

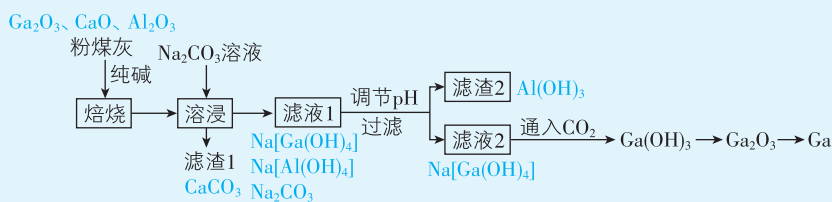
第四部分 模拟实战

实战训练 1

- 1. B** 【解析】由于 MgO 的熔点高, 电解 MgO 制备金属 Mg 能耗大, 工业生产一般采用电解熔融 MgCl_2 的方法制镁, A 正确; 在点燃条件下金属镁和 N_2 能反应, 则用金属镁还原 TiCl_4 过程中不能用 N_2 作保护气, 可通入 Ar 作保护气, B 错误; 真空蒸馏时, 需要将金属 Mg 、 MgCl_2 分离除去, 由于金属钛的熔点很高, 因此真空蒸馏的目的是降低单质 Mg 和 MgCl_2 的沸点, 使 Mg 、 MgCl_2 汽化, 实现与 Ti 的分离, C 正确; 制得的海绵钛中含有少量金属 Mg , Ti 常温下不与稀盐酸反应, Mg 常温下与稀盐酸反应, 因此可以用稀盐酸浸泡除 Mg , D 正确。
- 2. D** 【解析】酸溶时, 银、铜与硝酸溶液反应生成 AgNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NO_x 和 H_2O , 反应中部分氮元素化合价降低被还原, 硝酸体现酸性和强氧化性, A 错误; Cu^{2+} 和 Ag^+ 能与过量浓氨水分别反应生成铜氨络离子和银氨络离子, 则用过量浓氨水无法分离 Cu^{2+} 和 Ag^+ , B 错误; 加入 HNO_3 和 NaCl 的混合溶液的的目的是将金溶解得到 HAuCl_4 溶液, 其中氯化钠的作用是提供氯离子与金离子形成 $[\text{AuCl}_4]^-$, C 错误; 加入锌粉的目的是将 HAuCl_4 中 +3 价的 Au 还原为 0 价的 Au , 由 $\text{HAuCl}_4 = \text{H}^+ + [\text{AuCl}_4]^-$ 可知 HAuCl_4 为强酸, 在溶液中完全电离出的 H^+ 也能与 Zn 反应, 则由得失电子守恒可知 1 mol HAuCl_4 完全反应时, 消耗锌的物质的量为 $1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} + 1 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 2 \text{ mol}$, D 正确。

3. D

思路明晰

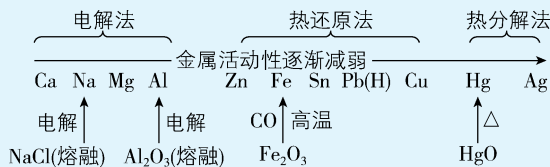


【解析】粉煤灰 (主要成分为 Ga_2O_3 , 含 CaO 、 Al_2O_3 等杂质) 与纯碱 “焙烧” 会生成 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ 和 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 同时产生 CO_2 , A 正确; “溶浸” 的目的是使镓、铝化合物溶于溶液, 同时使氧化钙转化为碳酸钙沉淀, 过滤除去碳酸钙, B 正确; “滤液 1” 的溶质主要有 Na_2CO_3 、 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ 和 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 溶液显碱性, 加入酸性物质, 使溶液的 pH 减小, 四羟基合铝酸根离子转化为氢氧化铝沉淀, 过滤与 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ 溶液分离, C 正确; “镓的活动性与锌相似”, 工业上大规模制备为了降低成本, 冶炼镓采用热还原法, 故冶炼镓也用热还原法, D 错误。

归纳总结

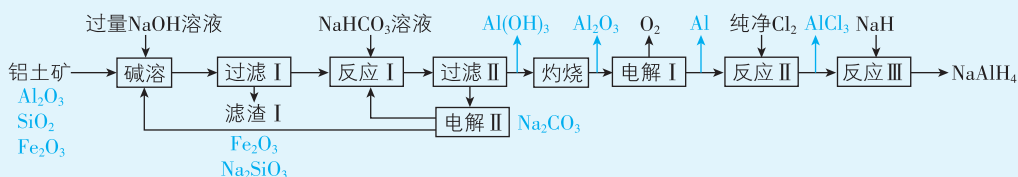
金属冶炼方法

根据金属的活动性不同, 金属冶炼的方法分为热分解法、热还原法、电解法等。



4. B

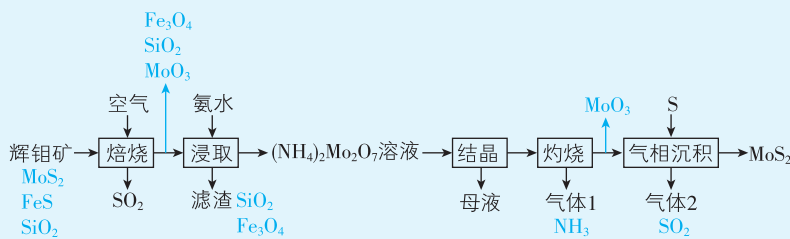
思路明晰



【解析】在“碱溶”前对铝土矿进行粉碎,可以增大接触面积,提高“碱溶”效率,A 正确;“反应 I”的部分化学原理是 $[Al(OH)_4]^- + HCO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + CO_3^{2-} + H_2O$,与泡沫灭火器的原理不相同,B 错误;“电解 II”是电解碳酸钠溶液得到碳酸氢钠溶液,阳极的电极反应式为 $2H_2O - 4e^- + 4CO_3^{2-} \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 4HCO_3^-$,C 正确;“反应 III”是氯化铝和 NaH 反应生成 $NaAlH_4$ 和氯化钠,化学方程式为 $4NaH + AlCl_3 \rightleftharpoons NaAlH_4 + 3NaCl$,D 正确。

5. C

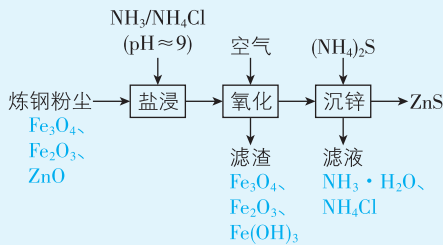
思路明晰



【解析】“焙烧”时主要发生的反应为 MoS_2 转化为 MoO_3 和 SO_2 ,化学方程式为 $2MoS_2 + 7O_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2MoO_3 + 4SO_2$,氧化剂(O_2)和还原剂(MoS_2)的物质的量之比为 7:2,而少量 FeS 在“焙烧”时也会与 O_2 反应,即 $3FeS + 5O_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} Fe_3O_4 + 3SO_2$,氧化剂(O_2)和还原剂(FeS)之比为 5:3,故总体上氧化剂和还原剂的物质的量之比小于 7:2,A 正确;若用 $NaOH$ 溶液代替氨水,则导致 SiO_2 溶解进入溶液中,引入新的杂质,故“浸取”时不可用 $NaOH$ 溶液代替氨水,B 正确;“气相沉积”时,反应的化学方程式为 $2MoO_3 + 7S \rightleftharpoons 2MoS_2 + 3SO_2 \uparrow$,7 mol S 参加反应转移 12 mol 电子,故每有 1 mol S 参加反应需转移 $\frac{12}{7}$ mol 电子,C 错误;整个流程中可循环利用的物质为灼烧产生的 NH_3 ,D 正确。

6. B

思路明晰



原料:炼钢粉尘(主要含 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 ZnO)
目标产物: ZnS
除杂元素: Fe 、 O

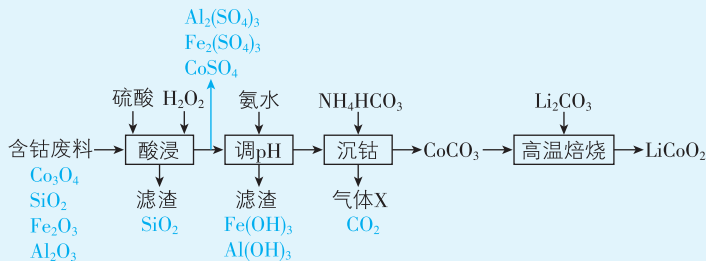
盐浸: ZnO 溶于 NH_3/NH_4Cl 溶液转化为 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$,并有少量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浸出;

氧化:由于有少量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浸出,则经空气氧化后,滤渣中含有少量 $Fe(OH)_3$,滤渣的主要成分为“盐浸”中未溶解的 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ;

沉锌:发生反应 $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS \downarrow + 4NH_3 \cdot H_2O$,经过滤得到产物 ZnS 及含有 $NH_3 \cdot H_2O$ 与 NH_4Cl 的滤液。

【解析】“盐浸”过程中加入 NH_3 与 NH_4Cl 调节 $pH \approx 9$, NH_3 溶于水显碱性, NH_4Cl 水解使溶液显酸性,因此若浸液 pH 下降,则需补充 NH_3 ,A 正确;“盐浸”过程中只有少量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浸出,所以“滤渣”的主要成分为 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ,只含有少量 $Fe(OH)_3$,B 错误;“沉锌”过程发生反应 $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS \downarrow + 4NH_3 \cdot H_2O$,C 正确;应合理控制 $(NH_4)_2S$ 用量,以便滤液中主要含有 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 NH_4Cl ,而能在“盐浸”过程中循环使用,D 正确。

