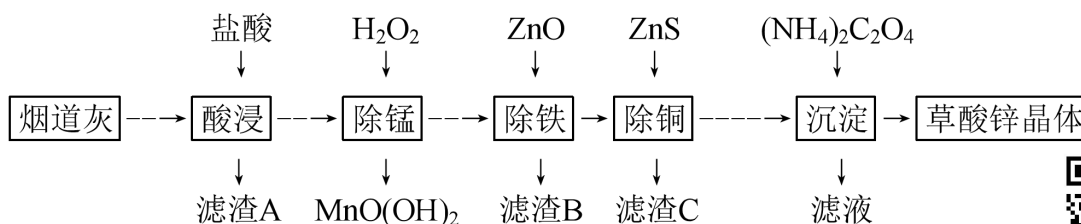


## 无机综合及工艺流程(二)

1、以炼锌厂的烟道灰(主要成分为  $\text{ZnO}$ , 另含少量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  等)为原料可生产草酸锌晶体( $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

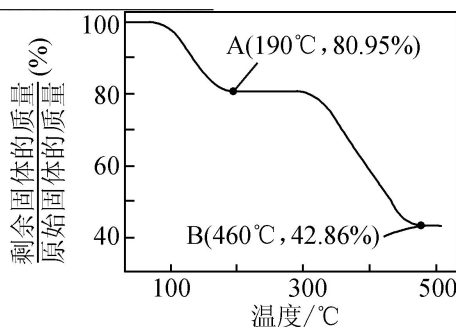


有关氢氧化物开始沉淀和沉淀完全的 pH 如下表:

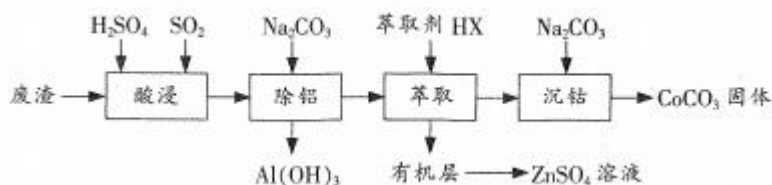
氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
开始沉淀的 pH	1.5	6.5	4.2	5.4
沉淀完全的 pH	3.3	9.7	6.7	8.2

请问答下列问题:

- (1) 滤渣 A 的主要成分为 \_\_\_\_\_
- (2) 除锰过程中产生  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  沉淀的离子方程式为: \_\_\_\_\_
- (3) ①除铁(部分  $\text{Cu}^{2+}$  可能被除去)时加入  $\text{ZnO}$  控制反应液 pH 的范围为 \_\_\_\_\_  
 ②上述流程中除铁与除铜的顺序不能颠倒, 否则除铁率会减小, 其原因是: \_\_\_\_\_
- (4) 若沉淀过程采用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  代替草酸铵晶体生产草酸锌, 合理的加料方式是: \_\_\_\_\_
- (5) 将草酸锌晶体加热分解可得到一种纳米材料。加热过程中固体残留率随温度的变化如右图所示:  $300^\circ\text{C} \sim 460^\circ\text{C}$  范围内, 发生反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_



2、 $\text{CoCO}_3$  是一种制造锂电池电极的原料。以含钴废渣(主要成分  $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 还含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  等杂质)为原料制备  $\text{CoCO}_3$  的一种工艺流程如下:

