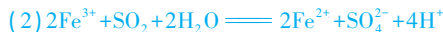


第三部分 元素篇

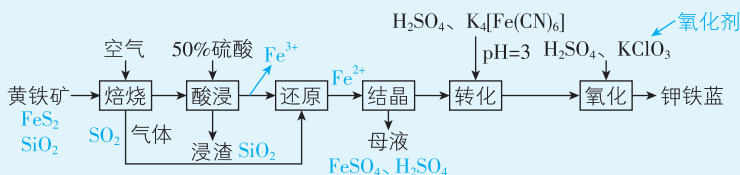
专题 1 常考元素篇(Fe、Si、Al、Mg)

强化训练

1. (1) 增大接触面积, 加快焙烧速率, 使焙烧更充分



思路明晰



原料: 主—— FeS_2

杂—— SiO_2

目标产物: $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

除杂元素: Si

焙烧: 发生反应的化学方程式为 $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$, 粉碎黄铁矿, 加快焙烧速率; 第(1)问

酸浸: Fe_2O_3 加入硫酸后溶解, 转化为 Fe^{3+} , SiO_2 不溶, 过滤得到浸渣;

还原: 焙烧产生的 SO_2 还原 Fe^{3+} , 使其转化为 Fe^{2+} ; 第(2)问

结晶: FeSO_4 溶液结晶得到 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 经过滤, 母液中含有 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 第(3)问

转化: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与加入的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 H_2SO_4 反应生成 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

氧化: $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与加入的 KClO_3 、 H_2SO_4 反应生成 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。 第(4)问

【解析】(5) ①电解时, 石墨 2 作阴极, 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 阳极区的 K^+ 通过阳离子交换膜进入阴极区, 使得石墨 2 电极附近生成 KOH ; ②石墨 1 是阳极, 发生氧化反应, 电极反应式为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

(6) ① K^+ 位于结构的体心处, 与 K^+ 距离相等且最近的 CN^- 的个数为 4; ②取图示结构单元作为研究对象, 利用均摊法可计算得一个结构单元中含有 1 个 K^+ 、1 个 Fe^{2+} 、1 个 Fe^{3+} 和 6 个 CN^- , 则一个结构单元的质量为 $\frac{307}{N_A}$ g, 体积为 $2a^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$, 因此

晶体的密度为 $\frac{3.07 \times 10^{32}}{2a^3 N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2. (1) Fe^{2+}

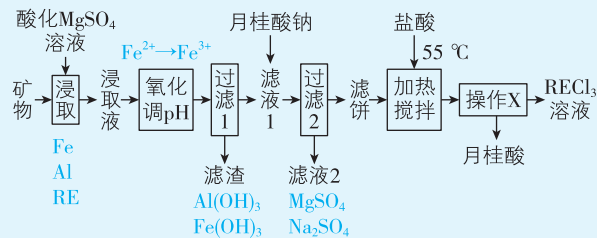


(4) ①加热搅拌, 使滤饼和盐酸充分混合, 增大接触面积, 加快反应速率 ②冷却结晶



思路明晰

工艺流程中物质的转化关系分析如下：



【解析】(1) 用酸化 MgSO_4 溶液浸取矿物后的浸取液中金属离子主要有 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} (可能有 Fe^{3+})、 Al^{3+} 和 RE^{3+} , 在氧化调 pH 操作中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。

(2) 调 pH 的目的是使 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉淀完全, 而 RE^{3+} 不能沉淀, 根据表中金属离子沉淀的相关 pH 可知, 要把 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 尽可能除去, 应使 $\text{pH} \geq 4.7$, 同时需要保证 RE^{3+} 不被沉淀, pH 需要小于 6.2, 且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 开始溶解时的 $\text{pH} = 8.8 > 6.2$, 可以达到目的, Al^{3+} 最终转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

(3) 滤液 2 中 Mg^{2+} 的浓度为 $2.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 Mg^{2+} 的物质的量浓度 $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{2.7}{24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $K_{\text{sp}}[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2\text{Mg}] = 1.8 \times 10^{-8}$ 可得, 镁离子开始沉淀时满足 $c^2(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-) \cdot c(\text{Mg}^{2+}) = 1.8 \times 10^{-8}$, 则 $c(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-) = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-8}}{0.1125}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以应确保“过滤 2”前溶液中 $c(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-)$ 小于此值。

(4) ①加热搅拌使滤饼和盐酸充分混合, 增大接触面积, 加快反应速率。②月桂酸的熔点为 44°C , 55°C 时其为液态, 固液分离前, 需要先冷却至月桂酸呈固态后再过滤。

(5) 滤液 2 是 Na_2SO_4 和 MgSO_4 的混合液, 将其酸化后可以在浸取环节中循环利用; 流程中产生的月桂酸经处理转化为月桂酸钠, 可在处理滤液 1 步骤中循环利用。

(6) 合金 Pt_3Y 中 Pt、Y 元素化合价均为 0, PtCl_4 中 Pt 为 +4 价, YCl_3 中 Y 为 +3 价, 生成 1 mol Pt_3Y 需还原 3 mol PtCl_4 和 1 mol YCl_3 , 故共转移 15 mol 电子。

专题 2 热考元素篇 (Li、Be、B、Ga)

强化训练

3. (1) $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ (2) 炭黑、有机粘合剂

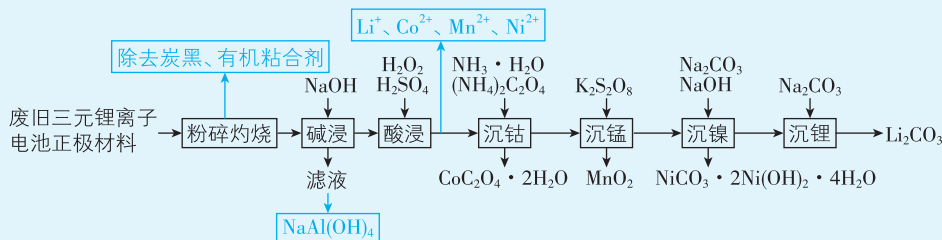
(3) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ OH^-

(4) 10^{-13} 10^{-12} 将 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 转化为稳定配离子, 避免“沉钴”时与 Co^{2+} 共沉淀

(5) $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 10\text{SO}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+$

(6) 防止锂离子沉淀, 影响镍离子和锂离子的分离

思路明晰



原料: 主—— $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$

杂——铝箔、炭黑、有机粘合剂

目标产物: 钴、锰、镍、锂

除杂元素: Al

粉碎灼烧: 炭黑、有机粘合剂燃烧, 转化为 CO_2 、 H_2O 等除去。 第(2)问

碱浸: 加入 NaOH 除去铝, 反应方程式为 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \uparrow$ 。

酸浸: 将金属元素转化成目标离子 Li^+ 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 。

沉钴: 加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 使 Co^{2+} 转化为 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

沉锰: 加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 先将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- , MnO_4^- 再与 Mn^{2+} 反应生成 MnO_2 沉淀, 反应方程式为 $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ 、 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ 。

沉镍: 加入 NaOH 、 Na_2CO_3 , 使 Ni^{2+} 转化为 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

沉锂: 加入 Na_2CO_3 , 使 Li^+ 转化为 Li_2CO_3 沉淀。

【解析】(1) 晶胞结构为六棱柱, Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 在顶点, 根据均摊法可得其个数均为 $2 \times \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$, 同理, Li^+ 在 6 个顶点, $6 \times \frac{1}{6} = 1$, 可得 $x = y = \frac{1}{3}$ 。

(3) 碱浸时, Al 与 OH^- 反应生成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 滤液中大量存在的阴离子为 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 和剩余的 OH^- 。

(4) 当 Co^{2+} 浓度等于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CoC}_2\text{O}_4)}{c(\text{Co}^{2+})} = \frac{1 \times 10^{-18}}{1 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{NiC}_2\text{O}_4) = 4 \times 10^{-10} > K_{\text{sp}}(\text{MnC}_2\text{O}_4) = 1 \times 10^{-13}$, Mn^{2+} 不沉淀, Ni^{2+} 就一定不沉淀, 当 Mn^{2+} 恰好不沉淀时, Mn^{2+} 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnC}_2\text{O}_4)}{c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{1 \times 10^{-13}}{0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故需调节的范围为 $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之前需先加入一定量氨水, 所加氨水的作用为将 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 转化为稳定配离子, 避免“沉钴”时与 Co^{2+} 共沉淀。

(5) “沉锰”过程中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 后, 溶液先变为紫红色, 可知有高锰酸根离子生成, 一段时间后紫红色又褪去可知高锰酸根离子又参与反应被消耗。

(6) 锂离子与碳酸根离子结合会生成碳酸锂沉淀, 为防止锂离子沉淀而影响镍离子和锂离子的分离, 需控制加入 Na_2CO_3 的量。

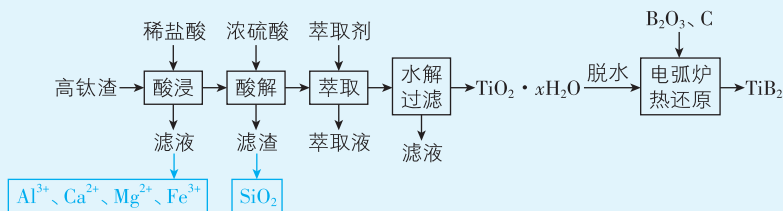
4. (1) SiO_2

(2) $\text{TiO}^{2+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \quad \text{H}_2\text{SO}_4$