思路明晰



【解析】向含钴废料(主要成分为 Co_3O_4 , 还含有少量 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等杂质)中加硫酸、 H_2O_2 酸浸, Co_3O_4 被 H_2O_2 还原为 Co^{2+} , 故氧化性: $\text{Co}(\text{III}) > \text{H}_2\text{O}_2$, A 错误; 常温下, 电离常数: $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} < K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7} < K_b = 1.75 \times 10^{-5}$, 所以水解常数: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NH}_4^+$, NH_4HCO_3 溶液显碱性, B 正确; 气体 X 为 CO_2 , 通入氨水至过量后所得溶液为 NH_4HCO_3 溶液, 可在“沉钴”中循环利用, C 正确; “高温焙烧”时, 碳酸钴和碳酸锂反应生成 LiCoO_2 , 钴元素化合价升高, 则有氧气参与, 反应的化学方程式: $4\text{CoCO}_3 + 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 4\text{LiCoO}_2 + 6\text{CO}_2$, D 正确。

实战训练 2

1. (1) $4s^2 4p^4$

(2) CuS 、 PbS

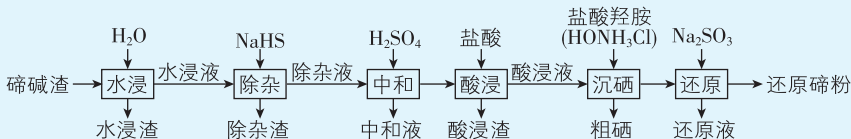
(3) TeO_2 为两性氧化物, 会与过量的硫酸反应进入中和液中导致碲元素损失

(4) 6.75×10^{-7}

(5) $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HONH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Se} \downarrow + 2\text{N}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$

(6) ①当滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液时, 溶液蓝色消失, 且半分钟内不变色 ②98.75%

思路明晰



原料: 主—— Na_2TeO_3 、 Na_2SeO_3
杂——含有 Cu 、 Pb 的物质
目标产物: Te 、 Se
除杂元素: Cu 、 Pb

水浸: 碲碱渣中可溶性的 Na_2TeO_3 、 Na_2SeO_3 及少量可溶性的铜、铅化合物等进入水溶液。

除杂: 加入 NaHS 除杂, 得到除杂渣 CuS 、 PbS 。 第(2)问

中和: 除杂液中加入 H_2SO_4 中和, 得到中和固体产物 TeO_2 、 SeO_2 。

酸浸: 加入盐酸酸浸, TeO_2 转化为 TeCl_4 , SeO_2 转化为 H_2SeO_3 。

沉碲: 加入盐酸羟胺, 还原 H_2SeO_3 得到粗碲。

还原: TeCl_4 被 Na_2SO_3 还原得到 Te 。

【解析】(1) 碲是第四周期第 VIA 族元素, 主族元素价电子数等于最外层电子数, 所以基态碲原子的价电子排布式为 $4s^2 4p^4$ 。

(2) 结合思路明晰可知, 加入 NaHS 除杂, 得到除杂渣, 产生难溶性的硫化物, 故“除杂渣”的主要成分为 CuS 、 PbS 。

(3) “中和”时控制 pH 为 4~5, 生成 TeO_2 沉淀, 若硫酸过量, TeO_2 为两性氧化物, 会与过量的硫酸反应进入中和液中导致碲元素损失, Te 的回收率下降。

(4) 亚硒酸为二元弱酸, $K_{a1} = 2.7 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a2} = 2.5 \times 10^{-8}$, “酸浸液”中硒主要以亚硒酸的形式存在。若控制“酸浸液”的 pH 为 2, 此时溶液中

$$\frac{c(\text{SeO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)} = \frac{c(\text{SeO}_3^{2-}) \cdot c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{HSeO}_3^-) \cdot c(\text{H}_2\text{SeO}_3)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SeO}_3^{2-})}{c(\text{HSeO}_3^-)} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)} \times \frac{1}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{2.7 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-8}}{(10^{-2})^2} = 6.75 \times 10^{-7}。$$

(5) “沉硒”时往酸浸液中加入盐酸羟胺沉硒得到粗硒, 生成了一种无污染的单质气体, 则为氮气, 根据得失电子守恒、原子守恒, 可得反应的化学方程式。

(6) ①用淀粉作指示剂, 当碘反应完时蓝色褪去, 则判断滴定至终点的方法是当滴入最后半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液时, 溶液蓝色消失, 且半分钟内不变色; ②根据反应可知, 关系式为 $\text{H}_2\text{SeO}_3 \sim \text{Se} \sim 2\text{I}_2 \sim 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 该粗硒的纯度为

$$\frac{0.4000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 12.50 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{1}{4} \times 79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.1000 \text{ g}} \times 100\% = 98.75\%。$$

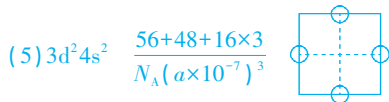
实战训练 3

2. (1) 粉碎钛铁矿(或适当加热、搅拌混合物等) $\text{FeTiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{TiOCl}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

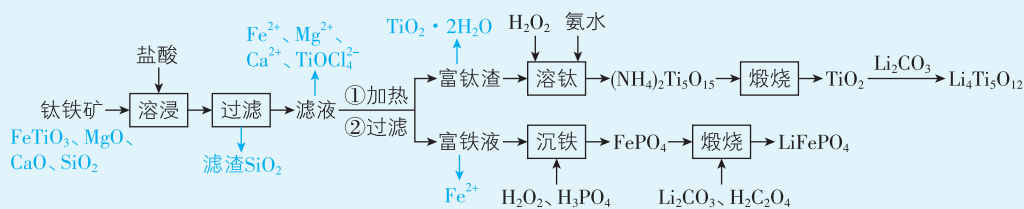
(2) 取少量最后一次洗涤液于试管中, 滴入铁氰化钾溶液, 未观察到蓝色沉淀, 说明富钛渣已洗涤干净

(3) 磷酸过量可以减少铁的其他形式的沉淀, 提高 FePO_4 的纯度等

(4) 温度高于 40°C 时, H_2O_2 和一水合氨受热分解, 反应物减少, Ti 元素浸出率下降



思路明晰



原料: 主—— FeTiO_3
杂—— MgO 、 CaO 、 SiO_2
目标产物: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4
除杂元素: Mg 、 Ca 、 Si

溶浸: 结合已知信息可知 FeTiO_3 、 MgO 、 CaO 溶于盐酸, 而 SiO_2 不溶于盐酸, 所以过滤后滤液中含金属元素的离子为 Fe^{2+} 、 TiOCl_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 由此可推测 FeTiO_3 与 HCl 反应生成 Fe^{2+} 、 TiOCl_4^{2-} 和 H_2O , 根据电荷守恒、质量守恒可配平离子方程式; 第(1)问

加热、过滤: 加热滤液, TiOCl_4^{2-} 水解生成 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 过滤, 得到富钛渣 ($\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和富铁液 (Fe^{2+});

溶钛: 已知富钛渣中钛元素主要以 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在, $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与加入的 H_2O_2 、氨水反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_5\text{O}_{15}$, 反应化学方程式为 $5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{Ti}_5\text{O}_{15} + 15\text{H}_2\text{O}$;

沉铁: 发生的反应为 $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 2\text{FePO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ 。

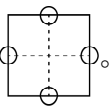
【解析】(2) 已知富铁液含有亚铁离子, 检验富铁渣洗涤干净的操作可以是检验最后一次的洗涤液中是否含有亚铁离子。

(3) 结合思路明晰可知 Fe^{2+} 与 H_3PO_4 以 1:1 的比例参与反应, “沉铁” 是为了获得 FePO_4 , 所以控制 $\frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{n(\text{Fe}^{2+})} = 3.5$ 可以使磷酸过量, 进而减少铁的其他形式的沉淀, 提高 FePO_4 的纯度。

(4) 结合思路明晰可知 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2O_2 、氨水反应实现 Ti 元素的浸出, 而温度高于 40°C 时, H_2O_2 和一水合氨受热分解, 反应物减少, Ti 元素浸出率下降。

(5) 钛为 22 号元素, 其基态原子价电子排布式为 $3d^2 4s^2$; FeTiO_3 的晶胞中含 1 个铁原子, 故一个晶胞含有一个 FeTiO_3 , 该晶胞的体积为 $(a \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$, 密度为 $\frac{56+48+16 \times 3}{N_A (a \times 10^{-7})^3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 若铁原子在立方体的顶点, 即投影时在正方形的四个顶点, 氧原子

位于晶胞的棱心, 则沿 z 轴向 xy 平面投影时氧原子在 xy 平面的位置为



实战训练 4

3. (1) $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) Fe^{3+} 催化分解 H_2O_2 调节 pH 使 Fe^{3+} 沉淀完全

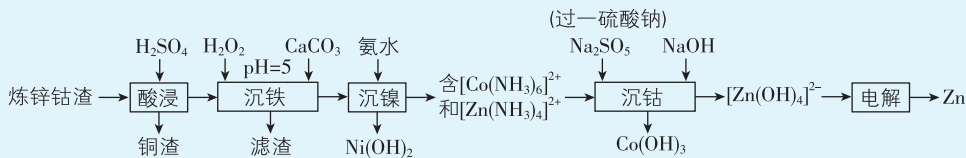
(3) ① 10 ② $10^{5.4}$

(4) $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{SO}_5^{2-} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{NH}_3 \uparrow$

(5) ZnO

(6) C

思路明晰



原料: 主—— $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 Zn

杂—— FeSO_4 、 NiSO_4 、 Cu

目标产物: $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和高纯 Zn

除杂元素: Fe 、 Ni 、 Cu

酸浸: 加入 H_2SO_4 酸浸, 铜不反应转化为铜渣, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 Zn 溶解, 滤液中含有 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} ; 第(1)问

沉铁: 加入 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 加入 CaCO_3 调节 pH, 将 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 过滤得到滤液; 第(2)问

沉镍: 加入氨水将镍转化为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀;

沉钴: 过一硫酸钠中含有过氧键, 把 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} , 加入 NaOH 转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀, Zn^{2+} 转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$;

..... 第(4)问

电解: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 得电子生成 Zn 。

【解析】(1) “酸浸” 过程中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和硫酸反应生成 CoSO_4 和水, 根据电荷守恒、质量守恒, 即可写出反应的离子方程式。

