

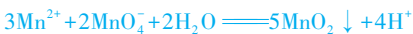
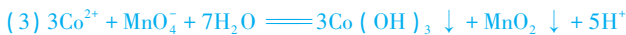
大题专练 1 无机工艺综合

刷题型

刷题型 A

1. (1) 增大固液接触面积, 加快“酸浸”速率, 提高浸取效率 Pb

(2) 将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 以便在后续调 pH 时除去 Fe 元素 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液 Fe^{2+}



考查点 ▶ 离子方程式的书写、 Fe^{2+} 的检验、影响化学反应速率的其他因素、溶度积常数的相关计算

思路分析

用硫酸处理含有 Co、Zn、Pb、Fe 的单质或氧化物的废渣, 得到含有 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子的溶液, Pb 的单质或氧化物与硫酸反应生成难溶的 PbSO_4 , 则“滤渣 1”为“酸浸”时生成的 PbSO_4 ; 向滤液中加入 MnO_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 然后加入 ZnO 调节 $\text{pH} = 4$ 使 Fe^{3+} 完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 则“滤渣 II”的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 滤液中的金属离子主要是 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} ; 最后“氧化沉钴”, 加入强氧化剂 KMnO_4 , 将溶液中 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} , 在 $\text{pH} = 5$ 时 Co^{3+} 已转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀, 而 KMnO_4 被还原为 MnO_2 , KMnO_4 还会与溶液中的 Mn^{2+} 发生归中反应生成 MnO_2 , 得到 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 的含锰高钴成品, “除钴液”中主要含有 ZnSO_4 、 K_2SO_4 。

【解析】(1) 在原料预处理过程中, 粉碎固体原料能增大固体与液体的接触面积, 从而加快“酸浸”的反应速率, 提高浸取效率; 由思路分析可知, “滤渣 1”的主要成分为 PbSO_4 , 则“滤渣 1”中金属元素主要为 Pb。

(2) 酸浸液中含有 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子。由题表中数据可知, 当 Fe^{3+} 完全沉淀时, Co^{2+} 未开始沉淀, 而当 Fe^{2+} 完全沉淀时, Co^{2+} 已有一部分沉淀, 因此为了除去溶液中的 Fe 元素且 Co^{2+} 不沉淀, 应先将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 然后调节溶液的 pH 使 Fe^{3+} 完全转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 因此, MnO_2 的作用是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 以便在后续调 pH 时除去 Fe 元素。常用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液检验 Fe^{2+} , 若生成蓝色沉淀, 则说明溶液中仍存在 Fe^{2+} , 需补加 MnO_2 。

(3) 由思路分析可知, “氧化沉钴”过程发生两个氧化还原反应, 根据两个反应的反应物、产物与反应环境 ($\text{pH} = 5$), 结合得失电子守恒、电荷守恒和元素守恒可写出两个离子方程式。

(4) 最终得到的“除钴液”中含有的金属阳离子主要是最初“酸浸”时与加入 ZnO 调 pH 时引入的 Zn^{2+} 、加入 KMnO_4 “氧化沉钴”时引入的 K^+ , 而阴离子是在“酸浸”时引入的 SO_4^{2-} , 因此其中主要的盐有 ZnSO_4 和 K_2SO_4 。当溶液 $\text{pH} = 1.1$ 时 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Co^{3+} 恰好完全沉淀, 此时溶液中 $c(\text{Co}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-12.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{sp}[\text{Co}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-5} \times (10^{-12.9})^3 = 10^{-43.7}$ 。“除钴液”的 $\text{pH} = 5$, 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液中

$$c(\text{Co}^{3+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-43.7}}{(10^{-9})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-16.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

