

押江苏卷第 14 题

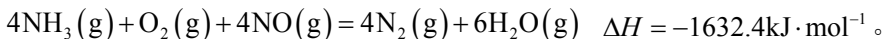
化工流程综合题

命题探究

核心考点	考情统计	考向预测	备考策略
物质转化与应用	2023·江苏卷, 14 2022·江苏卷, 14 2021·江苏卷, 15	结合工艺流程综合考查元素化合物的转化关系、实验操作、归因分析、化学计算相关知识	1. 重点关注与化学实验、化学反应原理等其他模块交叉知识, 高考题经常综合考查; 2. 以物质制备、物质提纯为主线的工艺流程题考查形式为主, 考查元素化学、实验化学以及反应原理

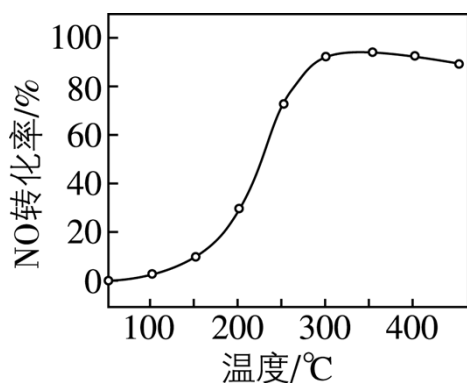
真题回顾

1. (2023·江苏卷, 14) $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂能催化 NH_3 脱除烟气中的 NO , 反应为



(1) 催化剂的制备。将预先制备的一定量的 WO_3/TiO_2 粉末置于 80°C 的水中, 在搅拌下加入一定量的 NH_4VO_3 溶液, 经蒸发、焙烧等工序得到颗粒状 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。在水溶液中 VO_3^- 水解为 H_3VO_4 沉淀的离子方程式为_____；反应选用 NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因是_____。

(2) 催化剂的应用。将一定物质的量浓度的 NO 、 O_2 、 NH_3 (其余为 N_2) 气体匀速通过装有 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的反应器, 测得 NO 的转化率随温度的变化如题图所示。反应温度在 $320\sim 360^\circ\text{C}$ 范围内, NO 转化率随温度变化不明显的原因是_____；反应温度高于 380°C , NO 转化率下降, 除因为进入反应器的 NO 被还原的量减少外, 还有_____(用化学方程式表示)。



(3) 废催化剂的回收。回收 $V_2O_5 - WO_3 / TiO_2$ 废催化剂并制备 NH_4VO_3 的过程可表示为



① 酸浸时，加料完成后，以一定速率搅拌反应。提高钒元素浸出率的方法还有_____。

② 通过萃取可分离钒和钨，在得到的钒酸中含有 $H_4V_4O_{12}$ 。已知 $H_4V_4O_{12}$ 具有八元环结构，其结构式可表示为_____。

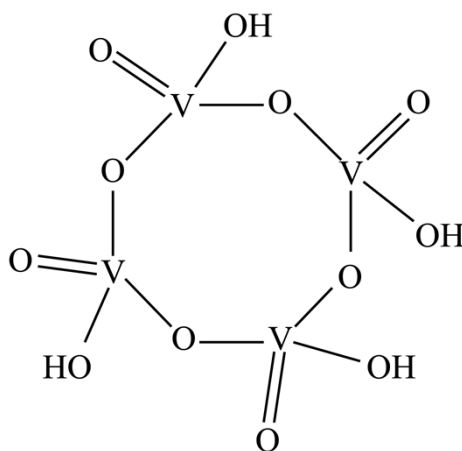
③ 向 pH=8 的 $NaVO_3$ 溶液中加入过量的 NH_4Cl 溶液，生成 NH_4VO_3 沉淀。已知： $K_{sp}(NH_4VO_3)=1.7 \times 10^{-3}$ ，加过量 NH_4Cl 溶液的目的是_____。

【答案】 (1) $VO_3^- + 2H_2O = H_3VO_4 \downarrow + OH^-$ 制得的催化剂中不含 Na^+

(2) 在该温度范围内，催化剂活性变化不大，消耗 NO 的反应速率与生成 NO 的反应速率随温度升高而增大，对 NO 转化率的影响相互抵消

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightleftharpoons[V]{\text{催化剂}} 4NO + 6H_2O$$

(3) 提高反应温度、延长浸出时间



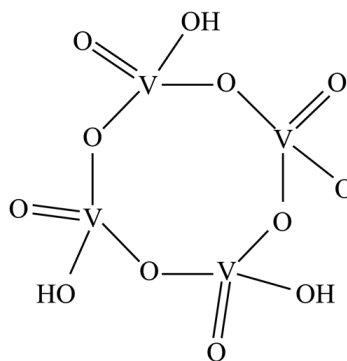
促进 NH_4VO_3 充分

沉淀

【解析】 (1) 在水溶液中 VO_3^- 水解为 H_3VO_4 沉淀的离子方程式为 $VO_3^- + 2H_2O = H_3VO_4 \downarrow + OH^-$ ；反应选用