(2) H_2O_2 不稳定, 生成的 Fe^{3+} 对 H_2O_2 的分解起到催化作用, 导致 “沉铁” 过程中 H_2O_2 实际用量远大于理论用量; “沉铁” 过程 CaCO_3 的作用为调节 pH 沉铁, 将 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 且 CaCO_3 、 CaSO_4 均为固体, 减少引入其他杂质。

(3) ①“沉镍”过程中使得镍转化为沉淀,而钴不转化为沉淀,由图判断,应调节 $\text{pH} = 10$,此时镍沉淀完全,而钴损失较小;

$$\textcircled{2} K_2 = \frac{c^2(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{c^2(\text{OH}^-) \cdot c^2(\text{NH}_4^+)}{c^2(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_b^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]} = \frac{10^{-4.8 \times 2}}{10^{-15}} = 10^{5.4}。$$

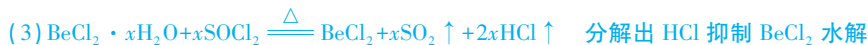
(4) “沉钴”过程中过一硫酸钠把 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} ,同时生成 SO_4^{2-} ,加入氢氧化钠和 Co^{3+} 反应生成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀,根据得失电子守恒、电荷守恒、质量守恒,即可写出反应的离子方程式。

(5) 电解过程中 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 得到电子发生还原反应生成 Zn , OH^- 放电生成 O_2 ,则为了保持电解液成分稳定,应不断加入 ZnO 。

(6) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 中 Cu^+ 的价层电子排布式为 $3d^{10}$, NH_3 与 Cl^- 中电子均成对,不含有未成对电子,不属于顺磁性物质, A 错误; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中 Zn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^{10}$, NH_3 与 SO_4^{2-} 中电子均成对,该物质中不含有未成对电子,不属于顺磁性物质, B 错误; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中 Cu^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^9$,含有未成对电子,属于顺磁性物质, C 正确; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 中 Zn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^{10}$, Na^+ 与 OH^- 中电子均成对,该物质中不含有未成对电子,不属于顺磁性物质, D 错误。

实战训练 5

4. (1) 增大反应物的接触面积,加快化学反应速率,使烧结更充分 SiO_2



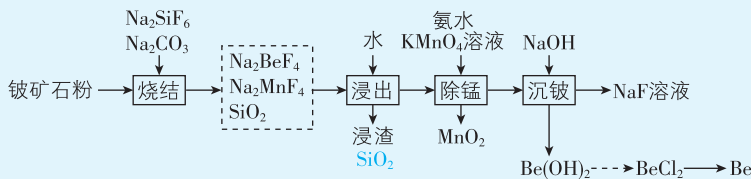
(4) 负 氧化

(5) AC

(6) 四面体

$$(7) \frac{6\sqrt{3}}{N_A a^3} \times 10^{21}$$

思路明晰



原料:主—— Be_2SiO_4

杂—— MnO

目标产物: Be

除杂元素: Mn 、 Si

烧结:加入 Na_2CO_3 和 Na_2SiF_6 ,反应生成不溶于水的 SiO_2 和可溶性 Na_2BeF_4 、 Na_2MnF_4 。

浸出:加水后过滤, SiO_2 不溶,过滤得到浸渣。 第(1)问

除锰:加入氨水和 KMnO_4 溶液, KMnO_4 与 Na_2MnF_4 发生归中反应生成 MnO_2 。 第(2)问

沉铍:加入 NaOH 沉铍得到 $\text{Be}(\text{OH})_2$,转化为 BeCl_2 后再还原为 Be 。

【解析】(3) $\text{BeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 受热分解为 BeCl_2 和 H_2O , SOCl_2 与水反应生成 SO_2 和 HCl 气体,从而得到无水氯化铍;氯化氨分解出来的 HCl 可以在加热过程中抑制 BeCl_2 的水解而得到无水氯化铍。

(4) Be 和氧气反应生成 BeO , Be 被氧化,因此作负极。

(5) 铍和铝的性质相似,因此铍不与冷水反应, A 错误; BeCl_2 类似 AlCl_3 ,溶液中 Be^{2+} 发生水解使溶液呈酸性,常温下 $\text{pH} < 7$, B 正确;氧化铍和氧化铝性质相似,不耐酸碱, C 错误。

$$(6) \frac{r(\text{Be}^{2+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{45 \text{ pm}}{140 \text{ pm}} \approx 0.321, \text{ 介于 } 0.225 \sim 0.414, \text{ 因此 BeO 的配位多面体是四面体形。}$$

$$(7) \text{ 根据题意, 该晶胞的体积为 } 6 \times \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{3}a}{2} \times a \times 2a \times (10^{-7})^3 \text{ cm}^3 = 3\sqrt{3}a^3 \times 10^{-21} \text{ cm}^3, \text{ 由均摊法计算该晶胞中 Be 原子个数: } \frac{1}{2} \times$$

$$2 + \frac{1}{6} \times 12 + 3 = 6, \text{ 则该晶体的密度为 } \frac{\frac{6 \times 9}{N_A}}{3\sqrt{3}a^3 \times 10^{-21}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{6\sqrt{3}}{N_A a^3} \times 10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

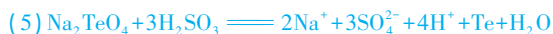
实战训练 6

5. (1) 增大接触面积, 加快反应速率, 提高浸出率

(2) 硫酸铜

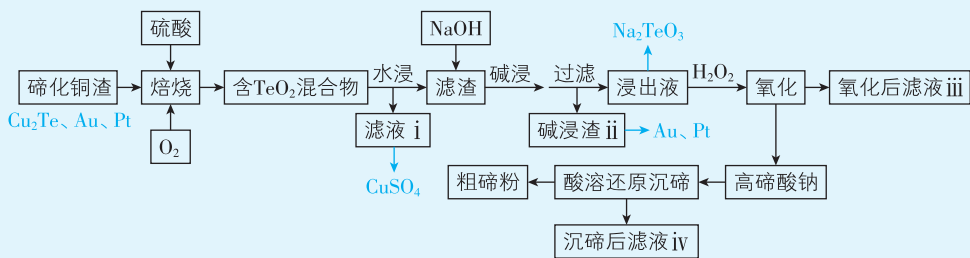


(4) 将 TeO_2 转化为 Na_2TeO_3 浸出, 同时富集 Au、Pt, 便于后续回收



$$(6) \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right) \quad \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}} \times 10^7$$

思路明晰



原料: 主—— Cu_2Te

杂—— Au 、 Pt

目标产物: Te

除杂元素: Cu 、 Au 、 Pt

焙烧: 碲化铜渣中加入硫酸并通入 O_2 焙烧, 反应生成 CuSO_4 、 TeO_2 和 H_2O ; 第(3)问

水浸: 已知 TeO_2 难溶于水, 水浸后过滤, 滤液 i 主要溶质为 CuSO_4 , 滤渣的主要成分为 TeO_2 , 还含有 Au 和 Pt ;

..... 第(2)问

碱浸: 已知亚碲酸钠 (Na_2TeO_3) 易溶于水, 加入 NaOH 溶液碱浸, TeO_2 转化为 Na_2TeO_3 浸出, 过滤后, 浸出液为含 Na_2TeO_3 的溶液, 碱浸渣 ii 为 Au 、 Pt , 实现了对 Au 、 Pt 的富集; 第(4)问

氧化: Na_2TeO_3 与 H_2O_2 反应生成 Na_2TeO_4 沉淀, 反应的化学方程式为 $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TeO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$;

酸溶还原沉碲: 由流程图可知反应物为 Na_2TeO_4 、生成物是 Te , 所以加 H_2SO_3 酸溶将 Na_2TeO_4 还原为 Te 。..... 第(5)问

【解析】(6) 由图乙和图丙可知, c 点 Zn 原子位于左上后方小立方体的体心, a 点的原子分数坐标为 (0, 0, 0), b 点的原子分数坐标为 (1, 1, 1), 则 c 点的原子分数坐标为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right)$; 设晶胞参数为 $a \text{ cm}$, 该立方晶胞中, 位于晶胞内部 Zn 原子个数为

$$4, \text{ 则 } a^3 d \text{ g} = \frac{4M}{N_A} \text{ g}, a = \sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}}, \text{ 由图乙和图丙可知, Zn 与 Te 最近距离为晶胞体对角线长的 } \frac{1}{4}, \text{ 即为 } \frac{\sqrt{3}}{4} \times \sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}} \text{ cm} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times$$

$$\sqrt[3]{\frac{4M}{dN_A}} \times 10^7 \text{ nm}.$$

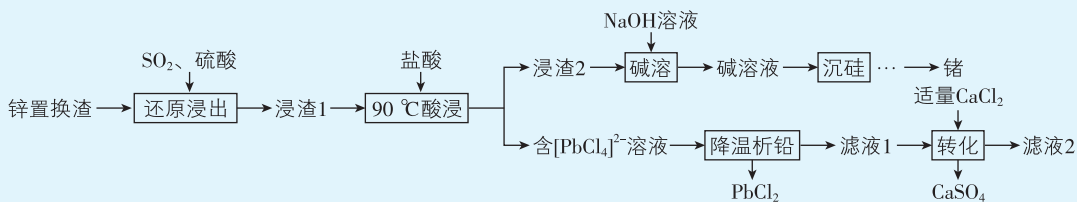
实战训练 7

6. (1) ①V形 ②1:1 (2) 防止 GeO_2 大量溶解, 导致锗的产率下降



(5) 盐酸 (6) ①4 ② $\frac{73 \times 7 + 28}{a^3 \times 10^{-30} \times N_A}$ ③C

思路明晰



原料: 主—— PbSO_4 、 GeO_2

杂—— ZnSO_4 、 ZnFe_2O_4 、 SiO_2

目标产物: Pb 、 Ge

除杂元素: Zn 、 Fe 、 Si

还原浸出: 通入 SO_2 并加入 H_2SO_4 还原浸出, 生成 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} , 浸渣 1 中含有 PbSO_4 、 GeO_2 、 SiO_2 ;

酸浸: 加入盐酸 90 °C 酸浸, PbCl_2 转化为 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 进入滤液; 浸渣 2 为 GeO_2 、 SiO_2 ;

