

大题专练 1 工艺流程综合

刷题型

刷题型 A: 基础工艺流程

1. (1) 避免“氧化 2”中产生氯气

(2) 促进 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 完全沉淀 NaOH (或 KOH , 合理即可)



(5) 放热多, 导致 H_2O_2 分解加快 还原性



考查点 ▶ 以废镍氢电池的废渣为原料制备硫酸镍晶体的流程分析, 涉及方程式的书写、元素化合物的性质等

思路分析

废镍氢电池的废渣[主要成分为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 及少量 Fe 、 Al 的氧化物]中加入稀硫酸酸浸, 金属元素转化为金属离子 (Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+})。浸取液中加入 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ; 调 $\text{pH}=5$, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而被除去。过滤后, 对滤液调 pH , 并加入 NaClO 将 Co^{2+} 转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀, 从而与 Ni^{2+} 分离。沉镍后得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀; 经过系列操作最终得到 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

【解析】(1) “酸浸”中若使用盐酸酸浸, 盐酸中的 Cl^- 与“氧化 2”中的 ClO^- 在酸性条件下发生归中反应生成 Cl_2 , Cl_2 有毒, 所以不能用盐酸酸浸。

(2) 由表可知, “氧化 1”中调节 pH 为 5, 使得 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而被除去; 沉淀 M 含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 将其浸于 NaOH 溶液, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化为 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不与 NaOH 溶液反应, 经过滤、洗涤、干燥、灼烧后得到 Fe_2O_3 , 常用于制造红色颜料。

(3) “氧化 2”中 Co^{2+} 将 NaClO 氧化, 生成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀, ClO^- 被还原为 Cl^- , 离子方程式为 $2\text{Co}^{2+} + \text{ClO}^- + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 4\text{H}^+$ 。

(4) 过量氨水与硫酸镍反应生成硫酸四氨合镍和水, 反应的化学方程式为 $\text{NiSO}_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(5) 制备 CoCO_3 的流程为在硫酸参与下, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 被 H_2O_2 还原为 CoSO_4 , 向 CoSO_4 溶液中加入 NH_4HCO_3 生成 CoCO_3 沉淀。“转化、酸溶”中主要发生放热反应, H_2O_2 不稳定, 温度过高易分解, 所以消耗双氧水的量远大于理论值; 由上述分析可知, “转化、酸溶”中 H_2O_2 主要表现还原性。

(6) 淀粉-KI 溶液变蓝色的原因是在酸性条件下, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 表现氧化性, 将 I^- 氧化为 I_2 , 反应的化学方程式为 $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 2\text{KI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{CoSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

2. (1) $5s^2 5p^4$ sp^3 平面三角形

(2) CuS

(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}



考查点 ▶ 从碲碱渣中分离碲、回收碲的流程分析, 涉及元素化合物性质、平衡常数的相关计算等

思路分析

碲碱渣水浸后得到的水浸液中含 Na_2TeO_3 、 Na_2SeO_3 及少量可溶性的铜、铅化合物, 加入 NaHS 除杂, 除杂渣主要成分为 CuS 、 PbS ; 除杂液中加入 H_2SO_4 中和、盐酸酸浸后, 酸浸液中含 Te 的化合物、 H_2SeO_3 ; 加入盐酸羟胺沉碲得到粗碲, 溶液中再加入 Na_2SO_3 还原得到还原液和还原碲粉。

【解析】(1) Te 位于第五周期第ⅥA族,基态原子价层电子排布式为 $5s^2 5p^4$; SeO_3^{2-} 中, Se 原子价层含 $\frac{1}{2} \times (6+2-2 \times 3) = 1$ 个孤电子对、3 个成键电子对,为 sp^3 杂化; SeO_3 中, Se 原子价层含 $\frac{1}{2} \times (6-2 \times 3) = 0$ 个孤电子对、3 个成键电子对,空间构型为平面三角形。

(2) CuS 、 PbS 为难溶于水、难溶于酸的沉淀,为除杂渣的主要成分。

(3) 根据题中信息“ TeO_2 为两性氧化物”,过量的硫酸会导致

关键点

TeO_2 溶解到中和液中,导致其回收率降低。

$$(4) \text{pH} = 2, \text{即 } c(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \frac{c(\text{SeO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{SeO}_3)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SeO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSeO}_3^-)}{c(\text{HSeO}_3^-) \cdot c(\text{H}_2\text{SeO}_3) \cdot c^2(\text{H}^+)} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{2.7 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-8}}{10^{-2} \times 10^{-2}} = 6.75 \times 10^{-7}。$$