(3) B_2O_3 高温下蒸气压大、易挥发, 只有部分参加了反应 $\text{TiC} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow{\text{高温}} \text{TiB}_2 + 2\text{CO}_2$

(4) ①6 24 ②C ③ $\left(\frac{\sqrt{2}r}{2a}, 0, 0\right)$

思路明晰



原料: 主—— TiO_2

杂—— SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3

目标产物: TiB_2

酸浸: 高钛渣中加入稀盐酸, Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 Fe_2O_3 与稀盐酸反应, 生成 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 进入滤液, TiO_2 和 SiO_2 不溶, 进入下一步骤;

酸解: TiO_2 溶于热的浓硫酸形成 TiO^{2+} , SiO_2 不溶, 进入滤渣; 第(1)问

萃取、水解过滤:经萃取后, TiO^{2+} 在沸水中水解形成 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 离子方程式为 $\text{TiO}^{2+} + (x+1)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$, 该工艺中, 经处理可循环利用的物质为 H_2SO_4 ; 第(2)问

热还原: $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 脱水, 在电弧炉中与 B_2O_3 、C 反应生成 TiB_2 。

【解析】(3) 仅增大配料中 B_2O_3 的用量, 产品中杂质 TiC 含量随 $w\%$ 增大而降低的原因是 B_2O_3 与杂质 TiC、CO 发生反应 $\text{TiC} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO} \xrightarrow{\text{高温}} \text{TiB}_2 + 2\text{CO}_2$ 。

(4) ①由晶胞结构可知 B_6 位于晶胞顶角, 晶胞中 B_6 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, 则 B 原子个数为 6, 该晶体的化学式为 CaB_6 , 位于晶胞顶角的每个 B_6 中有 3 个 B 原子与 Ca 原子距离最近且相等, 即 Ca 的配位数为 $3 \times 8 = 24$; ②由晶胞结构可知 B_6 为正八面体结构, 沿 z 轴方向位于上下顶点的 B 原子投影在正方形的顶点上, 其余原子投影在棱上, 则符合的投影图为 C; ③B—B 键的键长为 r nm, 则 M 原子距离坐标原点的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}r$ nm, M 原子分数坐标为 $\left(\frac{\sqrt{2}r}{2a}, 0, 0\right)$ 。

5. (1) $3d^{10}$ 8 mol

(2) $3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Na}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \downarrow + 6\text{H}^+$

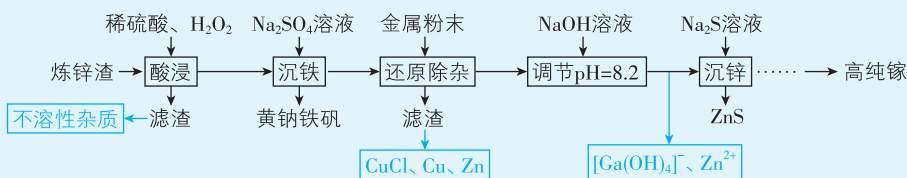
(3) ②直接调 pH 沉铁可能生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 不易除去 ③ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体容易吸附 Zn^{2+} 而造成 ZnS 产率降低

(4) 可除去 Cl^- , 发生的反应为 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}$, CuCl 难溶于水和稀酸, 可避免 Cl^- 影响镓的析出

(5) 当 pH 过高时, Zn^{2+} 将转化为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 较稳定不利于 ZnS 生成, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 直接沉淀, 会导致 ZnS 中混有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$

(6) 2.0×10^{-6}

思路明晰



原料: 主—— ZnO 、 GaCl_3

杂——不溶性杂质、 CuO 、 Fe_2O_3 、 FeO

目标产物: Ga 、 ZnS

除杂元素: Cu 、 Fe

酸浸: 加入稀硫酸、 H_2O_2 溶浸, 过滤掉不溶性杂质, 将 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 FeO 转化为 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 。

沉铁: 向滤液中加入 Na_2SO_4 溶液进行沉铁, 得到 $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 。

还原除杂: 根据题目信息可知, 溶液中的氯离子会影响镓的析出, 先加入 Cu 粉除去 Cl^- , 发生反应: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}$, 再加入过量 Zn 粉除去剩余 Cu^{2+} 。 第(4)问

调节 pH=8.2: 加入 NaOH 溶液调节 pH 为 8.2, 目的是将 Ga^{3+} 转化为 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 。 第(5)问

沉锌: 加入 Na_2S 溶液将 Zn^{2+} 转化为 ZnS 。

【解析】(1) 锌为 30 号元素, 价电子排布式为 $3d^{10}4s^2$, 则基态 Zn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^{10}$; $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 中, O 和 H 间存在 σ 键, O 与 Ga 以 σ 键结合, 1 mol $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 中含有 σ 键的物质的量为 8 mol。

(2) “沉铁”时, 加入硫酸钠生成黄钠铁矾沉淀, 此时溶液呈酸性, 根据电荷守恒、原子守恒即可写出离子方程式。

(6) 设反应 $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + \text{NH}_4^+$ 平衡常数为 K_1 , 则 $K_1 = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c\{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- \}}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times \frac{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})}{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times [c^3(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})] \times \frac{c\{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- \}}{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ga}^{3+})} = K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \times K_{\text{sp}}[\text{Ga}(\text{OH})_3] \times K = 2.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-35} \times 1.0 \times 10^{34} = 2.0 \times 10^{-6}$ 。

专题3 热考元素篇(Ti、Co、Ni)

强化训练

6. (1) $3\text{d}^2 4\text{s}^2$

(2) $\text{FeTiO}_3 + 4\text{H}^+ \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 100 °C、2 h 或 90 °C、5 h

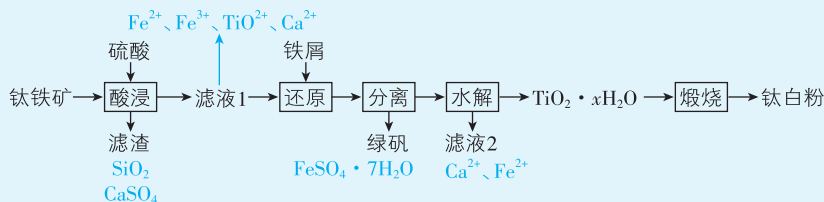
(3) 将 Fe^{3+} 全部还原为 Fe^{2+} , 同时防止 Fe^{2+} 被氧化

(4) 促进水解, 防止形成胶体, 便于过滤分离 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

(5) AC

(6) 增大反应的(热力学)趋势, 提高四氯化钛的产率

思路明晰



原料: 主—— FeTiO_3

杂—— CaO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2

目标产物: TiO_2

除杂元素: Ca 、 Fe 、 Si

酸浸: 加入硫酸后, FeTiO_3 转化为 TiO^{2+} 、 Fe^{2+} , Fe_2O_3 转化为 Fe^{3+} 、 CaO 转化为微溶的 CaSO_4 、 SiO_2 不与酸反应, CaSO_4 、 SiO_2 进入滤渣; 第(2)问

还原: 滤液1中加入铁屑, 将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} , 同时防止 Fe^{2+} 被氧化; 第(3)问

分离: 将溶液蒸发浓缩、冷却结晶、过滤得到绿矾 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

水解: TiO^{2+} 经过水解后得到难溶物 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;

煅烧: $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 煅烧失水生成为钛白粉(TiO_2)。

【解析】(1) Ti 是 22 号元素, 基态原子的价层电子排布式为 $3\text{d}^2 4\text{s}^2$ 。

(2) “酸浸”是加入硫酸后, FeTiO_3 与 H^+ 发生反应转化为 TiO^{2+} 、 Fe^{2+} , 根据电荷守恒、原子守恒可得离子方程式; 当 Fe 的浸出率为 70% 时, 对应 100 °C 和 90 °C 两条曲线, 对应的时间分别为 2 h、5 h。

(3) 加入过量铁粉, 确保将 Fe^{3+} 全部还原为 Fe^{2+} , 同时防止 Fe^{2+} 被氧化。

(5) Mg 与 TiCl_4 反应制备金属钛, 利用的是热还原法, Mg 做还原剂。高炉炼铁是利用 CO 高温还原 Fe_2O_3 制备 Fe, 属于热还原法, A 正确; 电解熔融 NaCl 制钠, 属于电解法, B 错误; 铝热反应制锰, 是高温下 Al 与 MnO_2 反应生成 Mn 和 Al_2O_3 , 属于热还原法, C 正确; Ag_2O 分解制银, 属于热分解法, D 错误。