快解

$K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_3] = c(\text{Co}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$, 则 $\lg K_{\text{sp}} = \lg c(\text{Co}^{3+}) + 3\lg c(\text{OH}^-)$, 则 $\lg c(\text{OH}^-)$ 每增大 1 (即 pH 增大 1), $\lg c(\text{Co}^{3+})$ 则减小 3, pH 由 1.1 增加到 5, $\lg c(\text{OH}^-)$ 增大 3.9, 则 $\lg c(\text{Co}^{3+})$ 则减小 $3 \times 3.9 = 11.7$, pH = 1.1 时, $\lg c(\text{Co}^{3+}) = -5$, 则 pH = 5 时, $\lg c(\text{Co}^{3+}) = -16.7$ 。

2. (1) ①抑制 Ce^{3+} 水解, 防止生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀 ② $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \downarrow + 6\text{NH}_4\text{NO}_3$
③提高 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的产率; 节约 NH_4HCO_3 的用量(或氨水中和硝酸的速率比 NH_4HCO_3 快)
(2) ① $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ (计算过程见解析) ②氨水吸收液中生成的 NH_4HCO_3 可循环使用 ③ 12

突破点 ▶ 调节溶液 pH 原因分析、化学方程式的书写、热重计算、晶胞结构分析

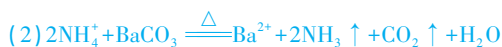
思路分析

配制 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液时, 需滴加适量稀硝酸调节酸度以抑制 Ce^{3+} 水解, 防止生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀, 向 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和 NH_4HCO_3 溶液生成 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 过滤、洗涤、低温干燥得到 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 对 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 进行灼烧至恒重即可得到 CeO_2 ; 用氨水吸收 CO_2 生成 NH_4HCO_3 , 可以循环使用。

【解析】(1) ① $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 是强酸弱碱盐, Ce^{3+} 能够发生水解使溶液呈酸性, 同时生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 沉淀, 故配制 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液时, 需滴加适量稀硝酸调节酸度。③由题图乙可知, 溶液 pH = 7 时 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀率较高, 同浓度的 NH_4HCO_3 溶液碱性比氨水弱, 若直接加 NH_4HCO_3 溶液, 消耗量比较大, 故滴加 NH_4HCO_3 溶液(弱碱性)前, 应先加氨水调节溶液 pH 约为 6。

(2) ① $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量为 $604 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, a 点到 b 点过程中产生的气体不能使无水 CuSO_4 变蓝, 但能被碱液完全吸收, 说明这时不再产生水蒸气, 即到达 a 点时结晶水已经完全失去, 设灼烧 1 mol $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 固体, 则起始固体质量为 $1 \text{ mol} \times 604 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 604 \text{ g}$, a 点对应剩余固体质量为 $604 \text{ g} \times 76.16\% \approx 460 \text{ g}$, 即这阶段固体减少的质量为 $604 \text{ g} - 460 \text{ g} = 144 \text{ g}$, $\frac{144 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8 \text{ mol}$, 即失去 8 mol H_2O , 故 a 点固体产物为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 。②“煅烧”过程中, 用氨水吸收产生的 CO_2 , 二者反应生成 NH_4HCO_3 , 可返回到“沉淀”工序再循环使用。③由题图丁可知, 一个晶胞中黑球个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, 白球为 8, 结合化学式 CeO_2 , 可知黑球代表 Ce^{4+} , 白球代表 O^{2-} , 以顶点 Ce 为中心, 与之距离最近的 Ce 在相邻面的面心, 共有 3 个, 顶点为 8 个晶胞共有, 面心为 2 个晶胞共有, 则与顶点 Ce 距离最近的 Ce 的个数为 $3 \times \frac{1}{2} \times 8 = 12$ 。

3. (1) ① $0.029 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ②碳酸铵溶液中铵根离子的水解促进碳酸根离子水解, 溶液中碳酸根离子浓度低