(5) “沉硒”时生成的一种无污染的单质气体为 N_2 ,根据质量守恒、得失电子守恒可写出反应的化学方程式为 $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HONH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Se} \downarrow + 2\text{N}_2 \uparrow + 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ 。

3. (1) 适当升温(或适当提高硫酸浓度、粉碎矿石、搅拌等)



(4) pH 过低时,易生成 HF ,不利于生成 MgF_2 和 CaF_2 沉淀
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀



考查点 ▶ 以铁粉和软锰矿为原料制备 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 的流程分析,涉及方程式书写、影响化学反应速率的因素等

思路分析

铁粉和软锰矿[主要成分为 MnO_2 、 SiO_2 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 Fe_2O_3]中加入 H_2SO_4 酸浸, SiO_2 不溶, MnO_2 与 Fe_2O_3 、 Fe 在酸性条件下反应生成 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 转化为 CaSO_4 沉淀、 Mg^{2+} 等,过滤后,滤渣①为 CaSO_4 、 SiO_2 ;滤液①中含 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等,向其中加入 MnF_2 ,由于 MgF_2 、 CaF_2 的 K_{sp} 远小于 MnF_2 的 K_{sp} ,所以生成 MgF_2 、 CaF_2 沉淀; $\text{pH} = 5$, Mn^{2+} 的浓度为 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 的浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 0.30 \times (10^{-9})^2 = 3 \times 10^{-19} < 1.9 \times 10^{-13}$, $Q[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 0.25 \times (10^{-9})^2 = 2.5 \times 10^{-19} < 8 \times 10^{-16}$,所以不生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀;滤液②中加入物质 A,使 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度比为 1:1,再加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 共沉淀,生成 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;再加入 LiH_2PO_4 ,在 Ar 中焙烧,生成 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 。

【解析】(2) 滤液①中铁元素的存在形式为 Fe^{2+} ,则该工艺条件下 Fe 粉与 MnO_2 反应,生成 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等,依据得失电子守恒、电荷守恒和元素守恒,可得出反应的离子方程式: $\text{Fe} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

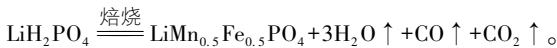
(4) “除杂”前滤液①中加入 MnF_2 ,溶液酸性过强时,易生成 HF ,不利于生成 MgF_2 和 CaF_2 沉淀; pH 过高时,溶液碱性过强,易生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀。

(5) 滤液②中 Mn^{2+} 的浓度为 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 的浓度为

$0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, “共沉淀”中 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的沉淀率分别为 98% 和

95%, 则 $\frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Mn}}} = \frac{0.25 \times 95\%}{0.30 \times 98\%} \approx 0.81 < 1$, 所以物质 A 应为 FeSO_4 。

(6) “焙烧”过程中除产品外, 还有 H_2O 和两种气体生成, 由 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中加入 LiH_2PO_4 在 Ar 中焙烧生成 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, 依据元素守恒可推出生成的两种气体为 CO 、 CO_2 , 故“焙烧”过程的化学方程式为 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$



刷题型 B: 重计算类

4. (1) 第四周期第ⅢA族 (2) H_2SiO_3



(4) 蒸发浓缩、冷却结晶

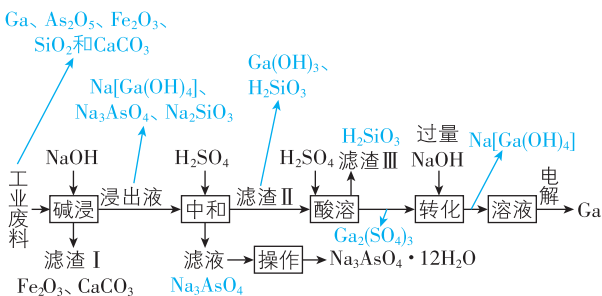


考查点 ▶ 从工业废料中回收镓和砷的工艺流程, 涉及元素化合物的性质、K 的相关计算等

要点图解

工业废料中加入 NaOH 碱浸, Ga 、 As_2O_5 、 SiO_2

转化为 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ 、 Na_3AsO_4 、 Na_2SiO_3 , 进入浸出液中, 分离出含 Fe_2O_3 、 CaCO_3 的滤渣 I; 向浸出液中加入硫酸调节溶液 pH, $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ 、 Na_2SiO_3 转化为滤渣 II [$\text{Ga}(\text{OH})_3$ 、 H_2SiO_3], 滤液中含 Na_3AsO_4 , 滤液经蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、低温干燥得到 $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 滤渣 II 中加入硫酸, 将 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 转化为可溶于水的 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 过滤得到含有 H_2SiO_3 的滤渣 III; 向含有 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 的滤液中加入过量 NaOH , 生成 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$; 电解 $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ 溶液生成 Ga 。