(6) 方法①为吸热反应, 方法②为放热反应, 且为熵增反应, 故加 C(s) 的目的是增大反应的热力学趋势, 提高四氯化钛的产率。

7. (1) 2:3



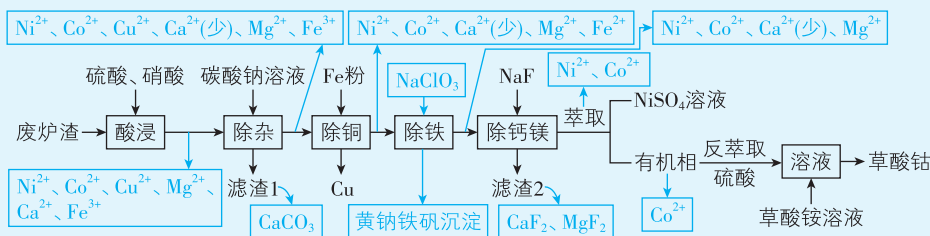
(3) pH 偏低, 氢离子浓度过大, 与氟离子生成弱酸 HF 镁离子沉淀完全时, $c(\text{F}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{7.5 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

$\sqrt{7.5 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时, $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{c^2(\text{F}^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{7.5 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 未沉淀完全

(4) P507 4

(5) 有晶膜析出时

思路明晰



原料: 主——Ni、Co
杂——Cu、Mg、Ca、Fe 的氧化物
目标产物: Ni、Co、Cu
除杂元素: Mg、Ca、Fe

酸浸: 加入硫酸和硝酸的混酸, 金属元素转化为可溶性盐;

除杂: 加入 Na_2CO_3 溶液使钙元素部分转化为 CaCO_3 沉淀, 过滤得到含有 CaCO_3 的滤渣 1 和滤液;

除铜: 加入铁粉, 发生反应 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$, 过滤得到铜和滤液;

除铁: 加入 NaClO_3 可将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 其本身被还原为 Cl^- , 调节溶液 pH 将铁离子转化为黄钠铁矾沉淀, 过滤得到黄钠铁矾和滤液;

第(2)问

除钙镁: 加入 NaF , 将溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 转化为 CaF_2 、 MgF_2 沉淀, 过滤得到含有 CaF_2 、 MgF_2 的滤渣 2 和滤液;

萃取: 加入萃取剂萃取溶液中的 Co^{2+} , 分液得到 NiSO_4 溶液和有机相;

反萃取: 加入硫酸反萃取, 分液得到 CoSO_4 溶液;

得到草酸钴: 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 将钴离子转化为 CoC_2O_4 沉淀, 过滤得到 CoC_2O_4 。

【解析】(1) 镍元素的原子序数为 28, 基态 Ni^{2+} 的价电子排布式为 3d^8 , 未成对电子数为 2, 钴元素的原子序数为 27, 基态 Co^{2+} 的价电子排布式为 3d^7 , 未成对电子数为 3, 两者未成对电子数之比为 2:3。

(3) HF 是弱酸, 除钙镁时, 随 pH 降低, 溶液中氢离子浓度增大, 溶液中的氟离子与氢离子反应生成 HF 导致氟化钠的用量急剧增加。

(4) 由图可知, 萃取剂为 P204 时, 相同 pH 条件下 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的萃取率相差不大, 而萃取剂为 P507 时, 溶液 pH 为 4 的条件下, Co^{2+} 萃取率很高, Ni^{2+} 的萃取率很低, 故应选择的萃取剂是 P507, 最佳 pH 在 4 左右。

8. (1) CuS

(2) 会产生 H_2S 气体, 污染环境

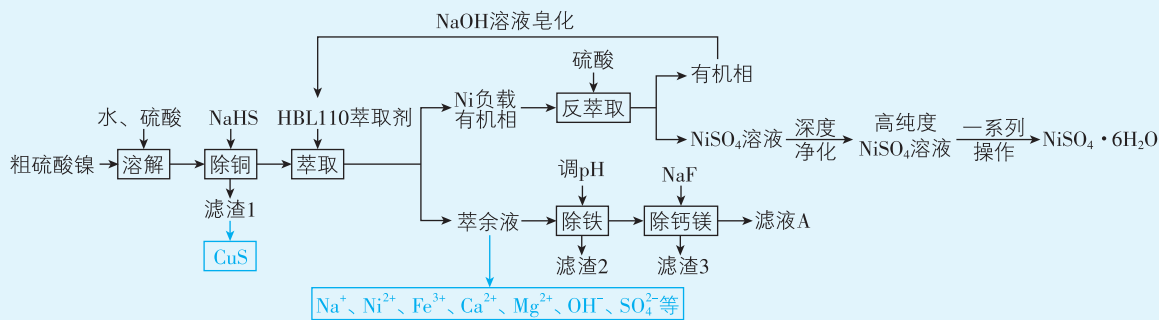
(3) 由萃取原理 $\text{Ni}^{2+} + 4\text{B} + 2\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}-\text{Bi}-\text{A} + 2\text{H}^+$ 可知, 加入 NaOH 溶液, 消耗掉生成的 H^+ , 使得平衡正向移动 75% Ni

的萃取率低于 100%, 滤液 A 中含有 Ni^{2+} , 返回“萃取”工序重新萃取, 可提高 Ni 元素的利用率

(4) MgF_2 否

(5) ①当滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 标准液后,溶液由橙黄色变为紫色,且半分钟内不变回橙黄色 ②17.3

思路明晰



原料:主—— NiSO_4

杂—— Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子

目标产物: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

除杂元素: Cu 、 Fe 、 Ca 、 Mg

溶解:加入水、硫酸溶解粗硫酸镍;

除铜:加入 NaHS 除铜, Cu^{2+} 转化为 CuS 沉淀, 滤渣 1 为 CuS ; 第(1)问

萃取:加入 HBL110 萃取剂进行萃取, 得到 Ni 负载有机相和萃余液, 萃余液中含有 Na^+ 、 Ni^{2+} (部分)、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 等离子;

反萃取: Ni 负载有机相加入硫酸进行反萃取, 得到 NiSO_4 溶液和有机相, 有机相含酯类有机物 B 与磺酸类有机物 HA ;

一系列操作: NiSO_4 溶液经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥, 得到 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

除铁:调溶液 pH 使 Fe^{3+} 转化为沉淀进入滤渣 2;

除钙镁:加入 NaF 除去钙、镁, 生成 CaF_2 和 MgF_2 沉淀进入滤渣 3, “滤液 A” 含有 Ni^{2+} (部分)。 第(4)问

【解析】(2) NaHS “除铜” 发生反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow$, 产生的 H_2S 气体有毒, 会污染环境。

(3) HBL110 萃取剂是由酯类有机物 B 与磺酸类有机物 HA 按一定比例混合组成, 萃取 Ni^{2+} 的原理为 $\text{Ni}^{2+} + 4\text{B} + 2\text{HA} \rightleftharpoons$

$\begin{matrix} \text{B} & & \text{B} \\ & \diagdown & / \\ \text{A}-\text{Bi} & - & \text{A} + 2\text{H}^+ \\ & / & \diagdown \\ \text{B} & & \text{B} \end{matrix}$, 加入 NaOH 溶液, 消耗掉生成的 H^+ , 使得平衡正向移动, 提高镍萃取率; 皂化率最佳取值为 75%, 此时 Ni 的

萃取率较高, 同时, Fe 、 Ca 、 Mg 的萃取率较低; 结合图中信息分析, 实际生产中将“滤液 A” 返回至“萃取” 工序的原因: Ni 的萃取率低于 100%, 滤液 A 中仍含有 Ni^{2+} , 返回“萃取” 工序重新萃取, 可提高 Ni 元素的利用率。

(4) CaF_2 和 MgF_2 沉淀类型相同, 且 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) > K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)$, 故 MgF_2 先沉淀; 当 Ca^{2+} 开始沉淀时, $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot$

$$c^2(\text{F}^-) = 0.053 \times c^2(\text{F}^-) = 5.3 \times 10^{-9}, c(\text{F}^-) = 10^{-3.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{此时 } c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c^2(\text{F}^-)} = \frac{6.5 \times 10^{-11}}{10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} >$$

$1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即当 CaF_2 开始沉淀时, MgF_2 还未完全沉淀。

(5) ①在 Ni^{2+} 与 H_2Y^{2-} 恰好完全反应之前, 溶液呈橙黄色, 恰好完全反应后, 溶液将会呈指示剂的紫色, 且半分钟内不恢复原色, 所以滴定终点的现象: 当滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 标准液后, 溶液由橙黄色变为紫色, 且半分钟内不变回橙黄色; ②由 $\text{Ni}^{2+} +$

$\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons [\text{NiY}]^{2-} + 2\text{H}^+$ 可知, $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 17.60 \text{ mL} \times 10^{-3} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 镍元素的质量分数为

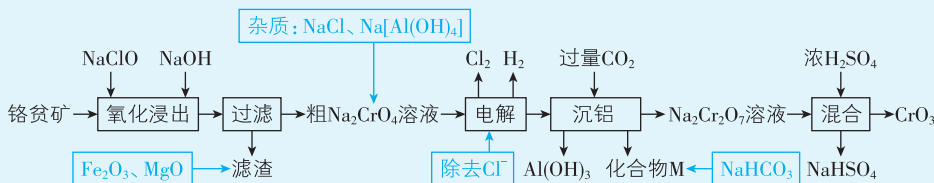
$$\frac{1.76 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}}{3.00 \text{ g}} \times 100\% \approx 17.3\%。$$

专题 4 热考元素篇(Cr、Mn、V)