(3) ① 1.68% (计算过程见解析) ② 溶液中含有的硫代硫酸钠会消耗 $K_2Cr_2O_7$

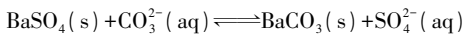
(4) 在搅拌下向其中加入盐酸至固体完全溶解, 然后滴加 Na_2CO_3 溶液调节 $pH \geq 3.2$, 过滤, 向滤液中滴加 Na_2CO_3 溶液充分反应, 静置后向上层清液中继续滴加 Na_2CO_3 溶液至无白色沉淀产生, 过滤

考查点 溶度积常数相关计算, 滴定原理的应用及计算, 物质分离、提纯方案的设计

思路分析

重晶石废料 (主要成分为 $BaSO_4$ 、 Fe_2O_3 等) 用饱和碳酸钠溶液处理, $BaSO_4$ 转化为 $BaCO_3$, 过滤得到 Fe_2O_3 、 $BaCO_3$ 混合固体, 用 NH_4Cl 溶液溶解 $BaCO_3$, 过滤得到滤渣为 Fe_2O_3 , 滤液中含有 Ba^{2+} , 加入 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液反应生成粗 $BaCO_3$ 。

【解析】 (1) ① 已知: $K_{sp}(BaSO_4) = 1.0 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(BaCO_3) = 5.0 \times 10^{-9}$, 饱和碳酸钠溶液的浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 设浸泡后溶液中 SO_4^{2-} 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 根据已知条件列出“三段式”:



$$c_{\text{始}} / (\text{mol} \cdot L^{-1}) \quad 1.5 \quad 0$$

$$c_{\text{转}} / (\text{mol} \cdot L^{-1}) \quad x \quad x$$

$$c_{\text{平}} / (\text{mol} \cdot L^{-1}) \quad 1.5 - x \quad x$$

$$\text{平衡常数 } K = \frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})} = \frac{c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-})}{c(Ba^{2+}) \cdot c(CO_3^{2-})} = \frac{K_{sp}(BaSO_4)}{K_{sp}(BaCO_3)} =$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-9}} = 0.02, \text{ 则 } \frac{x}{1.5 - x} = 0.02, \text{ 解得 } x \approx 0.029, \text{ 溶液中 } SO_4^{2-} \text{ 浓度}$$

度最大为 $0.029 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; ② 碳酸铵溶液中铵根离子的水解促进碳酸根离子水解, 溶液中碳酸根离子浓度反而低于饱和碳酸钠溶液, 且碳酸铵溶液的热稳定性差, 对温度要求比较严苛, 不利于“转化”。

(2) 向过滤 1 所得的滤渣中加入 NH_4Cl 溶液, NH_4Cl 和 $BaCO_3$ 反应存在溶解平衡 $NH_4Cl + BaCO_3 \rightleftharpoons BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ 受热极易分解, 促进溶解平衡正向移动, 直至反应完全, 溶解 $BaCO_3$ 的离子方程式为 $2NH_4^+ + BaCO_3 \xrightarrow{\Delta} Ba^{2+} + 2NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow + H_2O$ 。

(3) ① 由 $Fe^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons FeY^{2-} + 2H^+$ 可得关系式: $Fe^{2+} \sim EDTA$, 则量取的 20.00 mL 溶液中 $n(Fe^{2+}) = n(EDTA) = 0.0150 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 20.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot mL^{-1} = 3.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 重晶石中铁元素的质量

$$\text{分数为 } \frac{3.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{5.0000 \text{ g}} \times 100\% = 1.68\%。$$

② 溶液中含有硫代硫酸钠 (测定过程中加入足量 $Na_2S_2O_3$ 溶液使 Fe^{3+} 全部转化为 Fe^{2+}) 会消耗 $K_2Cr_2O_7$, 使得测定数值明显偏高。

易错警示

设计实验方案, 在用稀盐酸溶解固体时, 不能控制在 $pH = 3.2$, 此时 $BaCO_3$ 沉淀不能完全溶解。



(2) ① 1×10^5 ② Fe^{3+} 水解产生的 H^+ 抑制了 TiO^{2+} 的水解

(3) 72.00%

(4) 加入稀硫酸, 边加边搅拌至不再溶解, 反应完全后, 加入 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液至取上层清液滴加 KSCN 溶液后溶液不显红色, 过滤, 洗涤至取最后一次洗涤滤液加入 BaCl_2 溶液无浑浊