【解析】 (1) Ga 为 31 号元素, 位于元素周期表中第四周期第ⅢA族。

(2) 由分析可知, 滤渣 III 的化学式为 H_2SiO_3 。

(3) Ga 和 Al 化学性质相似, 具有两性, “碱浸”步骤中, 类比 Al 与 NaOH 溶液反应的化学方程式, 可写出 Ga 与 NaOH

关键点

溶液反应的化学方程式为 $2\text{Ga} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$ 。

(4) 从溶液中获得晶体的操作为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、低温干燥。

(5) “酸溶”时, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 溶解, 反应的离子方程式为 $\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ga}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(6) 电解时, 阳极 OH^- 失电子, 电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。

(7) Ga^{3+} 完全沉淀时, $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Ga}(\text{OH})_3]}{c(\text{Ga}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-34.1}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)} =$

$$\frac{c(\text{OH}^-)}{K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-9.7}}{1.6 \times 10^{-5}} = 6.25 \times 10^{-5.7}。$$

5. (1) $2s^2 2p^2$ 平面三角形



(3) $0.0024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(4) 作还原剂, 将 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} , 使其溶于水中, 实现反萃取

坩埚、泥三角、酒精灯 (5) 2:8:19

考查点 ▶ 以氟碳铈矿制备 CeO_2 的工艺流程分析, 涉及元素化合物性质、化学方程式书写、陌生情境信息的理解与应用、复杂计算等

思路分析

氟碳铈矿的主要成分为 CeCO_3F , 通入水蒸气、空气氧化焙烧后, CeCO_3F 转化为 CeO_2 和酸性混合气体, 由质量守恒推测, 酸性混合气体中应含有 HF 、 CO_2 ; 烧渣中加入稀硫酸得到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 萃取、分液后有机层中含 Ce^{4+} , 经过氟洗、还原、氧化、灼烧等操作获得产物 CeO_2 。

【解析】(1) 基态 C 原子核外有 6 个电子, 价层电子排布式为 $2s^2 2p^2$; CO_3^{2-} 中, C 原子价层含 3 个成键电子对、无孤电子对, 空间构型为平面三角形。

(2) 根据思路分析和质量守恒、得失电子守恒可写出化学方程式为 $4\text{CeCO}_3\text{F} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{焙烧}} 4\text{CeO}_2 + 4\text{HF} + 4\text{CO}_2$ 。

(3) 初始体系中 $n[\text{Ce}(\text{IV})] = 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.002 \text{ mol}$,

关键点

即萃取后, $n[\text{有机层 Ce}(\text{IV})] + n[\text{水层 Ce}(\text{IV})] = 0.002 \text{ mol}$, $D =$

$$\frac{c[\text{Ce}(\text{H}_{2n-4}\text{A}_{2n})]}{c[\text{Ce}(\text{IV})]} = \frac{c[\text{有机层 Ce}(\text{IV})]}{c[\text{水层 Ce}(\text{IV})]} = \frac{\frac{n[\text{有机层 Ce}(\text{IV})]}{V(\text{有机层})}}{\frac{n[\text{水层 Ce}(\text{IV})]}{V(\text{水层})}} =$$

$$\frac{\frac{n[\text{有机层 Ce}(\text{IV})]}{10 \text{ mL}}}{\frac{n[\text{水层 Ce}(\text{IV})]}{20 \text{ mL}}} = \frac{2n[\text{有机层 Ce}(\text{IV})]}{n[\text{水层 Ce}(\text{IV})]} = 80, \text{ 可求 } n[\text{水层}$$

$$\text{Ce}(\text{IV})] = \frac{1}{41} \times 0.002 \text{ mol}, c[\text{水层 Ce}(\text{IV})] = \frac{n[\text{水层 Ce}(\text{IV})]}{V(\text{水层})} =$$

$$\frac{0.002}{41 \times 0.02} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.0024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

(4) 步骤⑤中加入 H_2O_2 的目的是作还原剂, 将 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} , 使其溶于水中, 实现反萃取; 步骤⑦灼烧 $\text{Ce}(\text{OH})_4$, 除铁圈外还需要坩埚、泥三角、酒精灯。