强化训练



思路明晰



原料:主—— $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

杂—— Fe_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3

目标产物: CrO_3

除杂元素: Fe 、 Mg 、 Al

氧化浸出: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 被 NaClO 氧化生成 Fe_2O_3 和 Na_2CrO_4 , NaClO 被还原为 NaCl , 同时, Al_2O_3 与 NaOH 反应生成 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, MgO 、 Fe_2O_3 不参与反应; 第(1)问

过滤: 不溶物 Fe_2O_3 、 MgO 进入滤渣,粗 Na_2CrO_4 溶液中还含有 NaCl 、 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; 第(2)问

电解: 除去溶液中的氯元素,电解后得到的溶液中含 Na_2CrO_4 、 NaOH 、 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$;

沉铝: 通入过量 CO_2 发生的反应有 $\text{CO}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 \downarrow$ 、 $\text{CO}_2 + \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaHCO}_3 \downarrow$ 、 $2\text{CO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaHCO}_3 \downarrow$, 化合物 M 为 NaHCO_3 , 常温下, NaHCO_3 溶解度较小, 易形成晶体析出;

混合: 由于浓硫酸的密度较大, 在与 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液“混合”时, 应向 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中缓慢加入浓硫酸并不断搅拌, 防止局部温度上升过快, 引起液体飞溅; 两者混合时, 发生反应 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \longrightarrow 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{CrO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

..... 第(4)问

【解析】(3) 由 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq}) + \text{H}^{+}(\text{aq})$ $K = 1 \times 10^{-13.37}$ 可知, $K = 1 \times 10^{-5.5} \times c(\text{H}^{+})$, 则 $c(\text{H}^{+}) = 1 \times 10^{-7.87} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 结合常温下 $K_w = c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{OH}^{-}) = 1 \times 10^{-14}$, 则 $c(\text{OH}^{-}) = 10^{-6.13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又因为 $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^{-}) = 1 \times 10^{-33}$, $c(\text{Al}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^{-})} = 1 \times 10^{-14.61} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) 设该铬贫矿中 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 的百分含量为 x , 根据铬守恒列关系式: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 \sim 2\text{CrO}_3$, $M[\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2] = 224 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{CrO}_3) = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 得到 $\frac{1400 \text{ g} \times 80\% \times x}{224 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 = \frac{200 \text{ g}}{100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$, 解得 $x = 20\%$ 。

(6) 化合物 M 为 NaHCO_3 , NaHCO_3 受热易分解, 化学方程式为 $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, 生成的 CO_2 可用于“沉铝”过程。

10. (1) 增大原料间的接触面积, 加快焙烧反应速率, 使反应更充分 有

(2) 磁选(或用磁铁吸引)

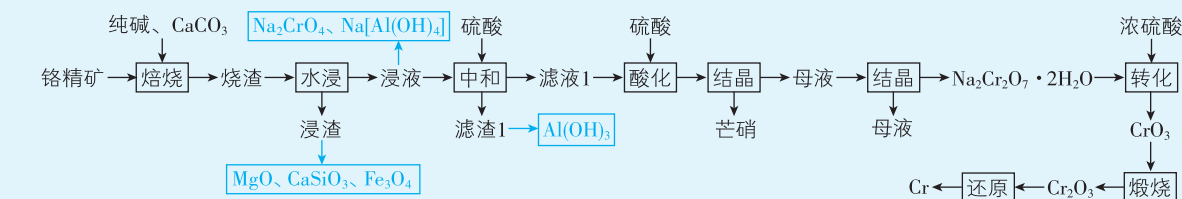
(3) 合并会导致 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解而使杂质不能除尽 Na^{+}



(5) Al

(6) 棱心或体心 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right)$ 或 $\left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right)$

思路明晰



原料: 主—— $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
 杂—— Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2
 目标产物: Cr
 除杂元素: Al、Mg、Si、Fe

焙烧: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 分别与 Na_2CO_3 反应生成 Fe_3O_4 、 Na_2CrO_4 、 NaAlO_2 ， SiO_2 与 CaCO_3 反应生成 CaSiO_3 ， MgO 不反应，原料混合后球磨，加快焙烧反应速率；…………… 第(1)问

水浸: 加水后， Fe_3O_4 、 CaSiO_3 、 MgO 难溶于水，转化为浸渣，浸液中含有 Na_2CrO_4 、 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ，可用磁铁吸引的方法从浸渣中分离出 Fe_3O_4 ；…………… 第(2)问

中和: 加入 H_2SO_4 将 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去；

酸化: 滤液1“酸化”是将 CrO_4^{2-} 充分转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ；…………… 第(3)问

结晶: 第一次结晶析出 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、第二次结晶析出 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；

转化: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加浓硫酸转化为 CrO_3 ；…………… 第(4)问

煅烧: CrO_3 煅烧的化学方程式为 $4\text{CrO}_3 \xrightarrow{\text{煅烧}} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$ ，得到 Cr_2O_3 ；

还原: Cr_2O_3 在还原剂 (H_2 、 CO 、Al 等) 作用下生成金属 Cr。

【解析】(1) “焙烧”之前常将原料混合后球磨，可以增大原料间的接触面积，加快焙烧反应速率，使反应更充分；“焙烧”过程中 Fe、Cr 元素化合价升高，有氧气参加反应。

(2) Fe_3O_4 具有磁性，从浸渣中分离出 Fe_3O_4 的简单方法为磁选。

(3) “中和”是将 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而除去，“酸化”是将 CrO_4^{2-} 充分转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 而提高产品产率，合并会导致 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解而使杂质不能除尽，故两步工序不能合并。第一次“结晶”所得母液中溶质主要为 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 ，含有的主要金属阳离子为 Na^+ 。

(4) “转化”过程中 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在浓硫酸作用下转化为 CrO_3 ，根据原子守恒即可写出反应的化学方程式。

(5) 实际工业生产中，“还原”工序可通过铝热反应实现 Cr 的冶炼，需要的还原剂为 Al。

(6) 晶胞为对称结构，将结构单元平移至晶胞结构中，结构单元位于晶胞上、外侧，则 M 点位于面心，位于上、里侧，则 M 点位于棱心，位于下、外侧，则 M 点位于晶胞的体心，位于下、里侧，则 M 点位于晶胞的面心，则图甲中 M 点在晶胞中的位置为

面心或棱心或体心；若 M 点在面心位置，则其原子分数坐标为 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right)$ 或 $\left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right)$ 。

11. (1) 第四周期第ⅦB族 $3d^{10}4s^1$



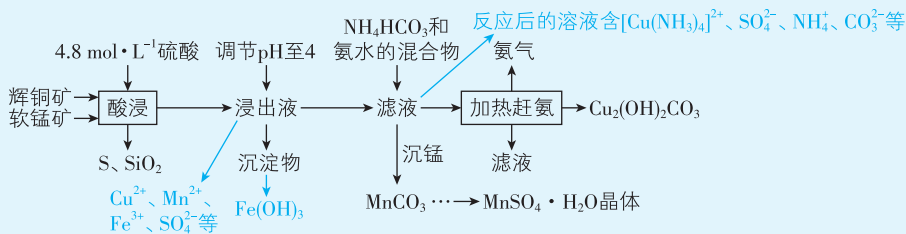
(4) A

(5) NH_3 中心 N 原子有孤电子对, Cu^{2+} 有空轨道, 二者可形成配位键

(6) $\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

(7) 混有硫酸盐杂质(或部分晶体失去结晶水)

思路明晰



原料: 主—— Cu_2S 、 MnO_2
 杂—— SiO_2 、 Fe_2O_3
 目标产物: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
 除杂元素: S、Fe、Si

酸浸: 已知 MnO_2 有较强的氧化性, 能将 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} , 而“酸浸”后产物有 S 单质, 由于加入的是稀硫酸, 不能氧化硫离子, 所以推测该过程的主要反应是 Cu_2S 与 MnO_2 在酸性条件下反应生成 S、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} , 而杂质 Fe_2O_3 与 H^+ 反应生成 Fe^{3+} , SiO_2 不发生反应, 过滤后, S 和 SiO_2 进入滤渣中, 浸出液中主要含有 CuSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等; … 第(2)问

调节 pH 至 4: 结合已知信息③可知, Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀;

沉锰: 沉锰过程中 HCO_3^- 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Mn^{2+} 反应产生 NH_4^+ 、 H_2O 和 MnCO_3 沉淀, 结合质量守恒和电荷守恒可书写离子方程式; … 第(6)问

加热赶氨: 由已知信息②可知, 加热时, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 分解生成 NH_3 与 Cu^{2+} , Cu^{2+} 与 CO_3^{2-} 、 H_2O 作用生成碱式碳酸铜沉淀。

【解析】(1) Mn 在元素周期表中的位置为第四周期第 VII B 族; 基态 Cu 原子价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$ 。

(3) MnO_2 可以和浓盐酸在加热条件下反应生成氯气, 结合得失电子守恒、质量守恒可以书写化学方程式, 所以不可以用浓盐酸代替稀硫酸。

(4) 产品为硫酸锰和碱式碳酸铜, 浸出液为酸性溶液, 用 CuO 调节 pH 不引入杂质, A 符合题意。

(7) 用标准 BaCl_2 溶液测定样品中 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量分数时, 是通过测定 SO_4^{2-} 含量来测定样品纯度, 纯度大于 100% 说明样品中 SO_4^{2-} 含量偏大, 所以可能混有硫酸盐杂质或部分晶体失去结晶水。