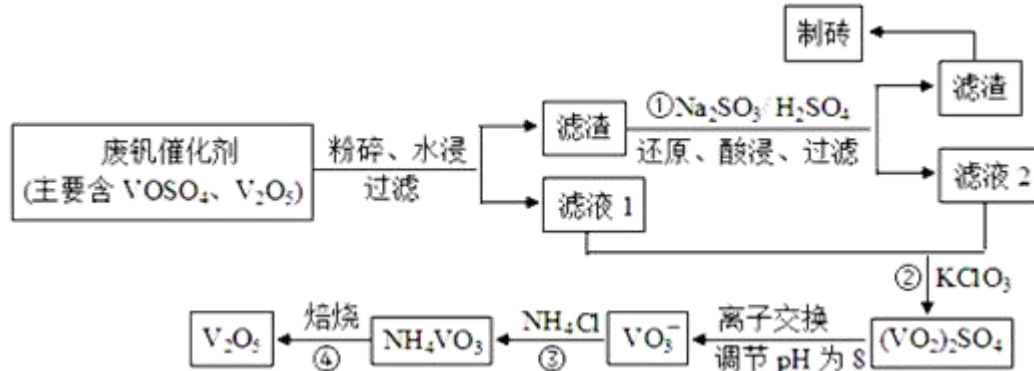


下表列出了相关金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH (开始沉淀的 pH 按金属离子浓度为  $1.0 \text{ mol/L}$  计算)

金属离子	开始沉淀的 pH	沉淀完全的 pH
$\text{Co}^{2+}$	7.6	9.4
$\text{Al}^{3+}$	3.0	5.0
$\text{Zn}^{2+}$	5.4	8.0

- (1) “酸浸”时通入  $\text{SO}_2$  的目的是 \_\_\_\_\_
- (2) “除铝”时调节溶液 pH 范围为 \_\_\_\_\_, 该过程中主要反应的离子方程式为 \_\_\_\_\_
- (3) “萃取”过程可表示为  $\text{ZnSO}_4(\text{水层}) + 2\text{HX}(\text{有机层}) \rightleftharpoons \text{ZnX}_2(\text{有机层}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{水层})$ , 由有机层获取  $\text{ZnSO}_4$  溶液的操作是 \_\_\_\_\_
- (4) “沉钴”时  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液需缓慢滴加的原因是 \_\_\_\_\_
- (5)  $\text{CoCO}_3$  隔绝空气灼烧可以生成  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 该反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_

3、随着材料科学的发展,金属钒及其化合物得到了越来越广泛的应用,并被誉为“合金的维生素”。为了回收利用含钒催化剂 ( $V_2O_5$ 、 $VOSO_4$  及不溶性杂质),科研人员最新研制了一种离子交换法回收钒的新工艺.该工艺的主要流程如图所示:



已知: 部分含钒物质在水中的溶解性

物质	$V_2O_5$	$VOSO_4$	$NH_4VO_3$	$(VO_2)_2SO_4$
溶解性	难溶	可溶	难溶	易溶

请回答下列问题:

- (1)由  $V_2O_5$  冶炼金属钒采用铝热剂法,反应的化学方程式为\_\_\_\_\_
- (2)  $V_2O_5$  通常用作为反应  $2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  的理想催化剂,其催化的机理可能是加热时可逆地失去氧的原因,其过程可用两个化学方程式表示: \_\_\_\_\_;  $4V+5O_2 \rightleftharpoons 2V_2O_5$
- (3)反应(1)的目的是\_\_\_\_\_
- (4)将滤液 1 与滤液 2 混合后用氯酸钾氧化,氯元素被还原为最低价,其反应的离子方程式为:\_\_\_\_\_
- (5)反应(3)的沉淀率(又称沉钒率)是回收钒的关系步骤,沉钒必须控制合适的温度和 pH, 观察 1 图,沉钒的最适宜条件是\_\_\_\_\_

A.pH 2~2.5, 95℃      B.pH 4~4.5    85℃,      C.pH 4.5~5, 85℃      D.pH 3~3.5    75℃