(5) 当 1 mol CeO_2 氧化标准状况下 $2.24 \text{ L} (0.1 \text{ mol}) \text{ NO}$ 后, 转移电子数为 0.2 mol , 根据得失电子守恒可知有 $0.2 \text{ mol} + 4$ 价 Ce 降到 +3 价, 即生成的新的铈氧化物中含 $\text{Ce}^{4+} 0.8 \text{ mol}$ 、 $\text{Ce}^{3+} 0.2 \text{ mol}$, 根据化合物中各元素化合价代数和为 0, 晶胞中含 O^{2-} 的物质的量

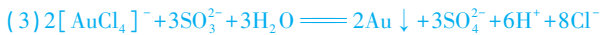
关键点

为 $\frac{0.8 \text{ mol} \times 4 + 0.2 \text{ mol} \times 3}{2} = 1.9 \text{ mol}$, 则 $[\text{Ce}(\text{III})_x \text{Ce}(\text{IV})_y \text{O}_z]$ 中, x 、

y 、 z 的最简整数比为 $0.2:0.8:1.9 = 2:8:19$ 。

6. (1) 增大反应物的接触面积, 加快反应速率, 使反应更充分

(2) 硝酸 10.0



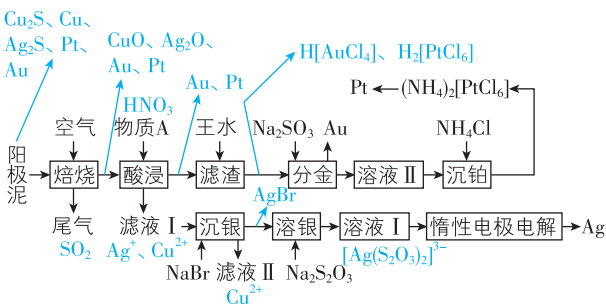
(4) 将 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 转化为 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, 同时降低 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 的溶解度 2:3

(5) 0.24 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 HCl

突破点 ▶ 从阳极泥中分离提取 Au、Pt、Ag 的流程分析, 涉及元素化合物性质、离子方程式书写、 K 的相关计算等

要点图解

阳极泥含 Cu_2S 、 Cu 、 Ag_2S 、 Pt 、 Au ，在空气中焙烧时，产生 SO_2 尾气， Cu_2S 、 Cu 、 Ag_2S 转化为 CuO 、 Ag_2O ，酸浸后，滤液 I 中含 Ag^+ ，应选择 HNO_3 酸浸，同时 Cu^{2+} 一并进入滤液 I 中，滤渣中含 Au 、 Pt ；滤渣中加入王水， Au 、 Pt 转化为 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ，加入 Na_2SO_3 还原获得 Au ，溶液 II 中加入 NH_4Cl 获得 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ ，经处理后获得 Pt ；滤液 I 中加入 NaBr 获得 AgBr 沉淀，滤液 II 中含 Cu^{2+} ； AgBr 中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶解后得到含 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的溶液 I，用惰性电极电解溶液 I 获得 Ag 。工艺流程如下：



【解析】(1)“焙烧”时，空气与粉末状阳极泥逆流而行，可以增大反应物的接触面积，加快反应速率，使反应更充分。

(2)“酸浸”时，为了让 Ag 以离子形式进入滤液 I 中，应选择硝酸酸浸，根据题表， HNO_3 浓度为 $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， Cu 、 Ag 浸出率最高。

(3)根据质量守恒、得失电子守恒和电荷守恒可写出反应的离子方程式为 $2[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Au} \downarrow + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{Cl}^-$ 。

(4)“沉铂”时，加入过量 NH_4Cl 可以将 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 转化为 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ ，同时利用同离子效应，降低 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 的溶解度。 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 加热焙烧，+4 价 Pt 降 4 价转化为 Pt 单质（还原产物），2 个 -3 价 N 升 2×3 价转化为 N_2 （氧化产物），根据化合价升降相等，氧化产物与还原产物的物质的量之比为 2:3。

(5)“溶银”时发生反应 $\text{AgBr}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ ， $K = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} \cdot c(\text{Br}^-)}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} =$

$$\frac{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} \cdot c(\text{Br}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ag}^+)} = K(\text{稳}) \cdot K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) =$$

$1.8 \times 10^{13} \times 5 \times 10^{-13} = 9$ ，初始体系 $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 5.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.56 \text{ mol}$ 。设转化的 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2x \text{ mol}$ ，根据物质的量关系可列出三段式：