NH_4VO_3 溶液而不选用 NaVO_3 溶液的原因是制得的催化剂中不含 Na^+ ；(2) 反应温度在 $320\sim 360^\circ\text{C}$ 范围内， NO 转化率随温度变化不明显的原因是此温度范围内，催化剂活性变化不大，消耗 NO 的反应速率与生成 NO 的反应速率随温度升高而增大，对 NO 转化率的影响相互抵消。反应温度高于 380°C ， NO 转化率下降，有可能体系产生了 NO ，如 $4\text{NH}_3+5\text{O}_2\overset{\text{催化剂}}{\underset{\text{V}}{\rightleftharpoons}}4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$ 。(3) 提高钒元素浸出率的方法还有提高反应温度、

延长浸出时间，已知 $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ 具有八元环结构，且 V 连有五根共价键，结构式可表示为



。 NH_4VO_3 饱和溶液中存在溶解平衡 $\text{NH}_4\text{VO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{VO}_3^-(\text{aq})$ ，加

过量 NH_4Cl 溶液有利于增加铵根离子浓度，促进平衡向析出沉淀的方向移动，提高 NH_4VO_3 的含量，促进 NH_4VO_3 充分沉淀。

2. (2022·江苏卷，14) 硫铁化合物(FeS 、 FeS_2 等)应用广泛。

(1) 纳米 FeS 可去除水中微量六价铬 [$\text{Cr}(\text{VI})$]。在 $\text{pH}=4\sim 7$ 的水溶液中，纳米 FeS 颗粒表面带正电荷， $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 等形式存在，纳米 FeS 去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要经过“吸附→反应→沉淀”的过程。

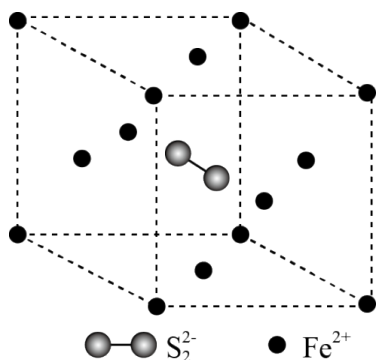
已知： $K_{\text{sp}}(\text{FeS})=6.5\times 10^{-18}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]=5.0\times 10^{-17}$ ； H_2S 电离常数分别为 $K_{\text{a}1}=1.1\times 10^{-7}$ 、 $K_{\text{a}2}=1.3\times 10^{-13}$ 。

①在弱碱性溶液中， FeS 与 CrO_4^{2-} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和单质 S ，其离子方程式为_____。

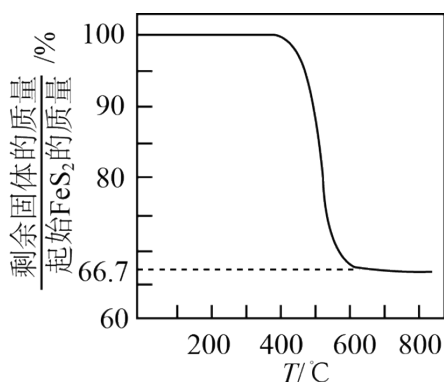
②在弱酸性溶液中，反应 $\text{FeS}+\text{H}^+\rightleftharpoons\text{Fe}^{2+}+\text{HS}^-$ 的平衡常数 K 的数值为_____。

③在 $\text{pH}=4\sim 7$ 溶液中， pH 越大， FeS 去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的速率越慢，原因是_____。

(2) FeS_2 具有良好半导体性能。 FeS_2 的一种晶体与 NaCl 晶体的结构相似，该 FeS_2 晶体的一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目为_____，在 FeS_2 晶体中，每个 S 原子与三个 Fe^{2+} 紧邻，且 Fe-S 间距相等，如图给出了 FeS_2 晶胞中的 Fe^{2+} 和位于晶胞体心的 S_2^{2-} (S_2^{2-} 中的 S-S 键位于晶胞体对角线上，晶胞中的其他 S_2^{2-} 已省略)。如图中用“-”将其中一个 S 原子与紧邻的 Fe^{2+} 连接起来_____。

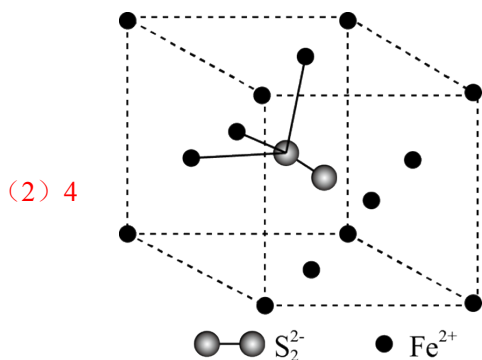


(3) FeS_2 、 FeS 在空气中易被氧化，将 FeS_2 在空气中氧化，测得氧化过程中剩余固体的质量与起始 FeS_2 的质量的比值随温度变化的曲线如图所示。800℃ 时， FeS_2 氧化成含有两种元素的固体产物为_____ (填化学式，写出计算过程)。



【答案】(1) $\text{FeS} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + 2\text{OH}^-$ 5×10^{-5} $c(\text{OH}^-)$ 越大， FeS 表面吸附的