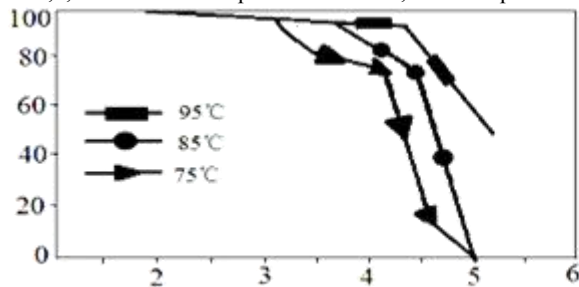


图1

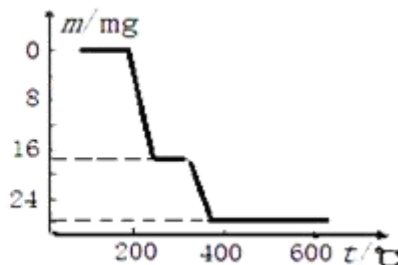
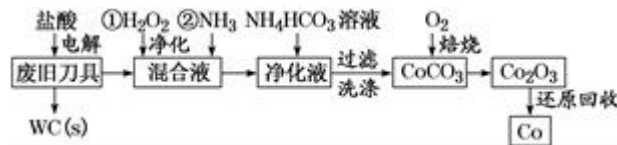


图2

- (6)反应(4)在  $NH_4VO_3$  的焙烧过程中,固体质量的减少值(纵坐标)随温度变化的曲线如 2 图所示,则其分解过程中\_\_\_\_\_
- A.先分解失去  $H_2O$ ,再分解失去  $NH_3$       B.先分解失去  $NH_3$ ,再分解失去  $H_2O$
- C.同时分解失去  $H_2O$  和  $NH_3$       D.同时分解失去  $H_2$  和  $N_2$  和  $H_2O$
- (7)锂钒氧化物  $Li-V_2O_5$  非水电池的能量密度远远超过其他材料电池,其总反应式为  $xLi+V_2O_5 \rightleftharpoons Li_xV_2O_5$ ,则该电池工作时的正极反应式为\_\_\_\_\_
- 4、金属钴是一种非常稀缺的战略资源。工业上通过电解法从废旧硬质合金刀具[含碳化钨(WC)、金属钴(Co)及少量杂质铁]中回收钴。工艺流程简图如下:



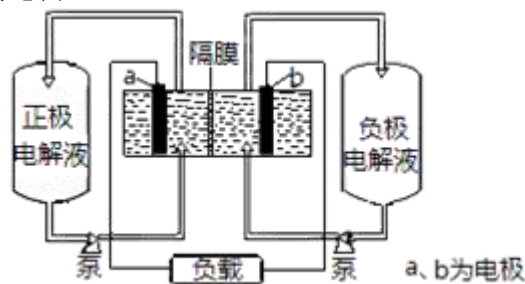
已知:

金属离子	开始沉淀 pH	沉淀完全 pH
$Co^{2+}$	5.6	9.5
$Fe^{2+}$	7.6	9.7
$Fe^{3+}$	2.7	3.7

请回答下列问题:

- (1)电解时, 废旧刀具接电源\_\_\_\_\_ (填电极名称)
- (2)净化过程加双氧水的目的是\_\_\_\_\_
- (3)通氨气的目的是调节溶液的 pH, 除去铁元素。由表中的数据可知, 理论上可选择的 pH 最大范围是\_\_\_\_\_
- (4)加入  $NH_4HCO_3$  溶液发生反应的离子方程式是\_\_\_\_\_
- (5)实验室洗涤过滤得到  $CoCO_3$  沉淀的操作是\_\_\_\_\_
- (6) $CoCO_3$  焙烧的化学方程式为\_\_\_\_\_

5、I、下图是全钒液流电池的示意图

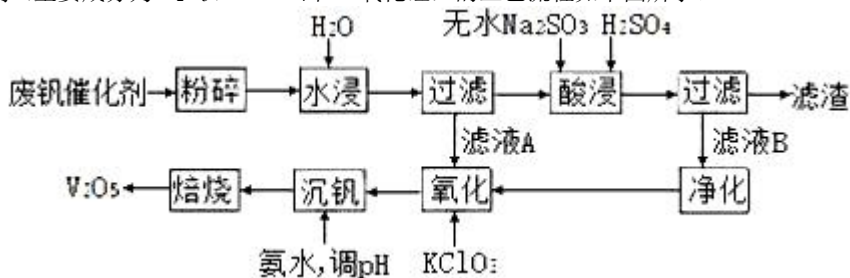


该电池充放电的总反应式为： $\text{VO}^{2+}(\text{蓝色}) + \text{H}_2\text{O} + \text{V}^{3+}(\text{紫色}) \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}} \text{VO}_2^+(\text{黄色}) + \text{V}^{2+}(\text{绿色}) + 2\text{H}^+$