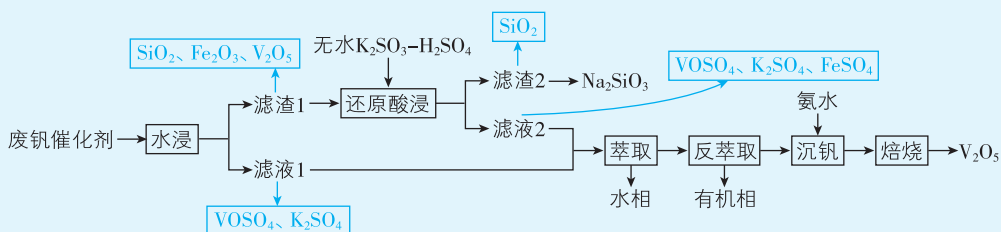
12. (1) 增大催化剂与水的接触面积, 提高溶解速率与浸出率

(2) $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(3) ①避免 VO^{2+} 水解程度增加生成 $\text{VO}(\text{OH})_2$, 影响钒的浸出率 ② $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ③空轨道

(4) 酸性 (5) 0.5

思路明晰



水浸:加水,能溶于水的 VOSO_4 、 K_2SO_4 进入“滤液 1”,难溶于水的 V_2O_5 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 进入“滤渣 1”,“水浸”前将催化剂粉碎,增大与水的接触面积,提高溶解速率和浸出率; 第(1)问

还原酸浸: V_2O_5 、 Fe_2O_3 在 H_2SO_4 作用下,分别被 K_2SO_3 还原为 VO^{2+} 、 Fe^{2+} ,进入滤液 2, SiO_2 进入滤渣 2;

萃取:用有机试剂对来自“滤液 2”与“滤液 1”的 VO^{2+} 进行萃取,分离出 Fe^{2+} 和 K^+ ;

反萃取:再从有机相中分离出 VO^{2+} ;

沉钒:加氨水沉钒, VO^{2+} 转化为 $\text{VO}(\text{OH})_2$, $\text{VO}(\text{OH})_2$ 在 O_2 参与下“焙烧”得到 V_2O_5 。 第(5)问

【解析】(2)“滤渣 2”主要成分是 SiO_2 ,其转化为 Na_2SiO_3 的方法,常见的有两种,分别是与 NaOH 溶液、 Na_2CO_3 (高温)反应,考虑生产成本选用 NaOH 溶液。

(3)①“还原酸浸”时,硫酸的用量会影响钒的浸出率,pH 超过 1.2 时, VO^{2+} 水解程度增加会生成 $\text{VO}(\text{OH})_2$,水解产物会进入滤渣中影响钒的浸出率;②过程中除了有 VO_2^+ 被还原成 VO^{2+} ,还涉及 Fe_2O_3 与 SO_3^{2-} 反应生成 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} , V_2O_5 与 SO_3^{2-} 反应等氧化还原反应;③由图可知,和 V 形成配位键的 P、O、Cl 均含有孤电子对,故 V 提供的是空轨道。

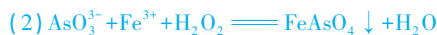
(4)“萃取”时选择有机萃取剂,原理是 $\text{H}_2\text{R}(\text{有机层}) + \text{VO}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{VOR}(\text{有机层})$,”反萃取”应让平衡逆向移动,使水层中的 VO^{2+} 变多,故选择在酸性环境中进行。

(5) $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀经焙烧得到 V_2O_5 的化学方程式为 $4\text{VO}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$,若得到 1 mol V_2O_5 产品,则消耗空气中 O_2 的物质的量为 0.5 mol。

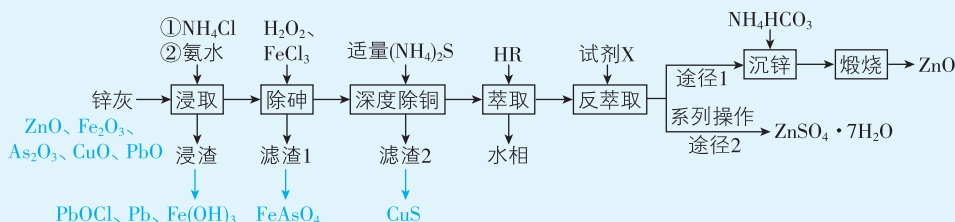
专题 5 热考元素篇(Cu、Zn)

强化训练

13. (1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$



思路明晰



原料:主—— ZnO
 杂—— Fe_2O_3 、 As_2O_3 、 CuO 、 PbO
 目标产物: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnO
 除杂元素: Fe 、 As 、 Cu 、 Pb

浸取: 加入 NH_4Cl 、氨水, 结合题目信息, ZnO 和 CuO 转化为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 进入溶液, Fe_2O_3 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2O_3 转化为 AsO_3^{3-} , PbO 转化为 PbOCl 与 Pb , 难溶物 PbOCl 、 Pb 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进入浸渣中; …… 第(1)问

除砷: 加入 H_2O_2 , 将 AsO_3^{3-} 氧化为 AsO_4^{3-} , 加入 FeCl_3 转化为 FeAsO_4 沉淀; …………… 第(2)问

深度除铜: 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 转化为 CuS 沉淀;

萃取: 用有机萃取剂(用 HR 表示)萃取出 Zn^{2+} ;

反萃取: 加入 H_2SO_4 反萃取, 重新释放出 Zn^{2+} ; …………… 第(4)问

沉锌: Zn^{2+} 与 HCO_3^- 反应生成难溶物 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$; …………… 第(5)问

煅烧: $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$ 煅烧生成 ZnO 、 CO_2 、 H_2O 。

【解析】(3) 深度除杂标准: 溶液中 $\frac{n(\text{杂质离子})}{n\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}} \leq 2.0 \times 10^{-6}$, 若深度除铜所得滤液中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的浓度为

$$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{要达到标准, 则 } c(\text{Cu}^{2+}) \leq 2.0 \times 10^{-6} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{S}^{2-}) \geq \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{4.0 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$$

$$1.6 \times 10^{-29} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

(6) 从 ZnSO_4 溶液中获得 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 一系列操作包括蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥; $28.7 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物

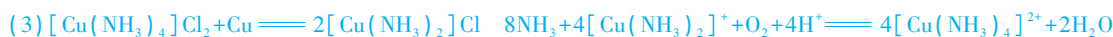
质的量为 $\frac{28.7 \text{ g}}{287 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1 \text{ mol}$, 由 Zn 元素守恒可知, 生成 ZnSO_4 或 ZnO 时, 物质的量均为 0.1 mol , 若生成 ZnSO_4 , 则质量

为 16.10 g (250°C), 若生成 ZnO , 则质量为 8.10 g (930°C), 故 $B \rightarrow D$ 的过程中, ZnSO_4 转化为 ZnO , 根据得失电子守恒, 产

生的两种气体是 SO_2 与 O_2 , 故可得化学方程式 $2\text{ZnSO}_4 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 。

14. (1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

(2) Fe



(4) 盐酸和液氨反应放热



(6) 防止干燥过程中 CuCl 被空气中的 O_2 氧化

【解析】(1) 深蓝色溶液①中应含 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 铜毛丝与空气、盐酸、足量液氨反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 。

(2) 铜包钢经浸取、过滤后得到的滤渣用于炼钢, 则滤渣主要成分应为铁单质。

(3) 浸取时, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 与 Cu 发生归中反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, 结合原子守恒、得失电子守恒写出化学方程式。氧化时, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 与空气中 O_2 、 NH_3 、 HCl 反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, 根据得失电子守恒、电荷守恒、原子守恒可写出离子方程式。

(4) 由题意可知, 环境温度低但浸取液再生后不需额外加热, 所以浸取液再生过程中有放热过程, 经分析可推测出原因是盐酸和液氨反应放热。

(5) 中和工序后经过洗涤和真空干燥得到 CuCl , 后两个步骤主要是物理变化, 所以中和工序的产物之一就是 CuCl , 题给主反应是非氧化还原反应, 根据电荷守恒和原子守恒配平即可补全离子方程式。

(6) 铜元素的常见价态有 +1 和 +2 价, 溶液中或湿润时 +2 价铜更稳定, CuCl 中的 Cu 为 +1 价, 产物 CuCl 经洗涤后表面会残留少量水分, 若常压下使用热风干燥, CuCl 会被氧化, 所以采用真空干燥的目的是防止干燥过程中 CuCl 被空气中的氧气氧化。

专题 6 涉考元素篇 (Pb、W、Ce)