$\text{Cr}(\text{VI})$ 的量越少， FeS 溶出量越少， $\text{Cr}(\text{VI})$ 中 CrO_4^{2-} 物质的量分数越大



(3) Fe_2O_3 ：设 FeS_2 氧化成含有两种元素的固体产物化学式为 FeO_x ， $M_{(\text{FeS}_2)} = 120\text{g/mol}$ ，则

$M_{(\text{FeO}_x)} = 120\text{g/mol} \times 66.7\% = 80.04\text{g/mol}$ ，则 $56 + 16x = 80.04$ ， $x = \frac{3}{2}$ ，即固体产物为 Fe_2O_3

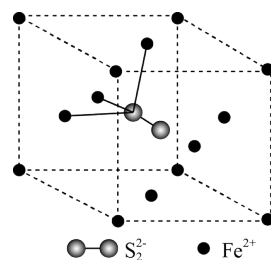
【解析】(1) 在弱碱性溶液中， FeS 与 CrO_4^{2-} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和单质 S 的离子方程式为：

$\text{FeS} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + 2\text{OH}^-$ ；反应 $\text{FeS} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$

的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}^+)}$ ，由题目信息可知， $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 6.5 \times 10^{-18}$ ， H_2S 电离常数

$K_{\text{a}2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$ ，所以 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}^+)} = K_{\text{sp}}(\text{FeS}) \div K_{\text{a}2} = 5 \times 10^{-5}$ ；在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 溶液中， pH 越大， FeS 去除水中 Cr(VI) 的速率越慢，是由于 $c(\text{OH}^-)$ 越大， FeS 表面吸附的 Cr(VI) 的量越少， FeS 溶出量越少， Cr(VI) 中 CrO_4^{2-} 物质的量分数越大。(2) 因为 FeS_2 的晶体与 NaCl 晶体的结构相似，由 NaCl 晶体结构可知，一个 NaCl 晶胞含有 4 个 Na 和 4 个 Cl ，则该 FeS_2 晶体的一个晶胞中 S_2^{2-} 的数目也为 4； FeS_2 晶体中，每个 S 原子与三个 Fe^{2+} 紧邻，且 Fe-S 间距相等，根据 FeS_2 晶胞中的 Fe^{2+} 和 S_2^{2-} 的位置(S_2^{2-} 中的 S-S 键位于晶胞体对角线上)可知，每个 S 原子与 S-S 键所在体对角线上距离最近的顶点相邻的三个面的三个面心位置的 Fe^{2+} 紧邻

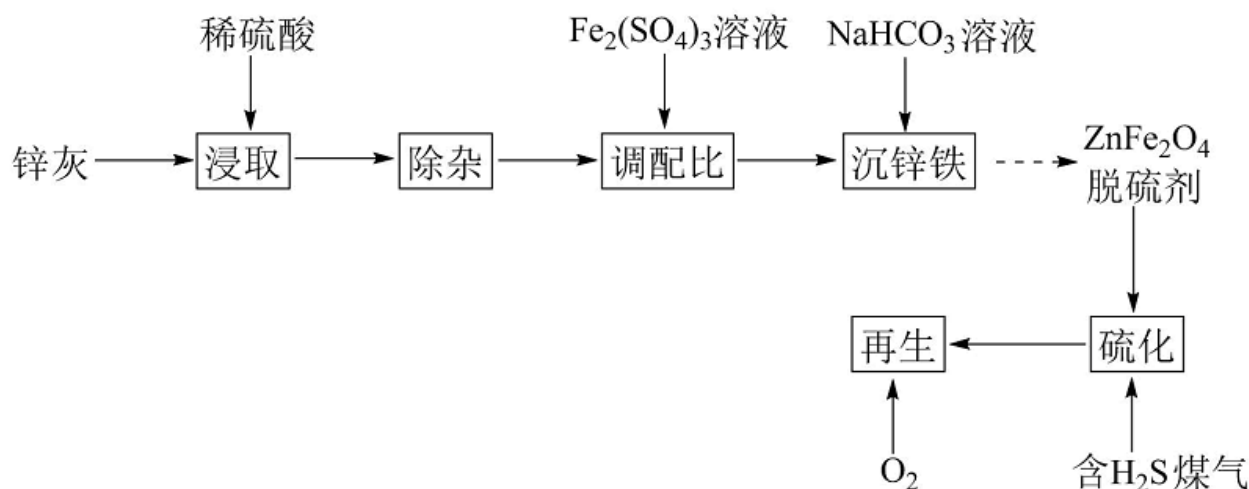
且间距相等，其中一个 S 原子与紧邻的 Fe^{2+} 连接图如下：



氧化过程中剩余固体的质量与起始 FeS_2 的质量的比值为 66.7%，设 FeS_2 氧化成含有两种元素的固体产物化学式为 FeO_x ， $M_{(\text{FeS}_2)} = 120 \text{ g/mol}$ ，则 $M_{(\text{FeO}_x)} = 120 \text{ g/mol} \times 66.7\% = 80.04 \text{ g/mol}$ ， $56 + 16x = 80.04$ ， $x = \frac{3}{2}$ ，所以固体产物为 Fe_2O_3 ；故答案为： Fe_2O_3 ；设 FeS_2 氧化成含有两种元素的固体产物化学式为 FeO_x ，