碱溶: 加入 NaOH 溶液碱溶, GeO_2 、 SiO_2 转化为 GeO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} ; 第(3)问

沉硅: 加入强酸或通入 CO_2 , 生成 H_2SiO_3 沉淀;

降温析铅: 滤液中含有 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, 降温使 $\text{PbCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-}$ 平衡逆向移动, 得到 PbCl_2 ; 第(4)问

转化: 滤液 1 中加入适量 CaCl_2 得到 CaSO_4 , 过滤得滤液 2, 滤液 2 主要含有 H^+ 、 Cl^- 。

【解析】(1) ① SO_2 中 S 的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$, 有 1 个孤电子对, 空间结构为 V 形; ② 该反应化学方程式为 $\text{SO}_2 +$

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 氧化剂为 ZnFe_2O_4 , 还原剂为 SO_2 , 氧化剂与还原剂的物质的量之比为 1:1。

(2) 盐酸浓度过大, 会导致 GeO_2 大量溶解, 使锗的产率下降。

(3) “碱溶”时, GeO_2 与 OH^- 发生反应, 类比 SiO_2 与 OH^- 发生的反应, 根据电荷守恒、质量守恒, 可得反应的离子方程式。

(4) $c(\text{Cl}^-) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-) = 1.2 \times 10^{-5}$, 即 $c(\text{Pb}^{2+}) = 3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.6 \times 10^{-8}$, $c(\text{SO}_4^{2-}) \approx 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即为防止 PbCl_2 中混有 PbSO_4 杂质, 应控制溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) 滤液 1 中加入适量 CaCl_2 得到 CaSO_4 , 过滤得滤液 2, 滤液 2 主要含有 H^+ 、 Cl^- , “转化”的意义在于可重复利用盐酸。

(6) ① 由图乙可知, 锗晶体中一个 Ge 周围与其最近的 Ge 的个数为 4; ② 由均摊法得, 1 个硅锗合金 i 晶胞中含有 Si 原子个数为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$, Ge 原子的个数为 $4 + 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} = 7$, 晶胞边长为 $a \text{ pm}$, 则硅锗合金 i 晶体的密度为 $\frac{73 \times 7 + 28}{a^3 \times 10^{-30} \times N_A} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ③ 由

硅锗合金 ii 的晶胞结构图可知, 沿晶胞对角面取得的截面图为 C。

实战训练 8

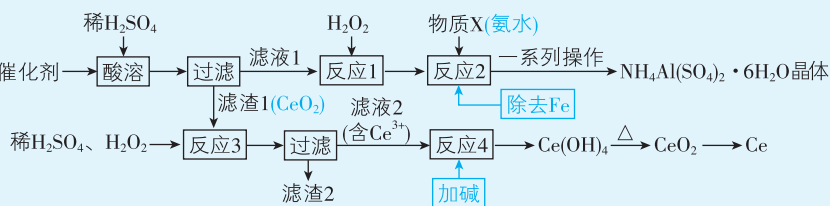
7. (1) 2 +4 (2) 氨水 3.3



(4) 蒸发浓缩、冷却结晶

(5) $4-8x$

CeO₂、铁铝的氧化物、少量可溶于酸的物质



酸溶: 加入稀 H_2SO_4 后, 铁铝的氧化物和少量其他可溶于酸的物质溶解, CeO_2 不反应进入滤渣 1, 滤液 1 中含有 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 等。

反应 1: 加入 H_2O_2 , 氧化 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} , 反应的离子方程式为 $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

反应 2: 结合后面的产物, 可知物质 X 为氨水, 其作用为调 pH, 使 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 除去。

反应 3: CeO_2 与稀硫酸、 H_2O_2 反应生成 Ce^{3+} , 反应的化学方程式为 $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

..... 第(3)问

反应4:加入氧化剂和碱, Ce^{3+} 转化为 $\text{Ce}(\text{OH})_4$,加热 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 生成 CeO_2 ,最终得到Ce。

【解析】(1) 基态 Ce 原子价层电子排布式为 $4f^1 5d^1 6s^2$, 它有 2 个未成对电子, 价电子总数为 4, 则其最高正价为 +4 价。

(2) 将硫酸铝转化为硫酸铝铵晶体, 同时将铁离子除去, 则物质 X 为氨水, 反应 2 中铁离子完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 若利

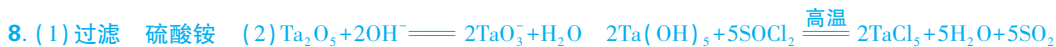
$$\text{用 pH 传感器检测反应 2, } c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{1.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt[3]{\frac{8.0 \times 10^{-38}}{1.0 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = -\lg \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)} = -\lg \frac{10^{-14}}{2.0 \times 10^{-11}} = 3.3。$$

(3) 反应 3 的化学方程式为 $2\text{CeO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 反应 1 中 H_2O_2 的作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 反应 3 中 H_2O_2 作还原剂, 两者作用不同。 H_2O_2 中 O 的杂化方式为 sp^3 。

(4) 从溶液中获得 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体的“一系列操作”包括蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、常温晾干。

(5) 令晶胞中 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 个数分别为 m 、 n , 则 $m+n=4$, 由化合物中各元素正负化合价代数和为 0 可得 $4m+3n=4 \times (4-2x)$, 解得: $m=4-8x$ 。

实战训练 9



(3) B pH=3.0 左右时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 几乎完全被萃取除去, 且此时 Eu^{3+} 的萃取率较低, 可避免 Eu^{3+} 被过多萃取而损失

(4) ①正 ② $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ta} + 5\text{O}^{2-}$

稀硫酸
废渣

NaOH溶液

滤渣

NaTaO₃溶液

盐酸

操作③

Ta(OH)₅

SOCl₂

灼烧

TaCl₅

操作①

滤液

萃取
分液

含Eu³⁺的溶液

氨水

操作②

溶液A

Eu(OH)₃

△

Eu₂O₃

原料:废渣(含 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MnO 等)

目标产物: TaCl_5 (氯化钽)和 Eu_2O_3 (氧化铕)

除杂元素: Fe 、 Al 、 Mn

加入稀硫酸: Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 转化为可溶性硫酸盐,根据流程图可知 Ta_2O_5 与稀硫酸不反应,则滤渣为 Ta_2O_5 ,

操作①为过滤;

滤渣中加入 NaOH 溶液:生成 NaTaO_3 ,反应的离子方程式为 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{TaO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$; 第(2)问

NaTaO_3 溶液中加入盐酸:生成 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 沉淀,操作③为过滤;

灼烧: $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 与 SOCl_2 灼烧得到 TaCl_5 ,反应的化学方程式为 $2\text{Ta}(\text{OH})_5 + 5\text{SOCl}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{TaCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_2$;

..... 第(2)问

滤液萃取、分液:滤液中含有 Eu^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} ,通过萃取分液除去 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} ,分离出含 Eu^{3+} 的溶液;

含 Eu^{3+} 的溶液中加入氨水: $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 沉淀和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (硫酸铵),操作②为过滤。

..... 第(1)问

【解析】(4)①由图乙可知,该装置为电解池,阴离子 O^{2-} 移向阳极,则石墨为阳极,b 极为正极;②石墨为阳极,则 Ta_2O_5 极为阴极, Ta_2O_5 发生得电子的还原反应,电极反应式为 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ta} + 5\text{O}^{2-}$ 。

实战训练 10

9. (1) 第三周期第 V A 族 sp^3

(2) $8.0 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) $\text{CoS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$

(4) 使得钴从有机相进入水相,便于后续加入草酸铵后生成草酸钴沉淀

(5) 取最后一次洗涤液加入硝酸酸化的硝酸银溶液,不生成白色沉淀,说明已经洗涤干净

(6) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \xrightarrow[\text{Ar}]{\text{煅烧}} \text{CoO} + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow \quad \text{Co}_3\text{O}_4$

思路明晰

原料:低钴萃余液

沉淀:加盐酸调 pH 后加入 Na_2S , Co^{2+} 转化为 CoS 、 Mn^{2+} 转化为 MnS 、 Ni^{2+} 转化为 NiS ;

酸分解:加入盐酸和双氧水溶解 CoS 、 MnS 、 NiS 固体,其中 CoS 发生的反应为 $\text{CoS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$;

..... 第(3)问

萃取锰:加入 P_{204} 萃取剂将 Mn^{2+} 从溶液中除去;

萃取钴:将溶液中的 Co^{2+} 转移进有机相中;

反萃取:使钴从有机相进入水相,便于后续加入草酸铵后生成草酸钴沉淀; 第(4)问

沉钴:加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 将溶液中的 Co^{2+} 转化为 CoC_2O_4 沉淀;

煅烧:将 CoC_2O_4 在纯氩气中煅烧分解得到 CoO : $\text{CoC}_2\text{O}_4 \xrightarrow[\text{Ar}]{\text{煅烧}} \text{CoO} + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 。 第(6)问

【解析】(1) P 位于元素周期表的第三周期第 V A 族;萃取剂 P_{507} 中 P 原子形成 3 个单键和 1 个双键,为 sp^3 杂化。

(2) 由 $c(\text{Mn}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-10}$ 可知 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{2.5 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,再由

$$K_{sp}(\text{CoS}) = 2.0 \times 10^{-25} \text{ 可知 } c(\text{Co}^{2+}) = \frac{2.0 \times 10^{-25}}{2.5 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

(5) 由于 CoCl_2 与 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应生成 CoC_2O_4 和 NH_4Cl , 所以需检验洗涤液中是否存在 Cl^- 来确定沉淀是否已洗净: 取最后一次洗涤液, 加入硝酸酸化的 AgNO_3 溶液, 若无白色沉淀生成说明已经洗涤干净。

(6) 若取 1 mol (即 147 g) CoC_2O_4 (其中含 59 g Co) 进行煅烧, 由于固体残留率为 54.6%, 即残留固体的质量为 $147 \text{ g} \times 54.6\% \approx 80 \text{ g}$, 则

$$\text{氧化物中 } n(\text{O}) = \frac{80 \text{ g} - 59 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 1.3 \text{ mol}, n(\text{Co}) : n(\text{O}) \approx 3 : 4, \text{ 即氧化物的化学式为 } \text{Co}_3\text{O}_4。$$