起始量/mol	0.56	0	0
转化量/mol	$2x$	x	x
平衡量/mol	$0.56 - 2x$	x	x

$$K = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} \cdot c(\text{Br}^-)}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{x^2}{(0.56 - 2x)^2} = 9, \text{ 解得 } x = 0.24,$$

即最多可溶解 0.24 mol AgBr 。 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 加热焙烧时会产生 HCl ， $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 电解时重新生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，则 HCl 和

易错点

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 可以循环利用。

刷题型 C: 重信息理解类

7. (1) 适当增大酸的浓度、加热、搅拌等（答出一条）

(2) H_2SO_4 将溶液中的铅离子转化为 PbSO_4 沉淀

(3) $5\text{Ti}_2\text{O} + 4\text{MnO}_4^- + 42\text{H}^+ + 40\text{Cl}^- \longrightarrow 10\text{TiCl}_4 + 4\text{Mn}^{2+} + 21\text{H}_2\text{O}$ 酸性条件下有部分 KMnO_4 被 Cl^- 还原为 Mn^{2+}

(4) CH_3COO^- 与 H^+ 反应, 减小 H^+ 浓度, 萃取平衡逆向移动使 Tl 元素以 TlCl_4^- 形式重新进入水层

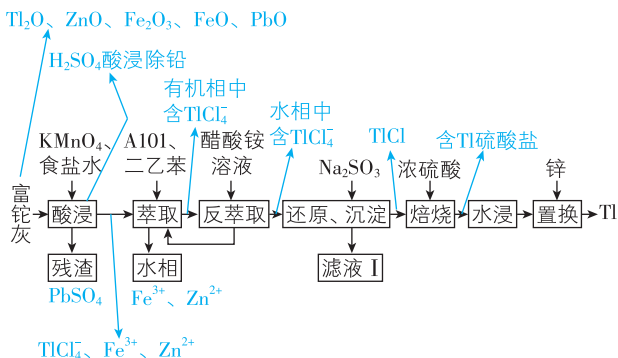
(5) 1:1

(6) 复合纳米吸附剂具有更大的比表面积, 拥有更多的活性吸附位点; 平均孔径更小, 具有更高的铊吸附容量 用氧化剂将 Tl^+ 氧化为 Tl^{3+}

考查点 ▶ 从富铊灰中分离回收铊单质的流程分析, 涉及元素化合物性质、离子方程式书写、陌生情境信息的理解与应用等

要点图解

富铊灰含 Tl_2O 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 PbO , 加入 KMnO_4 、食盐水、 H_2SO_4 酸浸, 可以将 PbO 转化成 PbSO_4 沉淀, Tl_2O 中 +1 价 Tl 被氧化为 +3 价, 与 Cl^- 结合成 TlCl_4^- , FeO 转化成的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , ZnO 转化成 Zn^{2+} , 三种离子进入萃取工序; 萃取时: TlCl_4^- 进入有机层, Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 进入水层; 反萃取时: 加入 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3COO^- 与 H^+ 反应, 萃取平衡逆向移动, Tl 元素以 TlCl_4^- 形式重新进入水层; 用 Na_2SO_3 还原、沉淀得到 TlCl , 经焙烧、浓硫酸酸化得到硫酸盐, 最后用锌置换得到 Tl 单质。



【解析】(1) 适当增大酸的浓度、加热、搅拌等都可以提高“酸浸”效率。

(2) 由分析可知, “酸浸”时加入的酸除提供酸性环境外, 还应该

关键点

起到沉铅的作用, 因此选用 H_2SO_4 酸浸。

(3) 根据质量守恒、得失电子守恒和电荷守恒可写出反应的离子方程式为 $5\text{Tl}_2\text{O} + 4\text{MnO}_4^- + 42\text{H}^+ + 40\text{Cl}^- \longrightarrow 10\text{TlCl}_4^- + 4\text{Mn}^{2+} + 21\text{H}_2\text{O}$; 酸性条件下, 食盐水中的 Cl^- 也能还原 KMnO_4 , 导致 KMnO_4 用量总是多于理论用量。

(4) “反萃取”过程加入 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3COO^- 与 H^+ 反应, 减小了 H^+ 浓度, 使平衡 $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CONR}_2 + \text{TlCl}_4^- \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{CONR}_2\text{H}]\text{TlCl}_4$ 逆向移动, Tl 元素以 TlCl_4^- 形式重新进入水层。