考查点 ▶ 溶度积常数相关计算、滴定计算、物质制备方案的设计

思路分析

向高钛炉渣(主要成分为 TiO_2 、 CaTiO_3 及 SiO_2 、 Fe_2O_3 等)中加入浓硫酸焙烧, CaTiO_3 转化为 TiOSO_4 、 CaSO_4 , 然后加入稀硫酸“浸取”, 经“过滤”得到的酸浸渣为 SiO_2 、 CaSO_4 , 滤液中含 TiOSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 滤液经“沸腾水解”, “过滤”得到滤渣 $\text{TiO}(\text{OH})_2$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 经系列处理得到 TiO_2 。

【解析】(1) ①“焙烧”时可将 CaTiO_3 转化为 TiOSO_4 , 根据原子守恒, 反应的化学方程式为 $\text{CaTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaSO}_4 + \text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) ①水解反应 $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{TiO}^{2+})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{TiO}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_w^2}{K_{\text{sp}}[\text{TiO}(\text{OH})_2]} = \frac{(1 \times 10^{-12})^2}{1 \times 10^{-29}} = 1 \times 10^5$ 。

②由图可知, pH 在 1.7~1.8 时, 随着 pH 增大, Fe^{3+} 的水解率增大, Fe^{3+} 水解产生的 H^+ 抑制了 TiO^{2+} 的水解, 从而导致 TiO^{2+} 水解率下降。

(3) 根据原子守恒和得失电子守恒可得测定过程中的关系式为 $\text{TiO}_2 \sim \text{TiO}^{2+} \sim \text{Ti}^{3+} \sim \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 则 $n(\text{TiO}_2) = n[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.018 \text{ L} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $m(\text{TiO}_2) = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.1440 \text{ g}$, 样品中 TiO_2 的纯度为 $\frac{0.1440 \text{ g}}{0.2000 \text{ g}} \times 100\% = 72.00\%$ 。

(4) 根据题给信息可知, 高钛炉渣与 NaOH 固体混合灼烧, 冷却后加水浸出后得到含大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 固体; 为了除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 根据已知②和题给试剂, 应将浸出后的固体置于容器中, 加入稀硫酸, 边加边搅拌至不再溶解, 此时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全转化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 根据已知③, 结合 Ti^{3+} 能将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 故上述反应后, 加入 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 为了检验 Fe^{3+} 被完全还原, 故需用 KSCN 溶液检验上层清液中没有 Fe^{3+} ; 然后过滤, 洗涤, 为证明 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 洗涤干净, 需用 BaCl_2 溶液检验洗涤液中不含 SO_4^{2-} ; 最后煅烧 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 得到 TiO_2 。

方法技巧

加入 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的作用可以从已知信息③分析得出, Fe^{3+} 水解能力显著强于 Fe^{2+} , 加入 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 可以避免固体中有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 残留。

刷题型 B

5. (1) F 的电负性较大, 其吸引电子能力大于羟基, 导致 H—O 键极性增强容易断裂, 酸性增强

(2) $8\text{CN}^- + 4\text{Au} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4\text{OH}^-$

(3) $1 \times 10^{23.4}$

(4) ①分离和浓缩 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$

② $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$

(5) pH 从 8~10, 随着 pH 升高, $c(\text{OH}^-)$ 逐渐增大, 有利于消耗 NH_4^+ 、有利于 HCN 转变为 CN^- , 使反应向正反应方向进行的程度增大, 提高了总氰化物去除率; pH 从 10~11, 随着 pH 升高, $c(\text{OH}^-)$ 逐渐增大, Cu^{2+} 转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 催化效率降低