实战训练 11

10. (1) $4s^2 4p^2$ 共价晶体

(2) 避免 GeS_2 被氧化, 得到较为纯净的 GeS_2

(3) $>$ NH_3 和 H_2S 分子中心原子都是 sp^3 杂化, 但中心原子 N 上有 1 个孤电子对, 而中心原子 S 上有 2 个孤电子对, 孤电子对越多, 对成键电子对排斥越大, 键角越小, 故 H_2S 分子键角相对较小

(4) 浓硝酸受热易挥发、易分解



(6) 高纯水过量会使得到的盐酸浓度变小, 增大 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的溶解量, 最终使锗产率降低

(7) AB

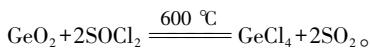
【解析】(1) Ge 是第四周期第 IV A 族元素, 所以基态锗原子的价电子排布式为 $4s^2 4p^2$ 。由于硅和锗的结构和性质相似, 所以晶体锗也属于共价晶体。

(2) GeS_2 中 S 元素显 -2 价, 高温下易被空气中 O_2 氧化, 所以使用 N_2 作为保护气进行升华。

(3) 由于 NH_3 分子中的 N 原子和 H_2S 分子中的 S 原子都采用 sp^3 杂化, 而中心原子 N 上只有 1 个孤电子对, 中心原子 S 上有 2 个孤电子对, 斥力: 孤电子对-孤电子对 $>$ 孤电子对-成键电子对 $>$ 成键电子对-成键电子对, 所以键角: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S}$ 。

(4) 温度过高会促进浓硝酸挥发和分解, 降低利用率。

(5) 由题意可知 GeO_2 与 SOCl_2 反应除生成 GeCl_4 外还生成一种 V 形分子, 再由元素守恒可知是 SO_2 , 所以发生的反应为



(6) 由题意可知 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在 $5.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中溶解度最小, 所以若水解过程中高纯水过量会使生成的盐酸浓度变小, 从而增大 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的溶解量, 使得 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 产率降低。

(7) n 点和 p 点都在曲线上, 均是该温度下 CaGeO_3 的饱和溶液, 则 K_{sp} 相同, A 正确; q 点 $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{GeO}_3^{2-}) < K_{sp}$, 是 CaGeO_3 的不饱和溶液, 没有 CaGeO_3 沉淀生成, B 正确; 蒸发结晶使得 $c(\text{Ca}^{2+})$ 和 $c(\text{GeO}_3^{2-})$ 均增大, C 错误; 加入 Na_2GeO_3 可使 GeO_3^{2-} 浓度增大, 同时 Ca^{2+} 的浓度会降低, 无法使 n 点变到 m 点, D 错误。

实战训练 12

11. (1) “酸浸”时, 会产生有毒气体

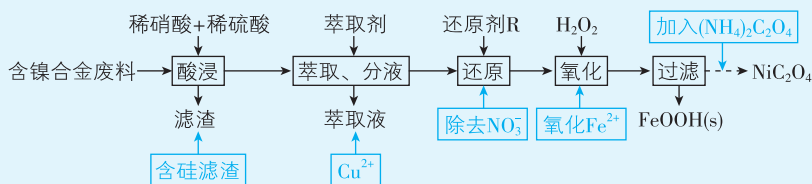
(2) 平面三角形

(3) 酸 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$

(4) $5.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$(5) 6 \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{428}{\rho N_A}} \times 10^{10}$$

思路明晰



原料:主——镍
杂——铁、铜和硅
目标产物: NiC_2O_4
除杂元素: Cu 、 Fe 、 Si

酸浸:加入稀硫酸、稀硝酸浸出,铁、铜、镍溶解,浸出液中的离子主要有 H^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,硅不溶,过滤进入滤渣中。

萃取分液:加入萃取剂萃取 Cu^{2+} 。

还原:加入还原剂 R 除去硝酸等氧化剂。

氧化:加入 H_2O_2 氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} ,并生成 FeOOH 沉淀。

过滤:除去 FeOOH 沉淀,经过系列操作得到 NiC_2O_4 。

【解析】(1)废料先加入稀硫酸、稀硝酸浸出,浸出液中的离子主要有 H^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,铁、铜、镍溶解,同时产生 NO 等有毒有害气体,故实验室进行“酸浸”操作时,需要在通风橱中进行。

(2) NO_3^- 中中心 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 + 1 - 3 \times 2) = 3$,根据价层电子对互斥理论可知,其 VSEPR 模型为平面三角形。

(3) 常温下草酸的 $K_{a1} = 6.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-5}$,氨水的 $K_b = 1.7 \times 10^{-5}$,则 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的水解平衡常数 $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{5.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-10}$,而 NH_4^+ 的水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.7 \times 10^{-5}} \approx 5.88 \times 10^{-10} > K_{h1}$,即 NH_4^+ 的水解程度大于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的水解程度,

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液呈酸性,该溶液中离子浓度由大到小的顺序是 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 。

(4) 已知常温下 $K_{sp}(\text{NiC}_2\text{O}_4) = 1.7 \times 10^{-17}$,当溶液 $\text{pH} = 2$ 时, Ni^{2+} 恰好沉淀完全 [$c(\text{Ni}^{2+}) \leq 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时认为沉淀完全],则此时溶液中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}[\text{NiC}_2\text{O}_4]}{c(\text{Ni}^{2+})} = \frac{1.7 \times 10^{-17}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.7 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据草酸的 $K_{a1}K_{a2} =$

$$\frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{(10^{-2})^2 \times 1.7 \times 10^{-12}}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 6.0 \times 10^{-2} \times 5.0 \times 10^{-5}, c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 5.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

(5) 由题干镍钛合金的晶胞结构图可知,其中 Ti 原子采用面心立方最密堆积方式,该合金中与 Ti 原子距离最近且相等的

Ni 原子个数为 6,即中心 Ti 的上、下、左、右、前、后六个 Ni;已知一个晶胞中含有 Ti 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,Ni 的个数

为 $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$,若该合金的密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, N_A 代表阿伏加德罗常数的值,设晶胞参数为 $a \text{ pm}$,则有 $(a \times 10^{-10})^3 \text{ cm}^3 \times$

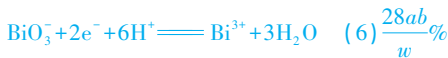
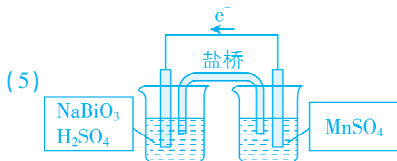
$\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \times 107}{N_A} \text{ g}$,解得 $a = \sqrt[3]{\frac{428}{\rho N_A}} \times 10^{10}$,由题干晶胞结构图可知,晶胞中两个钛原子间的最近距离是面对角线的一半,即

$$\text{为 } \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt[3]{\frac{428}{\rho N_A}} \times 10^{10} \text{ pm}。$$

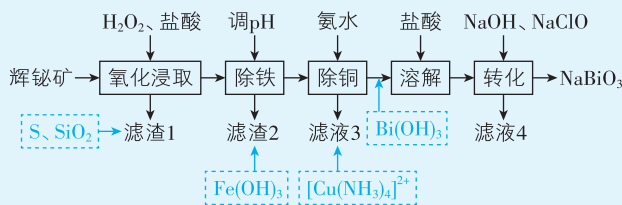
实战训练 13

12. (1) 将辉铋矿粉碎研磨(或适当提高盐酸浓度、搅拌等) 高于 40 ℃ 时,盐酸挥发、 H_2O_2 分解

(2) $3:2$ (3) 2.2×10^{-20}



思路明晰



原料:主—— Bi_2S_3

杂—— FeS_2 、 CuO 、 SiO_2

目标产物: NaBiO_3

除杂元素: S 、 Fe 、 Cu 、 Si

氧化浸取: 已知“氧化浸取”时,铋元素转化为 Bi^{3+} ,硫元素转化为硫单质,则发生的反应有 $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, SiO_2 不溶于盐酸,过滤得到含 S 和 SiO_2 的滤渣 1,滤液中含有 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} ,其中 H_2O_2 和 FeS_2 发生反应的物质的量之比为 $3:2$; …… 第(2)问

除铁: 调节 pH 除去 Fe^{3+} ,得到滤渣 2 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

除铜: 向滤液中加入氨水,发生反应 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{Bi}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$,过滤后得到 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 固体;

溶解: 加入盐酸溶解 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 生成 Bi^{3+} ;

转化: 已知 NaBiO_3 难溶于冷水,加入 NaOH 形成碱性环境, ClO^- 能把 Bi^{3+} 氧化成 NaBiO_3 ,自身被还原为 Cl^- ,过滤得到产品 NaBiO_3 ,结合得失电子守恒和质量守恒可以书写离子方程式。 …… 第(4)问

【解析】(1) 由思路明晰知该步骤使用 H_2O_2 和盐酸对辉铋矿进行氧化浸取,高于 40 ℃ 时,盐酸的挥发、 H_2O_2 的分解都会影响浸取率。

(3) 已知① $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ $K_1 = 2 \times 10^{13}$,② $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ $K_2 = 4.4 \times 10^{-7}$,反应②-①,可得反应 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = \frac{K_2}{K_1} = \frac{4.4 \times 10^{-7}}{2 \times 10^{13}} = 2.2 \times 10^{-20}$ 。

(5) 酸性环境下, NaBiO_3 可以将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- (BiO_3^- 被还原成 Bi^{3+}),则 Mn^{2+} 在负极失去电子生成 MnO_4^- , BiO_3^- 在正极得到电子生成 Bi^{3+} ,根据电子流向可知左侧为正极区,右侧为负极区,即可设计原电池,并得到正极反应式。