(5) 根据质量守恒、得失电子守恒和电荷守恒可写出“还原、沉淀”过程中离子方程式为 $\text{TlCl}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{TlCl} \downarrow + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$, 还原剂为 Na_2SO_3 , 氧化剂为 TlCl_4^- , 还原剂与氧化剂的物质的量之比为 1:1。

(6) 复合纳米吸附剂的比表面积更大, 拥有更多活性吸附位点; 平均孔径更小, 吸附容量更大; 由题图乙可知 Tl^+ 比 Tl^{3+} 的去除率更低, 为提高 Tl^+ 去除率, 可将 Tl^+ 氧化为 Tl^{3+} 。

8. (1) 增大反应物的接触面积, 加快反应速率, 使反应更充分

(2) ① 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 反应①的 $\Delta G < 0$, 可生成 Cl_2 和 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, 促进氯化反应的发生以及金和钒的分离 ② CO_2 、 SO_2 蒸馏

(3) 将 VO_3^- 转化为 VO_2^+ , 利于被 P507 萃取; 同时增大 VO_2^+ 浓度, 提高萃取率

(4) ad (5) $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\text{煅烧}} 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5$

突破点 ▶ 从反应的自发性角度分析工艺流程中的最佳温度条件及

反应物的变化;从相图的角度分析不同环境下微粒的存在形态

要点图解

“氯化焙烧时生成的 Cl_2 可将金元素、锌元素转化为氯化物”,即氯化焙烧步骤中应生成 Cl_2 ,结合图乙判

关键点

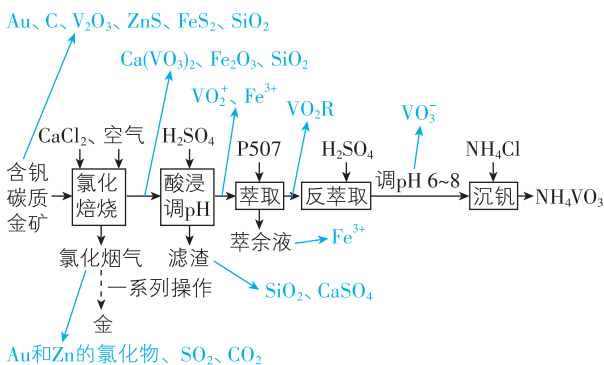
断,只有反应①能在最低 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 的条件下生成 Cl_2 ,再结合图丙可得, $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 下金的挥发率和钒的浸出率均较高,可以确定焙烧的最佳温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$,此时 V 的存在形态为 VO_3^- 。

“萃取剂 P507 (用 HR 表示) 的萃取平衡可表示为 $\text{M}^{n+} + n\text{HR} \rightleftharpoons \text{MR}_n + n\text{H}^+$ ”,萃取剂可以萃取阳离子,而氯化焙烧

关键点

后溶液中 V 的存在形态为 VO_3^- ,因此需要调 pH 使 VO_3^- 转化为 VO_2^+ ,再通过“萃取、反萃取”实现 V 与 Fe 的分离。

综合上述结论可对流程进行分析:



【解析】(1) 粉碎矿石可以达到增大反应物的接触面积、加快反应速率、使反应更充分的目的。

(2) ①由上述分析可知,焙烧的最佳温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$;该温度下,反应①的 $\Delta G < 0$,可生成 Cl_2 和 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$,促进氯化反应的发生以及金和钒的分离。②含钒碳质金矿的杂质含 C、ZnS、FeS₂,焙烧产生的烟气中含 CO_2 、 SO_2 ; AuCl_3 的沸点为 $732\ ^\circ\text{C}$ 、 ZnCl_2 的沸点为 $265\ ^\circ\text{C}$,二者可以通过蒸馏分离。

(3) 由上述分析可知,调节 pH 至 $1\sim 2$ 的目的是将 VO_3^- 转化为 VO_2^+ ,利于被 P507 萃取;同时增大 VO_2^+ 浓度,提高萃取率。

(4) 延长沉钒时间使沉钒反应更彻底,a 符合题意;将溶液调至强碱性,会消耗 NH_4^+ ,不利于沉钒,b 不符合题意;高温条件下 NH_4VO_3 易分解,不利于沉钒,c 不符合题意;增大 NH_4Cl 溶液的浓度可以降低 NH_4VO_3 溶解度,利于沉钒过程,d 符合题意。

(5) 根据质量守恒关系可书写 NH_4VO_3 固体煅烧的化学方程式为 $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\text{煅烧}} 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5$ 。