2$ ，其中  $\text{NaClO}_3$  是氧化剂，还原产物为  $\text{NaCl}$ ，根据电子守恒和原子守恒，此反应的化学方程式为  $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + \text{ClO}_2 \uparrow$ 。(3)食盐溶液中混有  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ，可利用过量  $\text{NaOH}$  溶液除去  $\text{Mg}^{2+}$ ，利用过量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液除去  $\text{Ca}^{2+}$ ，电解  $\text{NaCl}$  溶液时阴极  $\text{H}^+$  得电子发生还原反应生成  $\text{H}_2$ ；(4)根据图示可知：利用含有过氧化氢的  $\text{NaOH}$  溶液  $\text{ClO}_2$  气体，产物为  $\text{NaClO}_3$ ，则此吸收反应中，氧化剂为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，还原产物为  $\text{H}_2\text{O}$ ，可知每摩尔  $\text{H}_2\text{O}_2$  得 2mol 电子，还原剂为  $\text{ClO}_2$ ，氧化产物为，氯的化合价从+4 价升高为+5 价，根据电子守恒可知氧化剂和还原剂的物质的量之比为 1: 2，该反应中氧化产物是  $\text{NaClO}_3$ 。(5)每克  $\text{NaClO}_2$  的物质的量为  $\frac{1\text{g}}{90.5\text{g/mol}} = \frac{1}{90.5}\text{mol}$ ，根据电子转移数目相等，可知氯气的物质的量为  $\frac{1}{90.5}\text{mol} \times 4 \div 2 = \frac{2}{90.5}\text{mol}$ ，则氯气的质量为  $\frac{2}{90.5}\text{mol} \times 73\text{g/mol} = 1.61\text{g}$ 。

15. (2016·全国 II 卷，36)双氧水是一种重要的氧化剂、漂白剂和消毒剂。生产双氧水常采用蒽醌法，其反应原理和生产流程如图所示：



A. 氢化釜 B. 过滤器 C. 氧化塔 D. 萃取塔 E. 净化塔 F. 工作液再生装置 G. 工作液配制装置

生产过程中，把乙基蒽醌溶于有机溶剂配制成工作液，在一定的温度、压力和催化剂作用下进行氢化，再经氧化、萃取、净化等工艺得到双氧水。回答下列问题：

(1)蒽醌法制备双氧水理论上消耗的原料是\_\_\_\_\_，循环使用的原料是\_\_\_\_\_，配制工作液时采用有机溶剂而不采用水的原因是\_\_\_\_\_。

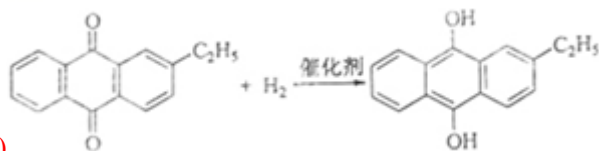
(2)氢化釜 A 中反应的化学方程式为\_\_\_\_\_，进入氧化塔 C 的反应混合液中的主要溶质为\_\_\_\_\_。

(3)萃取塔 D 中的萃取剂是\_\_\_\_\_，选择其作萃取剂的原因是\_\_\_\_\_。

(4)工作液再生装置 F 中要除净残留的  $H_2O_2$ ，原因是\_\_\_\_\_。

(5)双氧水浓度可在酸性条件下用  $KMnO_4$  溶液测定，该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。一种双氧水的质量分数为 27.5%，(密度为  $1.10g \cdot cm^{-3}$ )，其浓度为\_\_\_\_\_ mol/L。

**【答案】**(1)氢气和氧气 乙基蒽醌 乙基蒽醌(乙基氢蒽醌)不溶于水，易溶于有机溶剂



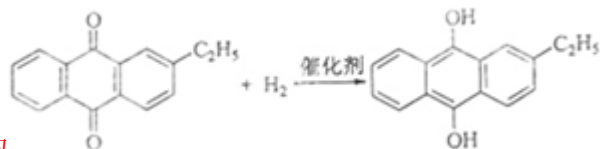
(2) 乙基氢蒽醌

(3)水  $H_2O_2$  溶于水被水萃取，乙基蒽醌不溶于水

(4) $H_2O_2$  分解放出氧气，与氢气混合，易发生爆炸

(5) $6H^+ + 5H_2O_2 + 2MnO_4^- = 2Mn^{2+} + 5O_2 \uparrow + 8H_2O$  ; 8.9

**【解析】**(1)根据反应原理可知，蒽醌法制备双氧水理论上消耗的原料是氧气和氢气，由工艺流程图可知，循环使用的原料是乙基蒽醌，乙基蒽醌属于有机物，根据相似相溶原理，乙基蒽醌(乙基氢蒽醌)不溶于水，易溶于有机溶剂，所以配制工作液时采用有机溶剂而不采用水。(2)根据反应原理，氢化釜 A 中反应的



化学方程式为\_\_\_\_\_；进入氧化塔 C 的反应混合液中的主要溶质

为乙基氢蒽醌。(3)萃取塔 D 中需要分离双氧水和乙基蒽醌， $H_2O_2$  溶于水被水萃取，乙基蒽醌不溶于水，所以选取的萃取剂是水。(4) $H_2O_2$  分解放出氧气，与氢气混合，易发生爆炸，工作液再生装置 F 中要除净残留的  $H_2O_2$ 。(5)双氧水在酸性条件下与  $KMnO_4$  发生氧化还原反应，Mn 元素的化合价由+7 价降低到+2 价，O 元素的化合价由-价升高到 0 价，根据得失电子守恒、电荷守恒和原子守恒配平，该反应的离子方程式为  $6H^+ + 5H_2O_2 + 2MnO_4^- = 2Mn^{2+} + 5O_2 \uparrow + 8H_2O$ ；根据公式  $c = 1000\rho \times a \div M = 1000 \times 1.10 \times 27.5\% \div 34 = 8.9 \text{ mol/L}$ 。

16. (2016·四川卷，11)资源的高效利用对保护环境、促进经济持续健康发展具有重要作用。磷尾矿主要含  $Ca_5(PO_4)_3F$  和  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ 。某研究小组提出了磷尾矿综合利用的研究方案，制备具有重要工业用途的  $CaCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $P_4$  和  $H_2$ ，其简化流程如下：

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/496114131005011003>