(6) 根据得失电子守恒,草酸和高锰酸根离子反应的关系式为 $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \sim 2\text{MnO}_4^-$, 又因为 $5\text{NaBiO}_3 + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}^+ = 5\text{Bi}^{3+} + 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$, 可得出关系式: $\text{NaBiO}_3 \sim \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 滴定完全时消耗 $b \text{ mL } a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液, 该产品的纯度为

$$\frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{NaBiO}_3)}{w \text{ g}} \times 100\% = \frac{0.28ab}{w} \times 100\% = \frac{28ab}{w} \%$$

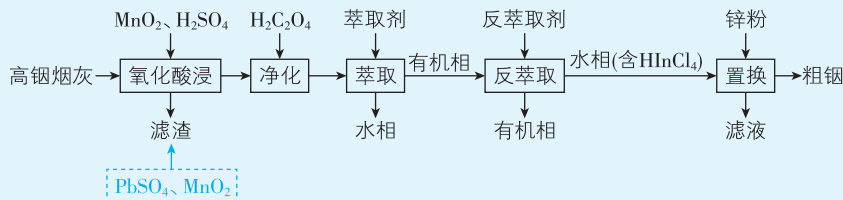
实战训练 14

13. (1) 12:1 PbSO_4



(3) 2.73 (4) bd (5) c (6) 4 12

思路明晰



原料: 主—— In_2O_3 、 In_2S_3
 杂—— ZnO 、 PbO 、 Fe_2O_3
 目标产物: In
 除杂元素: S 、 Fe 、 Zn 、 Pb

氧化酸浸: 已知“氧化酸浸”后铟以 In^{3+} 的形式存在, 加入 H_2SO_4 、 MnO_2 进行氧化酸浸, 可将 In_2S_3 中 S 元素氧化为 SO_4^{2-} , 离子方程式为 $\text{In}_2\text{S}_3 + 12\text{MnO}_2 + 24\text{H}^+ = 3\text{SO}_4^{2-} + 12\text{Mn}^{2+} + 2\text{In}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$, In_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 PbO 分别和 H_2SO_4 反应转化为 In^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 PbSO_4 沉淀, 过滤, 滤渣为 PbSO_4 和过量的 MnO_2 ; 第(1)问

净化: 加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的主要作用是络合 Fe^{3+} , 以防加入萃取剂时, Fe^{3+} 进入有机相, Fe^{3+} 的配位数为 6, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 为双齿配体, 则二者形成配离子 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; 第(2)问

萃取: 已知萃取剂可用 H_2A_2 表示, 其在酸性溶液中可萃取 +3 价金属离子, 则加入萃取剂可萃取 In^{3+} 进入有机相, Zn^{2+} 、 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 进入水相;

反萃取: 加入反萃取剂, 使 In^{3+} 以 HInCl_4 的形式进入水相;

置换: 反应的化学方程式为 $4\text{Zn} + 2\text{HInCl}_4 = 2\text{In} + 4\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 。

【解析】(1) 结合思路明晰的离子方程式可知, 氧化剂 MnO_2 与还原剂 In_2S_3 的物质的量之比为 12:1。

(3) 萃取率为 50% 时, $\text{pH} = 2.30$, $\lg \frac{50\%}{1-50\%} = \lg K - \lg \frac{(10^{-2.3})^3}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}$, 得 $\lg K = \lg \frac{(10^{-2.3})^3}{c^3(\text{H}_2\text{A}_2)}$, $\lg K + \lg c^3(\text{H}_2\text{A}_2) = 3 \lg 10^{-2.3} = -6.9$, 若将萃取率提升到 95%, $\lg \frac{95\%}{1-95\%} = \lg 19 \approx 1.28$, 有 $1.28 = -6.9 - \lg c^3(\text{H}^+)$, $\lg c(\text{H}^+) = -\frac{1.28+6.9}{3} \approx -2.73$, 则应调节溶液的 $\text{pH} = 2.73$ 。

(4) 由思路明晰可知, 萃取时, Zn^{2+} 进入水相, 置换步骤中, 滤液中存在 Zn^{2+} , 锌可以从水相和滤液中回收。

(5) 由结构简式可知该分子中含有共价键, 单键为 σ 键, 双键为一个 σ 键和一个 π 键, 且 In 和氮原子之间还存在配位键, 酞菁铟是复杂分子, 为分子晶体, 所以不含离子键, 故选 c。

(6) 1 个磷原子周围有 4 个 In 原子构成正四面体结构, 磷原子位于正四面体的中心, 磷的配位数为 4, 晶胞中 In 原子位于晶胞顶点和面心, 原子数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 磷原子位于晶胞内部, 原子数目为 4, 晶胞中磷原子和 In 原子个数相等, 故 In 的配位

数也为 4; 已知晶胞参数为 $a \text{ nm}$, 由晶胞结构图可以看出, 顶点 In 原子与其所在面面心上的 In 原子距离最近, 为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ nm}$, 由于顶点的 In 原子为 8 个晶胞共用, 面心处的 In 原子为 2 个晶胞共用, 则 1 个晶胞中顶点处的 In 原子有 $3 \times \frac{1}{2}$ 个距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ nm}$ 的 In 原子, 则与 In 原子距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ nm}$ 的 In 原子数目为 $8 \times 3 \times \frac{1}{2} = 12$ 。

实战训练 15

14. (1) 溶解 Al 、 Al_2O_3 , 使其与贵重金属分离 Cu 、 SiO_2



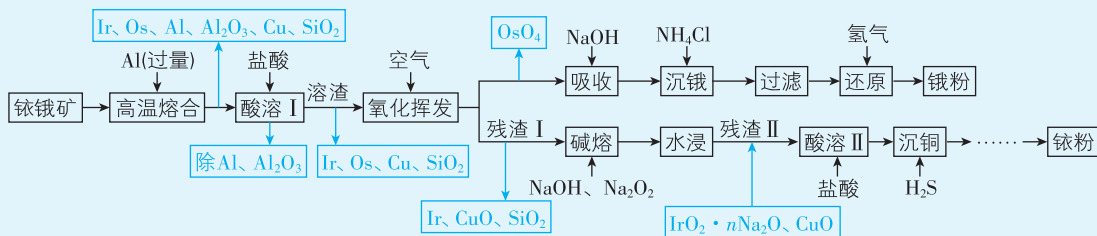
(3) 减少 $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 的损耗, 无水乙醇易挥发, 使固体迅速干燥



(5) 6×10^{-17}

(6) $\frac{a^2 cr N_A \times 10^{-30}}{2}$

思路明晰



原料: 主—— Ir 、 Os 、 Ir_2O_3 、 OsO_2

杂—— CuO 和 SiO_2

目标产物: Ir 、 Os

除杂元素: Si 、 Cu

高温熔合: 高温下, Al 与 Ir_2O_3 、 OsO_2 、 CuO 发生置换反应, 生成 Ir 、 Os 、 Cu 与 Al_2O_3 。

酸溶 I: 加入盐酸溶解过量的 Al 与生成的 Al_2O_3 , 分离出溶渣的主要成分为 Ir 、 Os 、 Cu 、 SiO_2 。…… 第(1)问

氧化挥发: 氧化挥发分离出 OsO_4 , Cu 转化为 CuO 。

吸收: 加入 NaOH 发生反应, OsO_4 转化为 OsO_4^{2-} 。…… 第(2)问

沉钽: 加入 NH_4Cl , Na_2OsO_4 转化为 $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 沉淀, 过滤后还原生成 Os 。

碱熔: 残渣 I 为 Ir 、 CuO 和 SiO_2 , Ir 与 Na_2O_2 反应生成 $\text{IrO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$ 和 O_2 , SiO_2 和 NaOH 反应生成 Na_2SiO_3 。… 第(4)问

水浸: 分离出的残渣 II 含 $\text{IrO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$ 、 CuO 。

酸溶 II: 加入盐酸酸溶。

沉铜: 通入 H_2S 生成 CuS 沉淀, 除去 Cu^{2+} 。

【解析】(1) “酸溶 I”的目的是溶解过量的 Al 与生成的 Al_2O_3 , 使其与贵重金属分离; “酸溶 I”后溶渣的主要成分除 Ir 、 Os 外, 还有 Cu 、 SiO_2 。

(2) “氧化挥发”是将溶渣置于 $300 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的管式炉内, 通入空气氧化, 用 NaOH 溶液吸收 OsO_4 生成 Na_2OsO_4 , 反应中 Os 元素的化合价降低, 根据得失电子守恒, 可知会生成 O_2 , 配平可得该反应的离子方程式。

(5) “沉铜”过程中,当通入 H_2S 达到饱和时测得溶液的 $\text{pH}=1$,发生反应 $\text{H}_2\text{S}+\text{Cu}^{2+}=\text{CuS}\downarrow+2\text{H}^+$, $K=\frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cu}^{2+})\cdot c(\text{H}_2\text{S})}=\frac{c^2(\text{H}^+)\cdot c(\text{S}^{2-})\cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{Cu}^{2+})\cdot c(\text{S}^{2-})\cdot c(\text{H}_2\text{S})\cdot c(\text{HS}^-)}=\frac{1\times 10^{-7}\times 1\times 10^{-13}}{6\times 10^{-36}}=\frac{1}{6\times 10^{-16}}$,此时溶液中 $c(\text{Cu}^{2+})=\frac{6\times 10^{-16}\times (0.1)^2}{0.1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=6\times 10^{-17}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(6) 由题干晶格结构示意图可知,一个该晶格中含有白球的个数为 $8\times\frac{1}{8}+4\times\frac{1}{4}+2=4$,黑球的个数为 $4\times\frac{1}{2}+6=8$,结合化学式 IrO_2 可知,一个该晶格含有 4 个 IrO_2 ,设 IrO_2 的摩尔质量为 $M\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,故一个该晶格质量为 $\frac{4M}{N_A}\text{g}$,一个该晶格的体积为 $(a\times 10^{-10}\text{cm})^2\times(2c\times 10^{-10}\text{cm})=2a^2c\times 10^{-30}\text{cm}^3$,则有 $r\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\times 2a^2c\times 10^{-30}\text{cm}^3=\frac{4M}{N_A}\text{g}$,解得 $M=\frac{a^2crN_A\times 10^{-30}}{2}$ 。