请回答下列问题：

- (1) 充电时的阴极反应式为\_\_\_\_\_，阳极附近颜色变化是\_\_\_\_\_
- (2) 放电过程中，正极附近溶液的 pH \_\_\_\_\_ (选填“升高”“降低”或“不变”)

II、回收利用废钒催化剂（主要成分为  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VOSO}_4$  和二氧化硅）的工艺流程如下图所示。



- (3) 滤渣可用于\_\_\_\_\_ (填一种用途)
- (4) 25℃时，取样进行实验分析，得到钒沉淀率和溶液 pH 之间的关系如下表所示：

pH	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
钒沉淀率(%)	88.1	91.8	96.5	98	99.8	97.8	96.4	93.0	89.3

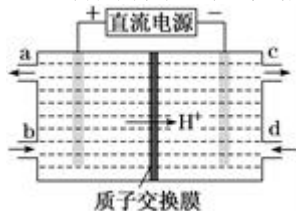
根据上表数据判断，加入氨水调节酸碱性，溶液的最佳 pH 为\_\_\_\_\_

- (5) 为了提高钒的浸出率，用酸浸使废钒催化剂中的  $\text{V}_2\text{O}_5$  转变成可溶于水的  $\text{VOSO}_4$ ，酸浸过程中，氧化产物和还原产物的物质的量之比为\_\_\_\_\_

- (6) 氧化过程中， $\text{VO}^{2+}$  变为  $\text{VO}_2^+$ ，则该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_

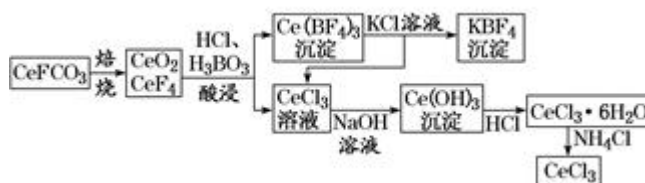
6、铈系金属元素铈(Ce)常见有+3、+4两种价态，铈的合金耐高温，可以用来制造喷气推进器零件。请回答下列问题：

- (1) 雾霾中含有的污染物 NO 可以被含  $\text{Ce}^{4+}$  的溶液吸收，生成  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ，若生成的  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  物质的量之比为 1:1，试写出该反应的离子方程式：\_\_\_\_\_
- (2) 用电解的方法可将上述吸收液中的  $\text{NO}_2^-$  转化为稳定的无毒气体，同时再生成  $\text{Ce}^{4+}$ ，其原理如图所示。



- ① 无毒气体从电解槽的\_\_\_\_\_ (填字母) 口逸出
- ② 每生成标准状况下 22.4 L 无毒气体，同时可再生成  $\text{Ce}^{4+}$  \_\_\_\_\_ mol

- (3) 铈元素在自然界中主要以氟碳铈矿形式存在，其主要化学成分为  $\text{CeFCO}_3$ 。工业上利用氟碳铈矿提取  $\text{CeCl}_3$  的一种工艺流程如下：



- ① 焙烧过程中发生的主要反应的氧化剂和还原剂的物质的量之比为\_\_\_\_\_。
- ② 假设参与酸浸反应的  $\text{CeO}_2$  和  $\text{CeF}_4$  的物质的量之比为 3:1，试写出相应的化学方程式：\_\_\_\_\_
- ③ 向  $\text{Ce(BF}_4)_3$  中加入 KCl 溶液的目的是\_\_\_\_\_
- ④ 常温下，当溶液中的某离子浓度  $\leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，可认为该离子沉淀完全。据此，在生成  $\text{Ce(OH)}_3$  的反应中，加入 NaOH 溶液至 pH 至少达到\_\_\_\_\_时，即可视为  $\text{Ce}^{3+}$  已完全沉淀。(  $K_{sp}[\text{Ce(OH)}_3] = 1.0 \times 10^{-20}$  )
- ⑤ 加热  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的固体混合物可得固体无水  $\text{CeCl}_3$ ，其中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的作用是\_\_\_\_\_