强化训练

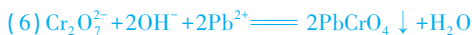
15. (1) 六 IV A 哑铃



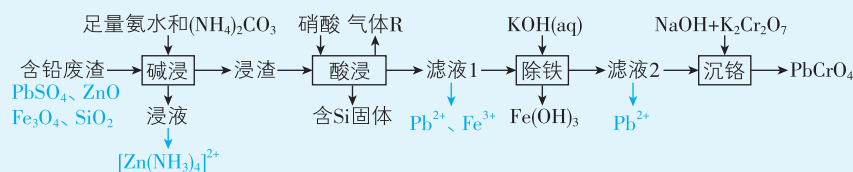
(3) 由无色变为红棕色

(4) $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(5) $3 \leq \text{pH} < 7$



思路明晰



原料: 主—— PbSO_4

杂—— Fe_3O_4 、 SiO_2 、 ZnO

目标产物: PbCrO_4

除杂元素: Zn 、 Fe 、 Si

碱浸: 加入足量氨水、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 进行碱浸, PbSO_4 转化生成的 PbCO_3 以及不参加反应的 Fe_3O_4 、 SiO_2 一并进入浸渣中, ZnO 转化为 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 进入浸液中。…………… 第(2)问

酸浸: 加入硝酸, 与 PbCO_3 反应生成 Pb^{2+} 、 CO_2 , Fe_3O_4 与 HNO_3 反应生成 Fe^{3+} 、 NO , R 为 CO_2 和 NO ; SiO_2 不参加反应, 过滤除去。

除铁: 向滤液 1 中加入 KOH 调节 pH 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 除去 Fe^{3+} 。

沉铬: 向滤液 2 中加入 NaOH 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 发生反应的离子方程式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- + 2\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{PbCrO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

…………… 第(6)问

【解析】(1) 铅为 82 号元素, 位于周期表第六周期 IV A 族, 基态铅原子价电子排布式为 $6s^2 6p^2$, 则最高能级上电子云轮廓图为哑铃形。

(3) 6.3 g (即 0.1 mol) HNO_3 作氧化剂时转移 0.3 mol 电子, 则 N 元素化合价降低 3 价, 生成 NO , NO 与氧气反应生成红棕色气体 NO_2 , 故气体 R 在空气中的颜色变化为由无色变为红棕色。

(4) 由图知, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下进行“酸浸”, 铅元素浸出率最高, 则“酸浸”最佳条件为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(5) “除铁”时要使铁离子沉淀完全同时防止铅离子沉淀, 常温下, 若测得“酸浸”后得到的溶液中 $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

则 Pb^{2+} 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-16}}{0.01}}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时溶液 $\text{pH} = 7$, 即应控制溶液的 $\text{pH} < 7$; $c(\text{Fe}^{3+}) \leq$

$1.0 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表明 Fe^{3+} 已完全沉淀, 则 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-38}}{10^{-5}}}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时溶液 $\text{pH} = 3$, 即应控

制溶液的 $\text{pH} \geq 3$, 故“除铁”中控制 pH 范围为 $3 \leq \text{pH} < 7$ 。

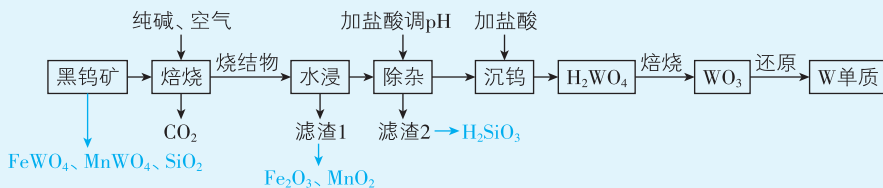
16. (1) 增大黑钨矿与纯碱、空气的接触面积, 加快化学反应速率 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$

(2) Fe_2O_3 、 MnO_2 H_2SiO_3 (3) 铝

(4) $\text{WO}_4^{2-} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaWO}_4 + 2\text{OH}^-$ 10^4 (或 $10\ 000$)

(5) ① $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ ② $\frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{840}{\rho N_A}} \times 10^{10}$

思路明晰



FeWO_4 、 MnWO_4 加纯碱、通空气“焙烧”生成氧化铁、二氧化锰、钨酸钠和二氧化碳，二氧化硅与纯碱反应生成硅酸钠和二氧化碳，烧结物“水浸”，氧化铁和二氧化锰不溶于水，过滤除去，滤液中加盐酸调节 pH 将硅酸钠转化为硅酸沉淀过滤除去，再加盐酸，将钨酸钠转化为钨酸沉淀，“焙烧”后生成 WO_3 ， WO_3 经“还原”生成 W 单质，据此分析解答。

【解析】(1) 黑钨矿“焙烧”前充分研磨，可以增大矿物与碳酸钠和空气的接触面积，从而加快反应速率；焙烧过程中矿物中的二氧化硅与碳酸钠反应生成硅酸钠和二氧化碳，化学方程式为 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{焙烧}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ 。

(2) 由思路明晰可知，“滤渣 1”为 Fe_2O_3 、 MnO_2 ，“滤渣 2”为 H_2SiO_3 。

(3) 将 WO_3 还原成 W 单质，可选用活泼金属铝，利用铝热反应置换出 W。

(4) Na_2WO_4 溶液加入石灰乳中得到大量钨酸钙，反应的离子方程式为 $\text{WO}_4^{2-} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaWO}_4 + 2\text{OH}^-$ ，该反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}(\text{CaWO}_4)}$ ，由图乙可知当 $\text{pc}(\text{OH}^-) = 1$ 时， $\text{pc}(\text{Ca}^{2+}) = 4$ ，当 $\text{pc}(\text{WO}_4^{2-}) = 6$ 时，

$$\text{pc}(\text{Ca}^{2+}) = 4, K = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{10^{-4} \times (10^{-1})^2}{10^{-4} \times 10^{-6}} = 10^4 \text{ (或 } 10\,000\text{)}。$$

$$\text{pc}(\text{Ca}^{2+}) = 4, K = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{10^{-4} \times (10^{-1})^2}{10^{-4} \times 10^{-6}} = 10^4 \text{ (或 } 10\,000\text{)}。$$

(5) ① A 原子的分数坐标为 $(0, 1, 0)$ ，原点位于 A 的正后方顶角处，Mn、Al 位于小立方体体心，则 B 原子分数坐标为

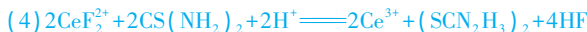
$$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)。$$

$$\text{② 晶胞中，Cu 数目为 } 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 8, \text{ Al 数目为 } 4, \text{ Mn 数目为 } 4, \text{ 1 个晶胞的质量为 } \frac{4 \times (27 + 55 + 2 \times 64)}{N_A} \text{ g} = \frac{840}{N_A} \text{ g, 该合金晶体的密度为 } \rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \text{ 则晶胞参数为 } \sqrt[3]{\frac{840}{\rho N_A}} \text{ cm, 最近的两个 Al 原子间的距离是晶胞面对角线长的一半，晶胞的面对角线长为 } \sqrt{2} \times \sqrt[3]{\frac{840}{\rho N_A}} \text{ cm, 所以最近的两个 Al 原子间的距离为 } \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{840}{\rho N_A}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times \sqrt[3]{\frac{840}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}。$$

17. (1) 将氟碳铈矿粉碎以增大接触面积 (或适当升高温度等)

(2) BaSO_4 和 SiO_2

(3) 温度 75°C 、 $c(\text{H}^+) = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大，易和稀土离子形成复盐沉淀而使浸出率降低

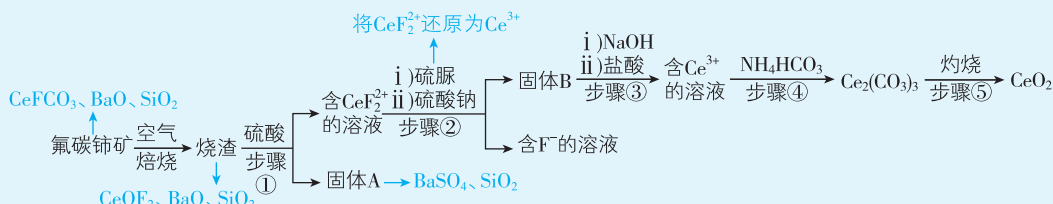


(5) 将 Ce^{3+} 转移到溶液中



$$(7) \frac{172 \times \frac{250}{b} \times cV \times 10^{-3}}{a} \times 100\%$$

思路明晰



原料:主—— CeFCO_3
杂—— BaO 、 SiO_2
目标产物: CeO_2
除杂元素: Ba 、 Si 、 F 、 C

焙烧: $\text{Ce}(\text{III})$ 在空气中被氧化为 $\text{Ce}(\text{IV})$;

步骤①(酸溶): CeF_2^{2+} 进入溶液, SiO_2 不反应, BaO 与硫酸反应生成 BaSO_4 沉淀,固体A为 SiO_2 、 BaSO_4 ;……第(2)问

步骤②(加入硫脲和硫酸钠):硫脲将 CeF_2^{2+} 还原为 Ce^{3+} ,反应的离子方程式为 $2\text{CeF}_2^{2+} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Ce}^{3+} + (\text{SCN}_2\text{H}_3)_2 + 4\text{HF}$; Ce^{3+} 与 SO_4^{2-} 、 Na_2SO_4 形成复盐 $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 沉淀,固体B为 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;……………第(4)问