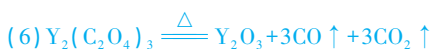
实战训练 16

15. (1) 使杂质 ZnO 、 Al_2O_3 大部分溶于酸后进入滤液中,富集稀土元素,降低后续耗酸量

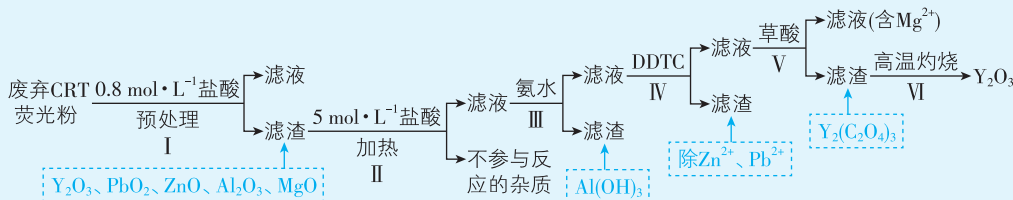


(4) Zn^{2+} 、 Pb^{2+} Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 与 Y^{3+} 沉淀的 pH 相近,直接加碱会导致三者因同时沉淀而无法分离

(5) 2.0×10^{-4}



思路明晰



原料:主—— Y_2O_3

杂—— ZnO 、 Al_2O_3 、 PbO_2 、 MgO

目标产物: Y_2O_3

除杂元素: Zn 、 Al 、 Pb 、 Mg

预处理:由表格信息可知杂质中 ZnO 的含量最高、其次是 Al_2O_3 ,加 $0.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸预处理后 ZnO 、 Al_2O_3 的含量明显降低,说明部分 ZnO 、 Al_2O_3 溶解转化为 Zn^{2+} 、 Al^{3+} ,过滤后进入滤液; Y_2O_3 、 PbO_2 不溶,过滤后进入滤渣,此外滤渣中还有少量的 ZnO 、 Al_2O_3 、 MgO ;
..... 第(1)问

$5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸、加热:已知步骤 II 中有黄绿色气体产生,则 PbO_2 与浓度比较大的盐酸发生氧化还原反应,生成 Cl_2 和 PbCl_2 , Y_2O_3 转化为 Y^{3+} ,少量的 ZnO 、 Al_2O_3 、 MgO 溶于盐酸转化为 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} ,过滤,滤液中含有 Pb^{2+} 、 Y^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} ;
..... 第(2)问

氨水:由已知信息②可知, $\text{pH}<5$ 时 Al^{3+} 已经完全沉淀,所以加氨水后,发生的主要反应是 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 Al^{3+} 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和 NH_4^+ ,过滤,滤液中含有金属离子 Pb^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进入滤渣;
..... 第(3)问

DDTC: 由流程图可知 Mg^{2+} 在步骤 V 中除去, 所以步骤 IV 中用 DDTC 除去的杂质离子是 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ; 第(4)问

草酸: 草酸与 Y^{3+} 反应生成 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 沉淀, 过滤, 滤渣为 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 固体;

高温灼烧: $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 隔绝空气加热发生分解得到 Y_2O_3 , 结合原子守恒可以推测 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 分解还会产生 CO 、 CO_2 。

..... 第(6)问

【解析】(4) 由题图可知 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 与 Y^{3+} 沉淀的 pH 很相近, 如果直接加碱, 三者会因同时沉淀而无法分离。

(5) 步骤 V 中 Y^{3+} 沉淀完全时, $K_{\text{sp}}[\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = c^2(\text{Y}^{3+}) \cdot c^3(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (10^{-8})^2 \cdot c^3(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 8.0 \times 10^{-28}$, 则 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) =$

$$\sqrt[3]{\frac{8.0 \times 10^{-28}}{(10^{-8})^2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

实战训练 17

16. (1) 增大接触面积, 加快“酸浸”速率并提高浸出率

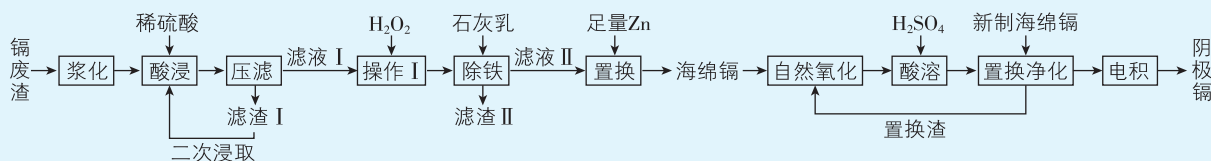
(2) Cu 、 SiO_2 和 PbSO_4 PbSO_4 的 K_{sp} 不够小、硫酸的浓度不够大, 沉淀不完全

(3) $3.2 \leq \text{pH} < 5.2$ 生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等进入滤渣 II 而造成损失, 且不利于后续 Cd 的析出

(4) $\text{Cd} + \text{Pb}^{2+} = \text{Pb} + \text{Cd}^{2+}$

(5) 从表中可知 Zn^{2+} 氧化性弱于 Cd^{2+} , Cd^{2+} 优先被还原

思路明晰



原料: 主—— Cd 、 CdO

杂—— Cu 、 Zn 、 Pb 、 Fe 、 CuO 和 SiO_2

目标产物: Cd

除杂元素: Cu 、 Zn 、 Pb 、 Fe 、 Si

酸浸: 加入稀硫酸后, Cd 、 CdO 、 Zn 、 Fe 、 CuO 都被溶解, SiO_2 、 Cu 和新生成的 PbSO_4 不溶。

压滤、二次浸取: 将滤渣 I 返回“酸浸”阶段再浸出, 由于 PbSO_4 的溶度积不够小, 溶液中仍溶有少量 Pb^{2+} 。

..... 第(2)问

操作 I: 加入 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。

除铁: 加入石灰乳除铁, 此时 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。 第(3)问

置换: 加入足量 Zn , Cd^{2+} 被还原为 Cd , 少量的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 也会被还原。

自然氧化: 将海绵镉堆放在空气中使其被氧气自然氧化。

酸溶: 加入硫酸酸溶。

置换净化: 加入新制海绵镉, 对残余的微量的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 进行深度脱除, 以提高阴极镉产品的纯度。 第(4)问

电积: 经过电解, 得到阴极镉。

【解析】(1) 将废渣先“浆化”再“酸浸”的目的是增大接触面积, 加快“酸浸”速率并提高浸出率。

(2) “压滤”所得滤渣 I 的主要成分是 Cu 、 SiO_2 和 PbSO_4 ; $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 1.6 \times 10^{-8}$, 溶度积常数不够小, 硫酸浓度可能不够大, 使得滤液 I 中还含有微量的 Pb^{2+} 。

(3) 结合已知②可知,“除铁”时,加入石灰乳的目的是除去 Fe^{3+} 且不让 Cu^{2+} 产生沉淀,则调节溶液 pH 的范围是 $3.2 \leq \text{pH} < 5.2$ 。若石灰乳过量,滤渣 II 中可能含有 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等多种沉淀,造成损失且不利于后续 Cd 的析出。

(4) 根据题意判断海绵镉中有 Cd、Zn、Cu 和 Pb。“酸溶”所得的溶液中含有微量的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,在“置换净化”时加入更活泼的新制海绵镉,可以将 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 转化为单质而除去,根据得失电子守恒、电荷守恒、质量守恒,可写出除 Pb^{2+} 时反应的离子方程式。

(5) 根据金属活动性顺序和题表中电对的电极电位,可推断表中元素的活性顺序为 $\text{Ca} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{H} > \text{Cu}$,由此可以得出电对的电极电位数越大,电对中氧化态的氧化能力越强。根据电极电位可知氧化性: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$,故采用低电流条件“电积”时,阴极主要发生的电极反应为 $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$,则阴极主要得到的是镉不是锌。

实战训练 18

17. (1) PbSO_4

(2) AC $4.7 \leq \text{pH} < 8.3$

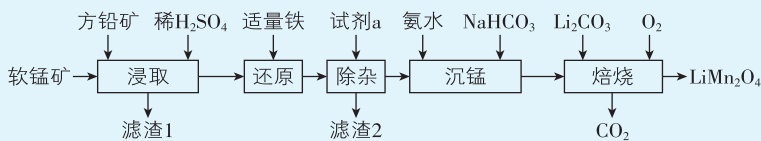
(3) $\text{Mn}^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

(4) 2.5

(5) $8\text{MnCO}_3 + 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 4\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 10\text{CO}_2$

(6) Mn_2O_3

思路明晰



浸取: 软锰矿、方铅矿和稀硫酸反应生成 MnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 PbSO_4 、 FeSO_4 、S 等,则滤渣 1 为 PbSO_4 、S、 SiO_2 ;

还原: 加入适量铁,消耗一部分稀硫酸;

除杂: 加入氧化剂 a,将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,并且调 pH,得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀;

沉锰: 向滤液中加入氨水与碳酸氢钠沉锰得到 MnCO_3 沉淀;

焙烧: 向 MnCO_3 中加入 Li_2CO_3 和 O_2 焙烧,得到 LiMn_2O_4 。

【解析】(2) “试剂 a”作用是氧化亚铁离子,并且调 pH 得到氢氧化铁和氢氧化铝沉淀,因此可以选用 NaClO 和 Na_2O_2 ,“除杂”调 pH 范围是 $4.7 \leq \text{pH} < 8.3$ 。

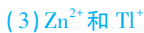
(3) 根据电荷、原子守恒可得,“沉锰”时发生反应的离子方程式为 $\text{Mn}^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- = \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

(4)
$$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_{sp}(\text{MnCO}_3)} = \frac{5.6 \times 10^{-11}}{2.24 \times 10^{-11}} = 2.5。$$

(5) 根据得失电子守恒以及原子守恒可得,“焙烧”时发生反应的化学方程式为 $8\text{MnCO}_3 + 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 4\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 10\text{CO}_2$ 。