考查点 ▶ 化学平衡常数的计算, 电负性的应用, 电极反应式、离子方程式的书写, 溶液 pH 对反应影响的分析

思路分析

含金矿石研磨后加入硝酸浸出, Au 不溶于硝酸形成沉淀, Ag 和 Fe_2O_3 转化为对应的金属阳离子, 滤渣中加入 KCN、KOH、 O_2 进行浸出 II, 此时 Au 溶解转化为 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, 过滤得到滤液 II, 随后滤液中加入锌进行置换得到锌金沉淀, 最后可向锌金沉淀中加入盐酸, 溶解锌过滤得到金单质。

【解析】(1) F 的电负性较大, 其吸引电子能力大于羟基, 导致 H—O 键极性增强容易断裂, 酸性增强, 因此 HSO_3F 的酸性强于 H_2SO_4 。

(2) Au 与 CN^- 、 O_2 、 H_2O 反应生成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 和 OH^- , 离子方程式为 $8\text{CN}^- + 4\text{Au} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4\text{OH}^-$ 。

(3) 将已知中的三个反应分别标号为 ①②③, 目标反应 = 反应 ② + 反应 ③ - 反应 ① $\times 2$, 则目标反应的平衡常数 $K = \frac{1.0 \times 10^{82.7} \times 1.0 \times 10^{16.7}}{(1.0 \times 10^{38})^2} = 1.0 \times 10^{23.4}$ 。

(4) ①“吸附”和“解吸附”的目的是分离和浓缩 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 。

②电解步骤将 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 转变为 Au, 阴极发生得电子的还原反应, 故电解时阴极发生的电极反应式为 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$ 。

(5) pH 从 8 变化到 11, 总氰化物去除率先升高后降低的原因可能是 pH 从 8~10, 随着 pH 升高, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 有利于消耗 NH_4^+ 、有利于氢氰酸转变为 CN^- , 从而使反应平衡向着正反应方向移动, 提高总氰化物去除率; pH 从 10~11, 随着 pH 升高, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 使 Cu^{2+} 转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 导致催化剂的催化效率降低。

6. (1) ① CaSO_4 微溶, 不利于钙元素浸出, 且 CaSO_4 覆盖在钨渣表面, 不利于钨的富集 ② $\text{FeWO}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}^{2+}$ ③ 盐酸浓度过小, 固体残留率较高, 不利于钨元素的富集; 盐酸浓度过大, 钨元素浸出率高, 损失大 ④ Al_2O_3 的浸出速率小于废钨渣的浸出速率

(2) $2\text{W} + 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) ① $m(\text{WO}_3) = 92 \text{ g} \times 90\% \times \frac{184+48}{184} = 104.4 \text{ g}$ ② 在 1 000 $^\circ\text{C}$, 部分 WO_3 固体升华

突破点 ▶ 物质分离、提纯综合应用, 陌生氧化还原反应方程式的书写

思路分析

含钨废渣 [难溶于水, 主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 (10%)、 SiO_2 、 CaO 及少量钨酸亚铁 (FeWO_4)] 用盐酸酸浸富集, 得到的浸出液中阳离子有 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 和微量 Al^{3+} 等, 残留固体中含有 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 (15%)、 SiO_2 、 H_2WO_4 , 经过一系列操作生成 Na_2WO_4 。

【解析】(1) ①含钨废渣中含有 CaO , 选择硫酸酸浸生成的 CaSO_4 微溶, 不利于钙元素浸出, 且 CaSO_4 覆盖在钨渣表面, 不利于钨的富集; ②残留固体中含有 H_2WO_4 , 说明 FeWO_4 与盐酸反应生

成 H_2WO_4 和 FeCl_2 , FeWO_4 和 H_2WO_4 都不溶于水, 离子方程式为 $\text{FeWO}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}^{2+}$; ③盐酸浓度过低时, 固体残留率较高, 盐酸浓度较高时, 钨的浸出率较高(损失的部分), 所以盐酸的浓度选择 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ④钨废渣中含有 Al_2O_3 (10%), 残留固体中 Al_2O_3 质量分数大于 10% 的原因是 Al_2O_3 的浸出速率小于废钨渣的浸出速率。