步骤③(先加 NaOH 再加盐酸):将 Ce^{3+} 转移到溶液中;……………第(5)问

步骤④(加碳酸氢铵):使 Ce^{3+} 转化为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 沉淀,离子方程式为 $2\text{Ce}^{3+} + 6\text{HCO}_3^- = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$;
……………第(6)问

步骤⑤(灼烧):使 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 分解生成 CeO_2 。

【解析】(1)为了提高焙烧效率,可采取的措施有将氟碳铈矿粉碎以增大接触面积或适当升高温度等。

(3)由图乙可知,温度 75°C 、 $c(\text{H}^+) = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ce 元素的浸出率较高且节约成本;溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大,易和稀土离子形成复盐沉淀而使浸出率降低。

(7)根据 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ 可知 250 mL 溶液中 $n(\text{Ce}) = \frac{250}{b} \times cV \times 10^{-3} \text{ mol}$,则该产品的质量分数为 $\frac{172 \times \frac{250}{b} \times cV \times 10^{-3}}{a} \times 100\%$ 。

专题7 涉考元素篇(F、P、As)

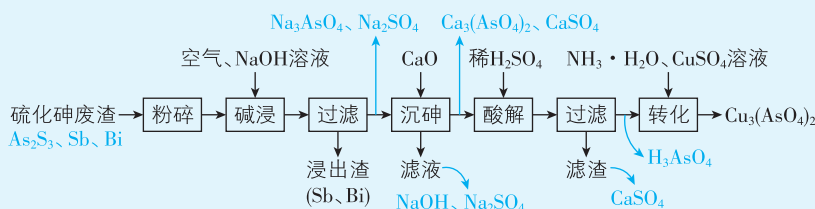
强化训练

18. (1)+5 (2)增大反应物接触面积,提高碱浸速率和原料转化率

(3) $\text{As}_2\text{S}_3 + 7\text{O}_2 + 12\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ (4) NaOH 碱浸 (5) CaSO_4

(6) $3\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (7) 75%

思路明晰



原料:主—— As_2S_3
杂—— Sb 、 Bi
目标产物: $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$
除杂元素: S 、 Sb 、 Bi

粉碎:将硫化砷废渣粉碎有利于增大与后续反应物的接触面积,提高反应速率;……………第(2)问

碱浸: As_2S_3 与 NaOH 、空气中的 O_2 在加热条件下反应生成 Na_3AsO_4 、 Na_2SO_4 和 H_2O ,结合“过滤”所得浸出渣成分知 Sb 、 Bi 不与 NaOH 溶液反应;……………第(3)问

过滤: 过滤后, Sb、Bi 在浸出渣中, Na_3AsO_4 和 Na_2SO_4 在滤液中;

沉砷: 加 CaO 后, Na_3AsO_4 与 CaO 、水反应生成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀, Na_2SO_4 转化为微溶物 CaSO_4 , 过滤, NaOH 、 Na_2SO_4 在滤液中, NaOH 可循环利用到碱浸步骤中, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 与 CaSO_4 进入“酸解”步骤; 第(4)问

酸解: $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 与稀 H_2SO_4 反应生成 H_3AsO_4 和 CaSO_4 ;

过滤: 过滤后, CaSO_4 在滤渣中, H_3AsO_4 溶液进入“转化”步骤; 第(5)问

转化: CuSO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 H_3AsO_4 反应生成难溶的 $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 。 第(6)问

【解析】 (1) 由化合物中各元素正、负化合价代数和为零可知, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ 中 As 的化合价为 +5。

(7) 若砷全部浸出, 废渣中 As_2S_3 的物质的量为 $\frac{100 \text{ g} \times 73.8\%}{(2 \times 75 + 3 \times 32) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.3 \text{ mol}$, As 的物质的量为 $0.3 \text{ mol} \times 2 = 0.6 \text{ mol}$, 则

1 L 悬浊液中 Na_3AsO_4 的浓度为 $\frac{0.6 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实际测得碱浸后的滤液中 Na_3AsO_4 的浓度为 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则砷的

浸出率为 $\frac{0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 75\%$ 。

专题 8 备考元素篇 (Ge、Sn)

强化训练

19. (1) 当碱的质量浓度小于 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随质量浓度增大, 锡和碲的浸出率增大; 当碱的质量浓度大于 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随质量浓度增大, 锡的浸出率几乎不变, 碲的浸出率提高不大

(2) $2\text{Na}^+ + \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TeO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 温度低于 60°C 时反应速率慢, 温度高于 70°C 时 H_2O_2 受热分解

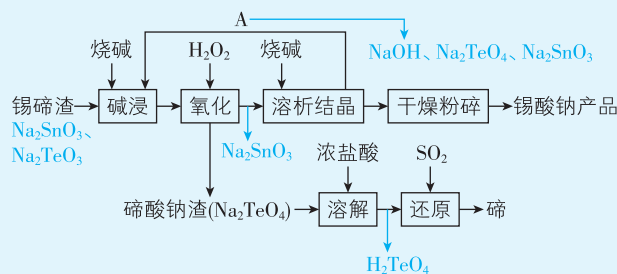
(3) Na_2TeO_4 、 Na_2SnO_3

(4) $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Te} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

(5) $\text{TeO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Te} + 6\text{OH}^-$

(6) 84.5%

思路明晰



原料: 锡碲渣 (主要含 Na_2SnO_3 和 Na_2TeO_3)

目标产物: Na_2SnO_3 、Te

碱浸: 锡碲渣中加入烧碱溶液进行碱浸, 将 Na_2SnO_3 和 Na_2TeO_3 溶解;

氧化: 加入 H_2O_2 氧化, 发生反应 $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TeO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$, 过滤得到滤渣 Na_2TeO_4 。反应温度不能过低或过高, 过低反应进行较慢, 过高过氧化氢会受热分解, 应控制在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间; 第(2)问

溶析结晶: 加入烧碱, 溶析结晶得到 Na_2SnO_3 晶体, A 中含有少量的 NaOH 、 Na_2TeO_4 、 Na_2SnO_3 , 可返回“碱浸”步骤中继续反应; 第(3)问

溶解: 加入浓盐酸, 溶解碲酸钠, 生成 H_2TeO_4 ;

还原: 通入 SO_2 还原 H_2TeO_4 得到单质碲, 化学方程式为 $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Te} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 。 第(4)问

【解析】(5) TeO_3^{2-} 在阴极得到电子被还原可得到碲单质。

(6) 根据 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{TeO}_3 + 8\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_6\text{TeO}_6$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, 可得关系式:

$3\text{Te} \sim 3\text{H}_2\text{TeO}_3 \sim \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 6\text{Fe}^{2+} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 与 H_2TeO_3 反应的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的物质的量 $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.025 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - \frac{1}{6} \times$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.018 \text{ L} = 0.0022 \text{ mol}$, 故 $n(\text{Te}) = 3n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0066 \text{ mol}$, 4.0 g 碲产品配制的 100 mL 溶液中含有 Te 的

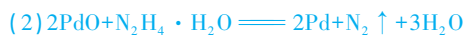
总物质的量 $n_{\text{总}}(\text{Te}) = 0.0066 \text{ mol} \times \frac{100 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 0.0264 \text{ mol}$, 其质量 $m(\text{Te}) = 0.0264 \text{ mol} \times 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.3792 \text{ g}$, 故该碲产

品中碲的质量分数为 $\frac{3.3792 \text{ g}}{4.0 \text{ g}} \times 100\% \approx 84.5\%$ 。

专题9 备考元素篇(Sc、Mo、Pd)

强化训练

20. (1) 使碳、有机物充分燃烧而除去



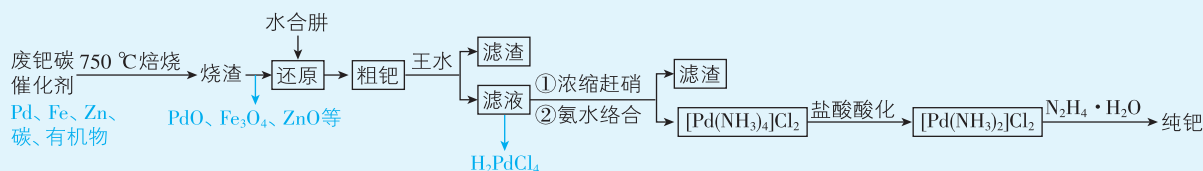
(4) 有硝酸存在时, 钯易与硝酸形成稳定的配位化合物, 从而影响二氯二氨络亚钯的沉淀率

(5) 8.65

(6) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液中存在平衡: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$, 加入盐酸消耗 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 促使平衡向右移动, 转化为 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 沉淀

(7) 70

思路明晰



原料: 主——含 Pd 的物质
杂——碳、有机物及少量 Fe、Zn 等
目标产物: Pd
除杂元素: C、Fe、Zn

焙烧: 废钯碳催化剂中的碳及有机物充分燃烧生成二氧化碳、水等而除去, 金属变成 PdO 、 Fe_3O_4 、 ZnO 等进入烧渣。…… 第(1)问

还原: PdO 在 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原下, 得到粗钯, 化学方程式为 $2\text{PdO} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Pd} + \text{N}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 。…… 第(2)问