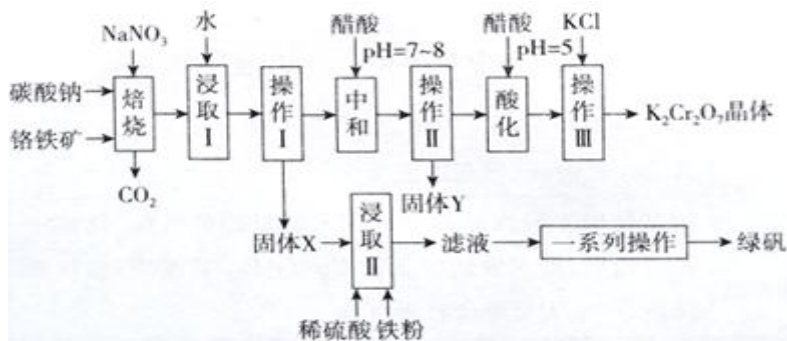
7、镓是制作高性能半导体的重要原料。在工业上经常从锌矿冶炼的废渣中回收镓。已知锌矿渣中含有 Zn、Fe、Pb、Ga 以及二氧化硅等，目前综合利用锌矿渣的流程如下：



已知：①Ga 性质与铝相似，②lg 2=0.3，lg 3=0.48，③溶度积数据如下表：

	Zn(OH) <sub>2</sub>	Ga(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>
$K_{sp}$	$1.6 \times 10^{-17}$	$2.7 \times 10^{-31}$	$8 \times 10^{-16}$	$2.8 \times 10^{-39}$

- 写出 Ga 的原子结构示意图：\_\_\_\_\_
- 滤渣 1 的成分为\_\_\_\_\_
- 加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的目的(用离子方程式和适当语言回答)：\_\_\_\_\_
- 室温条件下，若浸出液中各种阳离子的浓度均为 0.01 mol/L 且某种离子浓度小于  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 即认为该离子已完全除去，则操作 B 调节 pH 的范围是\_\_\_\_\_。
- 操作 C 中，需要加入氢氧化钠溶液，其目的是\_\_\_\_\_ (用离子方程式解释)；能否用氨水代替 NaOH 溶液，为什么？  
\_\_\_\_\_；如何检测 Fe(OH)<sub>3</sub> 洗涤干净？\_\_\_\_\_
- 在工业上，经常用电解 NaGaO<sub>2</sub> 溶液的方法生产 Ga，写出阴极的电极反应式：\_\_\_\_\_
- 工业上可用铬铁矿(主要成分可表示为 FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，还含有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等杂质)为原料制备重铬酸钾晶体和绿矾的流程如下：



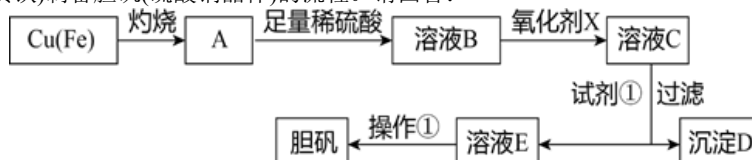
已知：I. 常见离子沉淀的 pH 范围

	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
开始沉淀	1.9	4.2	8.1	9.5	10.2
沉淀完全	3.2	5.3	9.4	8.0	8.5

II. 焙烧过程中主要发生反应： $2\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{NaNO}_3 = 4\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \uparrow + 7\text{NaNO}_2$ 。