$M_{(\text{FeS}_2)} = 120 \text{ g/mol}$ ，则 $M_{(\text{FeO}_x)} = 120 \text{ g/mol} \times 66.7\% = 80.04 \text{ g/mol}$ ，则 $56 + 16x = 80.04$ ， $x = \frac{3}{2}$ ，即固体产物为 Fe_2O_3 。

3. (2021 · 江苏卷, 15) 以锌灰(含 ZnO 及少量 PbO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2)和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料制备的 ZnFe_2O_4 脱硫剂，可用于脱除煤气中的 H_2S 。脱硫剂的制备、硫化、再生过程可表示为



(1)“除杂”包括加足量锌粉、过滤加 H_2O_2 氧化等步骤。除 Pb^{2+} 和 Cu^{2+}

外，与锌粉反应的离子还有___(填化学式)。

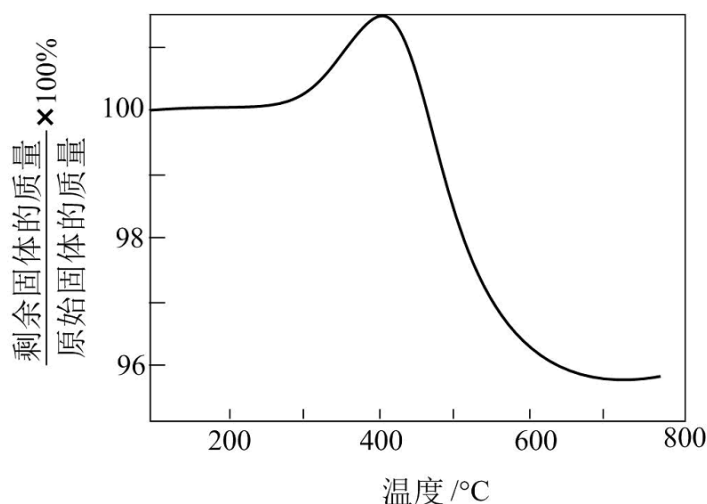
(2)“调配比”前，需测定 ZnSO_4 溶液的浓度。准确量取 2.50mL 除去 Fe^{3+} 的 ZnSO_4 溶液于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度；准确量取 20.00mL 稀释后的溶液于锥形瓶中，滴加氨水调节溶液 $\text{pH}=10$ ，用 $0.0150\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ 溶液滴定至终点(滴定反应为 $\text{Zn}^{2+}+\text{Y}^{4-}=\text{ZnY}^{2-}$)，平行滴定 3 次，平均消耗 EDTA 溶液 25.00mL。计算 ZnSO_4 溶液的物质的量浓度___(写出计算过程)。

(3)400℃时，将一定比例 H_2 、 CO 、 CO_2 和 H_2S 的混合气体以一定流速通过装有 ZnFe_2O_4 脱硫剂的硫化反应器。

①硫化过程中 ZnFe_2O_4 与 H_2 、 H_2S 反应生成 ZnS 和 FeS ，其化学方程式为___。

②硫化一段时间后，出口处检测到 COS。研究表明 ZnS 参与了 H_2S 与 CO_2 生成 COS 的反应，反应前后 ZnS 的质量不变，该反应过程可描述为___。

(4)将硫化后的固体在 $\text{N}_2:\text{O}_2=95:5$ (体积比)的混合气体中加热再生，固体质量随温度变化的曲线如图所示。在 280~400℃范围内，固体质量增加的主要原因是___。



【答案】(1) Fe^{3+} 、 H^+

(2) $0.7500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(3) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4+3\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2\overset{400^\circ\text{C}}{=} \text{ZnS}+2\text{FeS}+4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnS}+\text{CO}_2=\text{ZnO}+\text{COS}$ ； $\text{ZnO}+\text{H}_2\text{S}=\text{ZnS}+\text{H}_2\text{O}$

(4) ZnS 和 FeS 部分被氧化为硫酸盐

【解析】锌灰含 ZnO 及少量 PbO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 ，加入稀硫酸浸取， SiO_2 和硫酸不反应，过滤出 SiO_2 ，所得溶液中含有硫酸锌、硫酸铅、硫酸铜、硫酸铁、硫酸，加足量锌粉，硫酸铜、硫酸铁、硫酸都能与锌反应，加 H_2O_2 氧化，再加入硫酸铁调节锌、铁的配比，加入碳酸氢钠沉锌铁，制得脱硫剂 ZnFe_2O_4 。

(1)“除杂”加足量锌粉，硫酸铜、硫酸铁、硫酸都能与锌反应，除 Pb^{2+} 和 Cu^{2+}

外，与锌粉反应的离子还有 Fe^{3+} 、 H^+ 。(2)根据 $\text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{ZnY}^{2-}$ ，可知 20.00mL 稀释后的溶液中含 ZnSO_4 的

物质的量为 $0.025\text{L} \times 0.015\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.75 \times 10^{-4}\text{mol}$ ； ZnSO_4 溶液的物质的量浓度为 $\frac{3.75 \times 10^{-4}\text{mol}}{2.5 \times 10^{-3} \times \frac{20}{100}} = 0.75\text{mol/L}$ 。