溶解: 粗钯在王水中溶解, Pd 转化为 H_2PdCl_4 , 化学方程式为 $3\text{Pd} + 12\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{H}_2\text{PdCl}_4 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

…… 第(3)问

精制: 将滤液浓缩赶硝、氨水络合, 再过滤, 得到 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液, 用盐酸酸化, 此时 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 转化为 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, 再用水合肼还原, 便可获得纯钯。

【解析】(4) 当有硝酸存在时, 钯易与硝酸形成稳定的配位化合物, 影响二氯二氨络亚钯的沉淀率。故 H_2PdCl_4 溶液需要进行充分“浓缩赶硝”。

(5) 离子完全除尽时, 其浓度低于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$, 则 Fe^{3+} 完全沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{2.8 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

$$\sqrt[3]{0.28 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}, K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 2.0 \times 10^{-16}, \text{Zn}^{2+} \text{ 完全沉淀时 } c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-16}}{1.0 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{2} \times 10^{-5.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} >$$

$$\sqrt[3]{0.28 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}, \text{ 故 } \text{Zn}^{2+} \text{ 完全沉淀时 } \text{Fe}^{3+} \text{ 已完全沉淀, 此时 } \text{pOH} = 5.5 - \frac{1}{2} \times 0.3 = 5.35, \text{pH} = 8.65, \text{ 欲使溶液中的杂质}$$

金属离子沉淀完全, pH 至少调节为 8.65。

(7) 海绵状金属钯密度为 $12.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 1 cm^3 Pd 的质量为 12.0 g , 标准状况下, 其吸附的氢气体积为 $840 \times 1 \text{ cm}^3$ 即 840 mL ,

$$\text{此条件下海绵钯的吸附容量 } R = \frac{840 \text{ mL}}{12.0 \text{ g}} = 70.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}.$$

21. (1) SiO_2

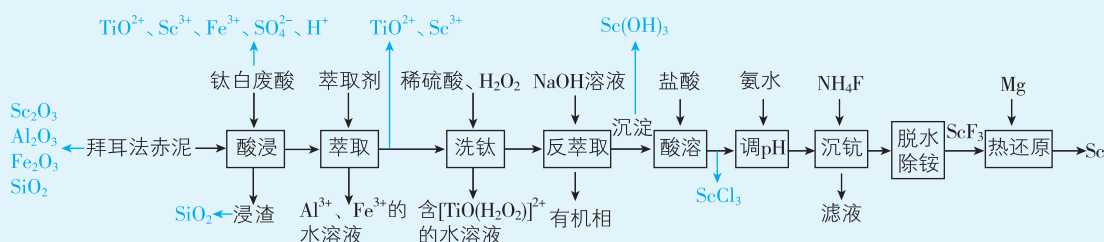
(2) C

(3) 3% 65 °C

(4) 4.2 $10^{-4.2}$

(5) $\text{ScF}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} \text{ScOF} + 2\text{HF}$ (或 $\text{ScF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} \text{ScOF} + 2\text{HF} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O} \uparrow$) “除铵”时 NH_4Cl 分解生成 HCl , 抑制 Sc^{3+} 的水解

思路明晰



原料: 钛白废酸 (含 TiO^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子的硫酸废液) 和拜耳法赤泥 (含有 Sc_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等)

目标产物: Sc

除杂元素: Ti、Fe、Al、Si

酸浸: 金属氧化物溶于硫酸得到可溶性的硫酸盐, 二氧化硅不溶解, 则浸渣为 SiO_2 ; 第(1)问

萃取: 滤液中含 TiO^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的硫酸盐, 加萃取剂萃取 TiO^{2+} 、 Sc^{3+} , 分液得到含有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的水相和含有 TiO^{2+} 、 Sc^{3+} 的有机相;

洗钛: 有机相用稀硫酸洗涤后, 再加入 H_2O_2 , H_2O_2 作配体, TiO^{2+} 与 H_2O_2 络合进入水相, 分液后除去; 第(2)问

反萃取: 向有机相中加入 NaOH 溶液将 Sc^{3+} 转化为 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 沉淀;

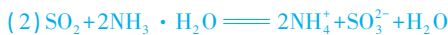
酸溶、调 pH、沉钪: 向 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 沉淀中加入盐酸使其转化为 ScCl_3 , 加氨水调溶液 pH, 加入 NH_4F 沉钪, 脱水除铵后得到 ScF_3 ;

热还原: 用 Mg 热还原 ScF_3 得到 Sc。

【解析】(3) 由表格数据可知, P507 的质量分数为 3% 时, 钪的萃取率最大, 铁萃取率最小, 且分相容易, 则萃取时 P507 最佳质量分数为 3%; 由图乙可知, 温度为 65 °C 时, 分离系数最大, 则最佳料液温度为 65 °C。

(4) 由流程可知, 加氨水调 pH 防止溶液酸性过强后续加入的 F^- 转化为 HF , 同时应使 Sc 以 Sc^{3+} 形式存在, 以便后续与 F^- 结合生成 ScF_3 , 则需防止 Sc^{3+} 与 OH^- 结合, 由图丙可知, 调节溶液的 pH 最好小于 4.2; “沉钪”需要将 Sc^{3+} 转化为 ScF_3 , pH 应小于 4.2, 则 $c(\text{F}^-)$ 应大于 $10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) $\text{ScF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 高温脱水得到 ScF_3 , 但通常含有 ScOF 杂质, 原因是高温脱水时, ScF_3 会与水反应生成 ScOF , 结合原子守恒, 反应的化学方程式为 $\text{ScF}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} \text{ScOF} + 2\text{HF}$ (或 $\text{ScF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温}} \text{ScOF} + 2\text{HF} \uparrow + 5\text{H}_2\text{O} \uparrow$); “沉钪”后“脱水除铵”可制得高纯度 ScF_3 的原因是“除铵”时 NH_4Cl 分解生成 HCl , 抑制 Sc^{3+} 的水解。



(3) 取少量最后一次水洗液于试管中,加入稀 HNO_3 酸化的 AgNO_3 溶液,若无沉淀产生即证明钼酸已洗净

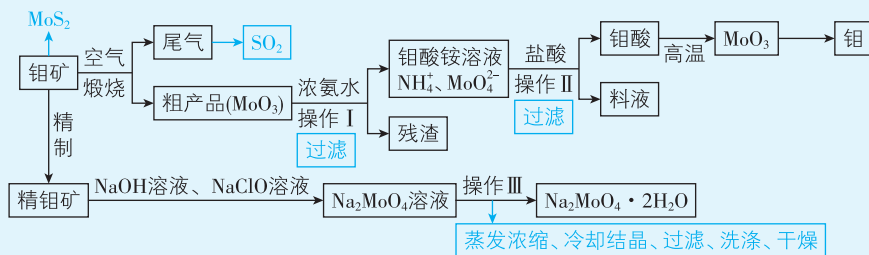


(5) 95.0%

(6) ①氧化性增强,会使碳钢钝化,腐蚀速率减慢 ②1:1



思路明晰



原料: 钼矿 (主要成分为 MoS_2)

目标产物: Mo 和 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

除杂元素: S

煅烧: MoS_2 在空气中煅烧,发生反应 $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$,则尾气主要为 SO_2 ;

操作 I: MoO_3 加浓氨水得到 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液,发生反应 $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,过滤除去杂质;

操作 II: 加足量盐酸, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 HCl 反应生成钼酸 (H_2MoO_4) 和 NH_4Cl ,过滤得到钼酸;

高温: H_2MoO_4 高温下分解生成 MoO_3 ,还原 MoO_3 得到 Mo ;

操作 III: 精钼矿加入 NaOH 、 NaClO 溶液后, MoS_2 被氧化成 Na_2MoO_4 ,化学方程式为 $9\text{NaClO} + \text{MoS}_2 + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 9\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, Na_2MoO_4 溶液经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。…… 第(4)问

【解析】(1) 基态钼原子的价层电子排布式为 $4d^5 5s^1$,则其价层电子排布图为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline 4d & & & & & 5s \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ 。

(2) 二氧化硫为酸性气体,与过量氨水反应,生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 。

(3) 钼酸表面会附着 Cl^- ,可用稀 HNO_3 酸化的 AgNO_3 溶液检验其是否洗净。

(5) MoO_4^{2-} 开始沉淀时, SO_4^{2-} 达到最大去除率,溶液中 $c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{BaMoO}_4)}{c(\text{MoO}_4^{2-})} = \frac{4 \times 10^{-8}}{0.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时溶

液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 的最大去除率为 $\frac{0.04 - 0.002}{0.04} \times 100\% = 95.0\%$ 。

(6) ②根据图乙,当钼酸钠和月桂酰肌氨酸的浓度都为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,碳钢的腐蚀速率最慢,即要使碳钢的缓蚀效果最优,钼酸钠和月桂酰肌氨酸的浓度比应为 1:1。

(7) 根据题意黑球为 Mo 原子,位于 8 个顶点、6 个面心,个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, N 原子位于 4 条棱上和体心,个数为 $4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$,所以化学式为 Mo_2N ,部分 N 原子填充在 Mo 原子立方晶格的八面体空隙中(即为图丙中位于体心的白球),所以 N 原子配位数是 6,因化学式为 Mo_2N ,则 Mo 原子配位数是 3。