(6) 设 MnCO_3 物质的量为 1 mol, $m(\text{MnCO}_3) = 1 \text{ mol} \times 115 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 115 \text{ g}$,其中 $n(\text{Mn}) = 1 \text{ mol}$, $m(\text{Mn}) = 55 \text{ g}$, 800°C ,剩余固体的质量为 $115 \text{ g} \times 68.7\% \approx 79 \text{ g}$,其中 $m(\text{O}) = 79 \text{ g} - 55 \text{ g} = 24 \text{ g}$, $n(\text{O}) = \frac{24 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.5 \text{ mol}$, $n(\text{Mn}) : n(\text{O}) = 2 : 3$,则 B 点对应的物质的化学式为 Mn_2O_3 。

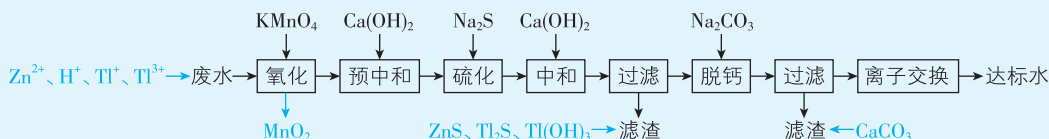
实战训练 19



(4) 2 第一步氧化时 Tl^+ 氧化不彻底,且 Tl^+ 不易形成氢氧化物沉淀,无法完全除去

(5) $\sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}}$

思路明晰



废水经过高锰酸钾“氧化”后,部分 Tl^+ 被氧化为 Tl^{3+} ,加入氢氧化钙进行“预中和”,中和废水中所含的 H^+ ,调节溶液 pH,为下一步“硫化”做准备,加入硫化钠后 Zn^{2+} 和 Tl^+ 转化为 ZnS 沉淀和 Tl_2S 沉淀,继续加入氢氧化钙使 Zn^{2+} 和 Tl^{3+} 沉淀完全后过滤,加入碳酸钠,与滤液中的钙离子反应生成碳酸钙沉淀后过滤,滤液经过“离子交换”进一步除去残余铊离子,得到达标水。

【解析】(1) 根据所给信息 KMnO_4 被还原为 MnO_2 , Tl^+ 被氧化为 Tl^{3+} ,可得该反应的离子方程式为 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Tl}^+ + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{Tl}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 溶液中含有氢离子,易与“硫化”步骤中加入的硫离子反应生成有毒的硫化氢。

(3) 硫化钠中的硫离子与 Zn^{2+} 和未被氧化的 Tl^+ 反应生成 ZnS 沉淀和 Tl_2S 沉淀。

(4) $K_{\text{sp}}[\text{Tl}(\text{OH})_3] = c(\text{Tl}^{3+}) \times c^3(\text{OH}^-) = 1.5 \times 10^{-44}$, Tl^{3+} 的排放标准为低于 $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{1.5 \times 10^{-44}}{1.5 \times 10^{-8}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

$1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以溶液的 pH 应大于 2;“中和”步骤加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 至溶液

的 pH 约为 9,此时仍只有 80% 左右的铊离子能得到去除,其可能原因是第一步氧化时 Tl^+ 氧化不彻底,且 Tl^+ 不易形成氢氧化物沉淀,无法完全除去。

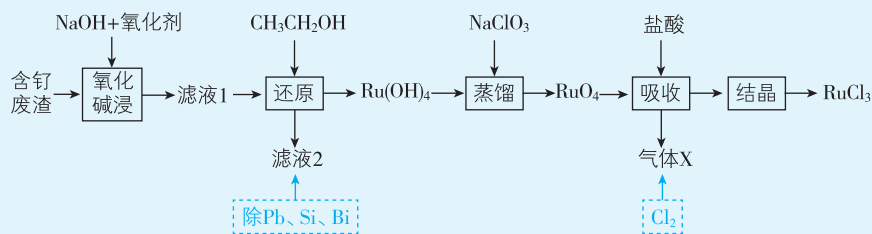
(5) 设 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的最短距离为 $a \text{ cm}$,由图乙可知 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 分别位于立方体的四个顶点,而 CN^- 位于棱上,故该单元中含有的 Fe^{3+} 数和 Fe^{2+} 数相等,都为 $4 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{2}$, CN^- 的个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$,根据电荷守恒可知 K^+ 的个数为 $\frac{1}{2}$,因此该单元的摩尔

质量为 $\frac{1}{2}M \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,则有 $\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{\frac{1}{2}M}{a^3 \text{ cm}^3}$,则 $a = \sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}}$,那么 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的最短距离为 $\sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_A}} \text{ cm}$ 。

实战训练 20



思路明晰



原料: Ru、Pb、SiO₂、Bi₂O₃

目标产物: RuCl₃

除杂元素: Pb、Si、Bi

氧化碱浸: 结合(2)题干信息知, Ru 和 Pb 被氧化为 RuO₄²⁻ 和 NaHPbO₂, SiO₂ 和 Bi₂O₃ 与氢氧化钠溶液反应分别生成

Na₂SiO₃ 和 NaBiO₂, Bi₂O₃ 与氢氧化钠溶液反应的化学方程式为 Bi₂O₃+2NaOH=2NaBiO₂+H₂O; …… 第(2)问

还原: 加入乙醇, 将 RuO₄²⁻ 还原为 Ru(OH)₄ 沉淀, 离子方程式为 RuO₄²⁻+CH₃CH₂OH+2H₂O→Ru(OH)₄↓+CH₃CHO+2OH⁻; …………… 第(3)问

蒸馏: Ru(OH)₄ 被氯酸钠氧化为 RuO₄;

吸收: RuO₄ 与盐酸发生氧化还原反应生成 RuCl₃、Cl₂ 和 H₂O, 气体 X 为 Cl₂, 可经 NaOH 溶液吸收后生成 NaClO, 或在加热条件下生成 NaClO₃, 在氧化碱浸或蒸馏工艺中循环利用; …………… 第(4)问

结晶: RuCl₃ 溶液经结晶得到 RuCl₃。

【解析】(1) 由图甲、乙可知, 相同温度时, 次氯酸钠作氧化剂时的钌浸出率高于氯酸钠、渣率低于氯酸钠, 则适宜选择的氧化剂为次氯酸钠; 次氯酸钠作氧化剂时, 200℃ 下钌浸出率相对较大、渣率最小, 则最佳反应温度为 200℃。

(2) 由化合物中各元素正、负化合价代数和为 0 可知, NaHPbO₂ 中铅元素的化合价为 +2。

(5) 由图丙可知, Ru(Ac)₃ 为反应的催化剂, 醋酸、过氧化氢、PhCH=CHPh 为反应物, $\text{Ph} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ac} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$ 、HCl 和水是生成物, 反应中过氧化氢中氧元素化合价降低被还原, 作氧化剂, 故选 D。

实战训练 21

20. (1) 电子气理论

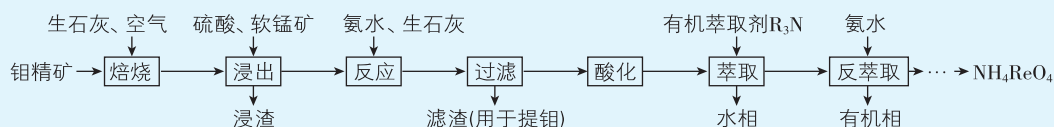
(2) ①增大反应物接触面积, 提高反应速率, 使焙烧充分, 提高原料的利用率



(4) 晶体



思路明晰



原料:主—— ReS_2
杂——钼的硫化物
目标产物: NH_4ReO_4
除杂元素:Mo

焙烧: 硫元素转化成 SO_2 , SO_2 与 CaO 、 O_2 反应生成 CaSO_4 , 铼元素转化成 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$; 第(2)问

浸出: 加入硫酸、软锰矿, 硫酸钙属于微溶物, 过滤, 得到浸渣 CaSO_4 ;

反应: 加入氨水和生石灰, 得到 NH_4ReO_4 ;

过滤: 过滤出 CaMoO_4 ;

萃取: 加入萃取剂萃取出 ReO_4^- ;

反萃取: 加入氨水反萃取, 再经过蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到 NH_4ReO_4 。

【解析】(1) 金属铼属于金属晶体, 在金属晶体中, 金属原子的价电子从金属原子上“脱落”下来形成“电子气”, 在外力作用下电子在其中起到“润滑”的作用, 金属原子移位滑动, 使金属具有延展性; 电子气在外电场作用下发生定向移动, 故金属有良好的导电性; 金属受热, 加速自由电子与金属原子之间的能量交换, 将热能从一端传递到另一端, 故金属有良好的导热性。可以用电子气理论解释金属铼具有良好的导电性、导热性和延展性。

(2) ①“焙烧”采用高压空气、逆流操作可增大反应物接触面积, 提高反应速率, 使焙烧充分, 提高原料的利用率; ② ReS_2 在反应中转化成 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 和 CaSO_4 , ReS_2 作还原剂, O_2 作氧化剂, 根据得失电子守恒、质量守恒, 可写出反应的化学方程式。

(3) “反萃取”时 $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HReO}_4$ 与氨反应生成 NH_4ReO_4 、 R_3N , 根据电荷守恒、质量守恒, 可写出反应的离子方程式。

$\lg K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -4.7$, $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10^{-4.7}$, 反萃取得到高铼酸铵溶液的 $\text{pH} = 9$, 则溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 10^{0.3} > 1, c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})。$$

(4) 由 NH_4ReO_4 的 X 射线衍射图谱可知, 其图谱上产生了明锐的衍射峰, 说明 NH_4ReO_4 属于晶体。

(5) 由图乙可知, 顶角的 Re 原子周围有 6 个距离相等且最近的 O 原子, 这 6 个 O 原子构成正八面体, 因此 Re 原子填在 O 原子围成的八面体空隙中; 由晶胞结构可知, Re 原子位于顶点, 个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$, O 原子位于棱上, 个数为 $12 \times \frac{1}{4} = 3$, 设晶胞

的棱长为 a , 则 $a^3 = \frac{M}{N_A \cdot \rho} \text{ cm}^3$, $a = \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \cdot \rho}} \text{ cm}$, 根据晶胞图可知, 距离最近的 O 原子间距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \cdot \rho}} \text{ cm}$ 。