(3)①硫化过程中 ZnFe_2O_4 与 H_2 、 H_2S 反应生成 ZnS 和 FeS ，铁元素化合价由+3 降低为+2、氢气中 H 元素

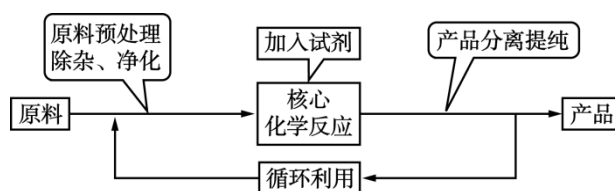
化合价由 0 升高为+1，根据得失电子守恒，其化学方程式为 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}}$

$\text{ZnS} + 2\text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O}$ ；②硫化一段时间后，出口处检测到 COS。研究表明 ZnS 参与了 H_2S 与 CO_2 生成 COS 的
反应，反应前后 ZnS 的质量不变， ZnS 为催化剂，该反应过程可描述为 $\text{ZnS} + \text{CO}_2 = \text{ZnO} + \text{COS}$ ；

$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ 。(4)在 280~400℃范围内， ZnS 和 FeS 吸收氧气， ZnS 和 FeS 部分被氧化为硫酸盐，固
体质量增加。



1. 化工流程图的结构特点



2. 流程中的操作及条件控制

(1) 物质的分离与提纯

操作目的	答题指导
过滤	固体与液体的分离；要分清楚需要的物质在滤液中还是在滤渣中。滤渣是难溶的物质，如 SiO_2 、 PbSO_4 、难溶的金属氢氧化物和碳酸盐等
萃取与分液	选用合适的萃取剂(如四氯化碳、金属萃取剂)，萃取后，静置、分液——将分液漏斗玻璃塞的凹槽与分液漏斗口的小孔对准。下层液体从下口放出，上层液体从上口倒出
加入氧化剂 (或还原剂)	①转化为目标产物的价态 ②除去杂质离子(如把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，而后调溶液的 pH，使其转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀除去)
加入沉淀剂	①生成硫化物沉淀(如加入硫化钠、硫化铵、硫化亚铁等)

	②加入可溶性碳酸盐，生成碳酸盐沉淀
--	-------------------

	③加入氟化钠，除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}		
洗涤晶体	洗涤试剂		适用范围
	蒸馏水	冷水	产物不溶于水 除去固体表面吸附的××杂质 可适当降低固体因为溶解而造成的损失
		热水	有特殊的物质其溶解度随着温度升高而下降 除去固体表面吸附的××杂质 可适当降低固体因为温度变化溶解而造成的损失
	有机溶剂 (酒精、丙酮等)		固体易溶于水、难溶于有机溶剂 减少固体溶解；利用有机溶剂的挥发性除去固体表面的水分，产品易干燥
	饱和溶液		对纯度要求不高的产品 减少固体溶解
	酸、碱溶液		产物不溶于酸、碱 除去固体表面吸附的可溶于酸、碱的杂质；减少固体溶解
	洗涤沉淀方法：向过滤器中加入蒸馏水至浸没沉淀，待水自然流下后，重复以上操作 2~3 次		

(2) 常见的流程中的条件控制

条件控制	答题指导
控制溶液的 pH	①调节溶液的酸碱性，使金属离子形成氢氧化物沉淀析出(或抑制水解) ②“酸作用”还可除去氧化物(膜) ③“碱作用”还可除去油污，除去铝片氧化膜，溶解铝、二氧化硅等 ④特定的氧化还原反应需要的酸性条件(或碱性条件)
控制温度(常用水浴、冰水浴或油浴)	①防止副反应的发生 ②使化学平衡移动；控制化学反应的方向 ③控制固体的溶解与结晶 ④控制反应速率；使催化剂达到最大活性 ⑤升温：促进溶液中的气体逸出，使某物质达到沸点挥发 ⑥加热煮沸：促进水解，聚沉后利于过滤分离

	⑦趁热过滤：减少因降温而析出的溶质的量 ⑧降温：防止物质高温分解或挥发；降温(或减压)可以减少能源成本，降低对设备的要求
--	--

(3) 对所加试剂的要求

试剂	目的	追问
硫酸	酸溶	酸液不能加过多，否则会造成后续调 pH 时消耗过多试剂
盐酸	酸溶	盐酸不能加过多，否则后续可能会与 KMnO_4 等氧化剂反应并生成有毒气体 Cl_2
碱液	碱溶(溶解 Al 、 Al_2O_3 等物质)	碱液不能加过多，否则会造成后续调 pH 时消耗过多试剂
SO_2	作还原剂(还原 MnO_2 、 Fe^{3+} 等)	温度不宜过高，温度越高， SO_2 的溶解度越小
Na_2SO_3	作还原剂(还原 MnO_2 、 Fe^{3+} 等)	实际用量高于理论量；部分 Na_2SO_3 被空气中的 O_2 氧化
Zn	置换溶液中的 Cu^{2+}	锌粉过量的目的：将溶液中的 Cu^{2+} 除净
NH_4F 、 NaF	除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	pH 太小， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 去除率降低的原因：pH 太小，溶液中的 F^- 与 H^+ 结合生成 HF ，使溶液中的 F^- 浓度减小
Na_2S 、 FeS	除重金属离子(如 Cu^{2+} 、 Hg^{2+})	pH 太小， Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 去除率降低的原因：pH 太小，溶液中的 S^{2-} 与 H^+ 结合生成 HS^- 、 H_2S ，使溶液中的 S^{2-} 浓度减小