(2) 废弃纯钨棒(W)在空气存在的条件下, 溶于熔融的氢氧化钠中可制得 Na_2WO_4 , W 元素由 0 价上升到 +6 价, O_2 中 O 元素由 0 价下降到 -2 价, 根据得失电子守恒和原子守恒配平化学方程式。

(3) ①由 W 元素守恒可知, 理论上可制得 WO_3 的质量 $m(\text{WO}_3) = 92 \text{ g} \times 90\% \times \frac{184+48}{184} = 104.4 \text{ g}$; ②加热至 1000°C , 所得固体成分仅为 WO_3 , 则不考虑其他副产物的生成, 其质量小于理论值, 原因可能是在 1000°C , 部分 WO_3 固体升华。

7. (1) ① $3\text{Pd} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{Pd}^{2+} + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ②增大 $c(\text{H}^+)$, 加快 HNO_3 氧化 Pd 的速率 ③ HNO_3 氧化柠檬酸, 使柠檬酸浓度下降

(2) 0

(3) 1.98×10^{-3}

(4) 4 : 1

(5) $2\text{SO}_3 \xrightarrow{650 \sim 850^\circ\text{C}} 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$

突破点 ▶ 化学平衡常数的计算、化学方程式的书写、热重图像分析、氧化还原规律的应用

思路分析

铜阳极泥(含 Cu、Ag、Au、Pd 等)用硝酸和柠檬酸酸浸, Au 不溶于硝酸和柠檬酸存在于浸出渣中, 浸出液中存在 Cu^{2+} 、 Ag^+ 和 Pd^{2+} , 加入 NaCl 将 Ag^+ 转化为 AgCl , 过滤后 AgCl 用氨水氨浸转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 还原为 Ag, 滤液中加入 Cu 置换出 Pd。

【解析】(1) ①只用稀硝酸也可氧化浸出 Pd 生成 Pd^{2+} 和 NO, 该反应中 N 元素由 +5 价下降到 +2 价, Pd 元素由 0 价上升到 +2 价, 根据得失电子守恒和电荷守恒配平反应的离子方程式; ②柠檬酸是一种三元弱酸, 添加柠檬酸可提高 Pd 的浸出率, 除因为形成 $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$ 外, 还有增大 $c(\text{H}^+)$, 加快 HNO_3 氧化 Pd 的速率; ③柠檬酸的化学式为 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 具有还原性, HNO_3 和柠檬酸协同浸出 Pd 时, HNO_3 浓度过大会氧化柠檬酸, 使柠檬酸浓度下降, 从而降低 Pd 的浸出率。

(2) 柠檬酸的结构简式为 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$, H 原子不含孤电子

对, C 原子形成 4 个共价键, 不含孤电子对, O 原子含有孤电子对, 可以提供孤电子对形成配位键。

(3) “氨浸”时反应为 $\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c^2(\text{NH}_3)} =$

$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \cdot K_{\text{稳}} = 1.8 \times 10^{-10} \times 1.1 \times 10^7 = 1.98 \times 10^{-3}$ 。

(4) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 还原为 Ag, 自身转化为 N_2 , N 元素由 -2 价上升到 0 价, Ag 元素化合价由 +1 价下降到 0 价, 根

据得失电子守恒可知 $n(\text{Ag}) : n(\text{N}_2) = 4 : 1$ 。

(5) DSC 曲线上 $650 \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 有两个吸热峰,说明该区间有 2 个热分解反应,从 TG 曲线可以看出,纵坐标的数值为 64.0% 时,剩余固体为 CuSO_4 ,纵坐标数值为 32.0% 时,剩余固体为 CuO ,除发生 $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO}$ 的热分解反应外, SO_3 在高温下也可以分解产生 SO_2 和 O_2 。