3. 破题方法

(1) 首尾分析法

破解无机物制备工艺流程原理与过程。对一些线性流程工艺(从原料到产品为“一条龙”的生产工序)题，首先对比分析流程图中第一种物质(原材料)与最后一种物质(产品)，找出原材料与产品之间的关系，弄清生产过程中原材料转化为产品的基本原理和分离、提纯的化工工艺，然后结合题设的问题，逐一推敲解答。

(2) 截段分析法

对于用同样的原材料生产两种或多种产品(包括副产品)的工艺流程题,用截段分析法更容易找到解题的切入点。关键在于看清主、副产品是如何分开的,以此确定截几段更合适,一般截段以产品为基准点。

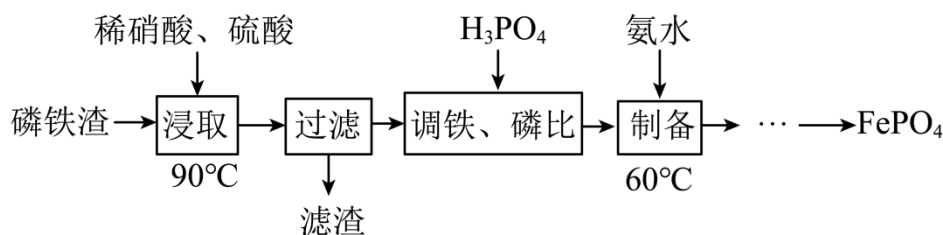
(3)交叉分析法

有些化工生产选用多组原材料,先合成一种或几种中间产品,再用这一中间产品与部分其他原材料生产所需的主要产品,这种题适合用交叉分析法。就是将提供的工艺流程示意图结合常见化合物的制取原理划分成几条生产流水线,然后上下交叉分析。

(4)掌握“5种”原料预处理(研磨、水浸、酸浸、灼烧、煅烧)的作用和“5种”控制反应条件(调溶液 pH、控制温度、使用催化剂、趁热过滤、冰水洗涤)的目的。



1. (2024·江苏常州第一中学高三期初检测,14)工业上用磷铁渣(主要含 FeP 、 Fe_2P , 以及少量 Fe_2O_3 、 SiO_2 等杂质)制备 FePO_4 (磷酸铁)。



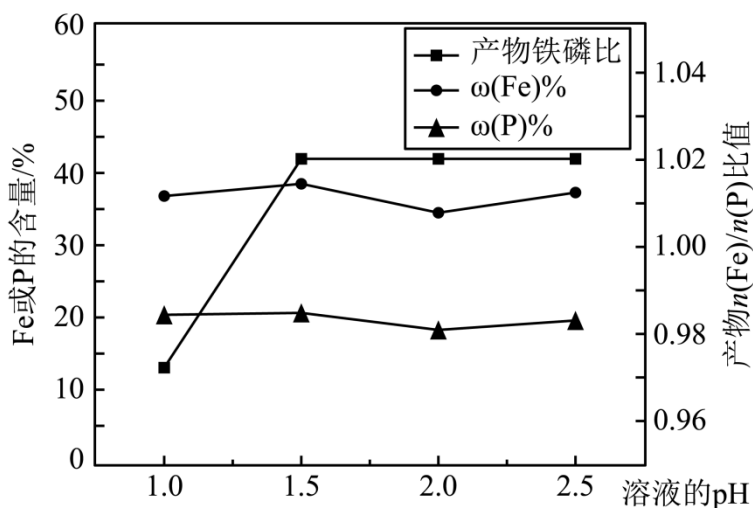
已知: FePO_4 难溶于水, 能溶于无机强酸。

(1)“浸取”时为加速溶解, 可以采取的措施有_____ (任写一种); 加入硫酸的目的是_____。

(2)“浸取”时 Fe_2P 发生反应的离子方程式为_____。

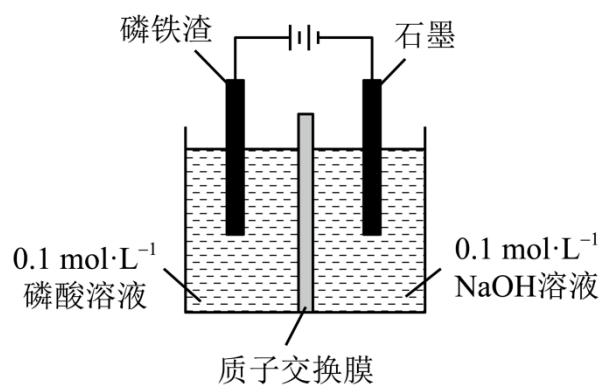
(3)“制备”过程中溶液的 pH 对磷酸铁产品中铁和磷的含量及 $\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{P})}$ 比值的影响如图所示[考虑到微量金属杂

质, 在 $\text{pH}=1$ 时, $\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{P})}$ 为 0.973 最接近理论值]。



在pH 范围为1~1.5 时，随pH 增大， $\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{P})}$ 明显增大，其原因是_____。

(4)工业上也可以用电解磷铁渣的方法制备 FePO_4 。



① FeP 在阳极放电的电极反应式为_____。

② 常温电解一段时间，测得溶液中 Fe^{3+} 浓度约为 $0.32\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，为了避免生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，应控制溶液的pH 不大于_____（已知： $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=4\times 10^{-38}$, $\lg 2=0.3$ ）。

(5)工业上还可以用可溶性三价铁盐在酸性溶液中与磷酸盐反应，通过氨水调节pH 得到磷酸铁，将 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 等体积混合充分反应后，静置，上层的清液中 $c(\text{PO}_4^{3-})$ 为_____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。【已知： $K_{\text{sp}}(\text{FePO}_4)=1.3\times 10^{-22}$ 】

【答案】(1) 将磷铁渣粉碎或适当增大硝酸浓度或搅拌 保持体系的酸度，防止生成 FePO_4

(2) $3\text{Fe}_2\text{P}+29\text{H}^++11\text{NO}_3^-=6\text{Fe}^{3+}+11\text{NO}\uparrow+3\text{H}_3\text{PO}_4+10\text{H}_2\text{O}$

(3)pH 增大，促进 Fe^{3+} 水解，生成了难溶性的氢氧化铁混入产品中



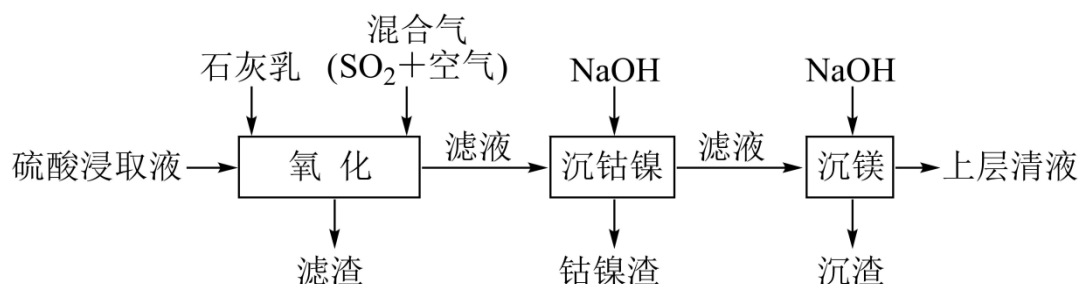
(5) 2.6×10^{-21}

【解析】由题给流程控制，向磷铁渣中加入稀硝酸和硫酸在 90°C 条件下浸取，将铁元素和磷元素转化为铁离子和磷酸，二氧化硅与混酸不反应，过滤得到含有二氧化硅的滤渣和滤液；向滤液中加入磷酸调节溶液中铁元素和磷元素的含量比，加入氨水调节溶液 pH，在 60°C 条件下将溶液中的铁元素、磷元素转化为磷酸铁沉淀，经分离提纯得到磷酸铁。(1) 将磷铁渣粉碎、适当增大硝酸浓度、搅拌等措施可以加快“浸取”等溶解速率；硝酸具有强氧化性，由分析可知，加入稀硝酸和硫酸在 90°C 条件下浸取的目的是将铁元素和磷元素转化为铁离子和磷酸，则加入硫酸的目的是为了保持体系的酸度，防止生成磷酸铁沉淀。(2) 由分析可知，加入稀硝酸和硫酸在 90°C 条件下浸取的目的是将铁元素和磷元素转化为铁离子和磷酸，则 Fe_2P 与混酸反应生成铁离子、磷酸、一氧化氮和水，反应的离子方程式为 $3\text{Fe}_2\text{P} + 29\text{H}^+ + 11\text{NO}_3^- = 6\text{Fe}^{3+} + 11\text{NO}\uparrow + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ 。(3) 铁离子在溶液中水解生成氢氧化铁和氢离子，溶液 pH 增大时，铁离子的水解程度增大生成氢氧化铁沉淀，导致在 pH 范围为 $1 \sim 1.5$ 时，随 pH 增大， $\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{P})}$ 明显增大。(4) ①

由图可知，与直流电源正极相连的磷铁渣为电解池的阳极，水分子作用下 FeP 在阳极失去电子发生氧化反应生成磷酸铁和氢离子，电极反应式为 $\text{FeP} + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = \text{FePO}_4 + 8\text{H}^+$ ；②由溶度积可知，为了避免溶液中铁离子转化为氢氧化铁沉淀，溶液中氢氧根离子浓度小于 $\sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{0.32 \text{ mol/L}}} = 5 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ ，则溶液的 pH 小于

$14 - 12 - \lg 2 = 1.7$ 。(5) 由题意可知，浓度均为 0.1 mol/L 硫酸铁和磷酸钠等体积混合后，溶液中铁离子浓度为 $\frac{0.1 \text{ V} \times 2 - 0.1 \text{ V}}{2 \text{ V}} = 0.05 \text{ mol/L}$ ，则由溶度积可知，溶液中磷酸根离子的浓度为 $\frac{1.3 \times 10^{-22}}{0.05 \text{ mol/L}} = 2.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$ 。

2. (2024 · 江苏南通如东中学，如东一高等高三 12 月学情调研，14) 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。



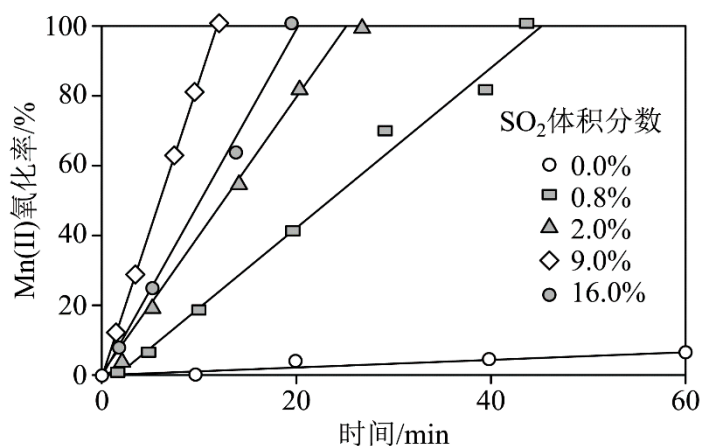
回答下列问题：

(1) 在一定温度下，用硫酸浸取已粉碎的镍钴矿时，提高浸取速率的方法为_____。(答出一条即可)

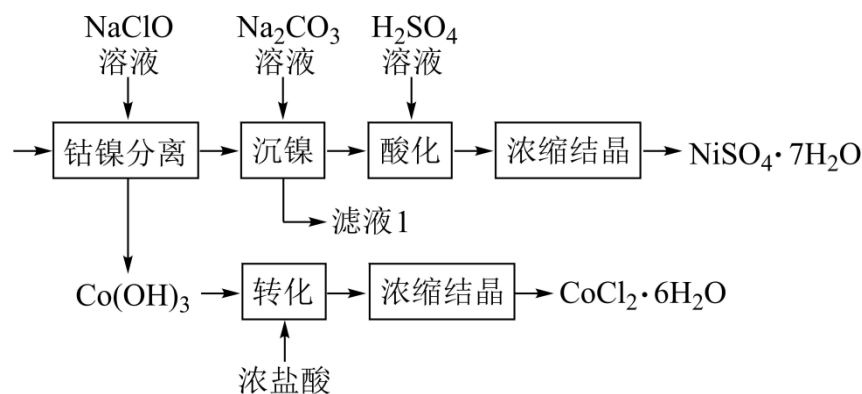
(2) “氧化”中，混合气在金属离子的催化作用下产生具有强氧化性的过一硫酸(H_2SO_5)，写出 H_2SO_5 的结构式：_____。

(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)

(4) “氧化”中保持空气通入速率不变，Mn(II)氧化率与时间的关系如图。SO₂体积分数为9%时，Mn(II)氧化速率最大；继续增大SO₂体积分数时，Mn(II)氧化速率减小的原因是_____。



(5) 将“钴镍渣”酸溶后，进行如下流程：

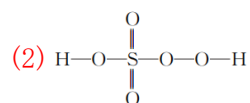


①写出“钴镍分离”时发生反应的离子方程式：_____。

②“镍钴分离”后溶液中 $c(\text{Ni}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，若“滤液1”中 $c(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则沉镍率=_____

(要求写出计算过程)。[已知： $K_{\text{sp}}(\text{NiCO}_3) = 1.0 \times 10^{-7}$ ，沉镍率 = $\frac{\text{因沉淀减少的 } c(\text{Ni}^{2+})}{\text{初始 } c(\text{Ni}^{2+})}$]

【答案】(1) 适当增大硫酸浓度



(4) SO₂有还原性，过多将会降低H₂SO₅的浓度，降低Mn(II)氧化速率

(5) ① $\text{ClO}^- + 2\text{Co}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 4\text{H}^+$ ②99%或0.99

【解析】混合气中的氧气具有强氧化性，酸性条件下，将Fe²⁺和Mn²⁺转化为Fe(OH)₃和MnO₂，Ca²⁺被与SO₄²⁻反应生成CaSO₄沉淀，Ni²⁺、Mg²⁺先后转化为氢氧化物沉淀，而实现镍、钴、镁元素的回收。(1) 提高浸取率可以适当增大硫酸浓度、适当升高温度、将镍钴矿粉碎增大接触面积等方法。(2) 过一硫酸可以看做

过氧化氢中的一个氢原子被磺酸基取代，因此结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 。(3) H₂SO₅的电离第一步完全，第

二步微弱，S主要以HSO₅⁻存在，-1价的O将Mn²⁺氧化为MnO₂，方程式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- = \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ 。

(4) SO₂有还原性，SO₂的体积分数较大时，SO₂将H₂SO₅还原，Mn(II)氧化速率减小。(5) 滤液中加NaClO

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/497120163101006153>