- 绿矾的化学式为\_\_\_\_\_
- 焙烧后的混合物中除含有 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NaNO<sub>2</sub> 和过量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub> 外，还含有 NaAlO<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 等物质，则焙烧过程中 NaAlO<sub>2</sub> 的化学方程式为\_\_\_\_\_
- 固体 Y 的主要成分为\_\_\_\_\_ (填写化学式)
- 酸化过程中用醋酸调节 pH=5 的目的为\_\_\_\_\_；若 pH 调节的过低，NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 可被氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，其离子方程式为\_\_\_\_\_
- 调节 pH=5 后，加入 KCl 控制一定条件，可析出 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体，说明溶解度的大小：K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> \_\_\_\_\_ Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (填“大于”或“小于”)
- 流程中的一系列操作为\_\_\_\_\_

9、下图是利用废铜屑(含杂质铁)制备胆矾(硫酸铜晶体)的流程。请回答：



部分阳离子以氢氧化物形式沉淀时溶液的 pH 见下表：

沉淀物	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>
开始沉淀	2.7	7.5	4.4
完全沉淀	3.7	9.7	6.7

- 溶液 B 中含有的阳离子有\_\_\_\_\_
- 下列物质中最适宜做氧化剂 X 的是\_\_\_\_\_  
a. NaClO      b. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>      c. KMnO<sub>4</sub>
- 加入试剂①是为了调节 pH，要调整 pH 范围是\_\_\_\_\_，则试剂①可以选择\_\_\_\_\_ (填化学式)



- (4)沉淀 D 加入盐酸和铁粉,可以制得  $\text{FeCl}_2$  溶液,实验室保存  $\text{FeCl}_2$  溶液,需加入过量的铁粉,其原因是\_\_\_\_\_ (用离子方程式表示)
- (5)溶液 E 经过操作①可得到胆矾,操作①为\_\_\_\_\_,过滤、洗涤。
- (6)已知溶液中  $c(\text{Cu}^{2+})$  与 pH 的关系为  $\lg c(\text{Cu}^{2+}) = 8.6 - 2\text{pH}$ ,若溶液中  $c(\text{Cu}^{2+})$  为  $1\text{mol/L}$ ,此时溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  能否沉淀完全:\_\_\_\_\_ (填“能”或“否”)
- 10、氧化材料具有高硬度、高强度、高韧性、极高的耐磨性及耐化学腐蚀性等优良的物化性能。以锆英石(主要成分为  $\text{ZrSiO}_4$ , 含有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等杂质)为原料通过碱熔法制备氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )的流程如下。请回答下列问题:



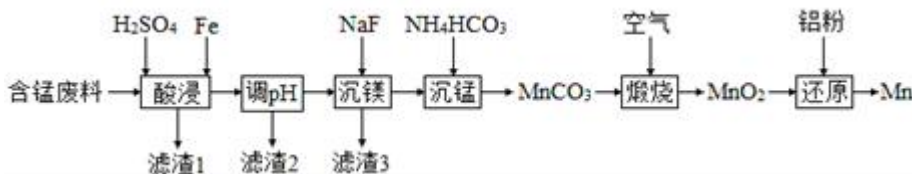
25℃时,有关离子在水溶液中沉淀时的 pH 数据:

	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
开始沉淀时 pH	1.9	2.2	3.4
沉淀完全时 pH	3.2	3.2	4.7

- (1)流程中旨在提高化学反应速率的措施有\_\_\_\_\_
- (2)操作 I 的名称是\_\_\_\_\_,滤渣 2 的成分为\_\_\_\_\_
- (3)锆英石经“高温熔融”转化为  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , 写出该反应的化学方程式:\_\_\_\_\_
- (4)“调节 pH”时,合适的 pH 范围是\_\_\_\_\_,为了得到纯的  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  需要洗涤,检验  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  是否洗涤干净的方法是\_\_\_\_\_
- (5)写出“高温煅烧”过程的化学方程式\_\_\_\_\_,根据  $\text{ZrO}_2$  的性质,推测其两种用途\_\_\_\_\_
- 11、锰是重要的合金材料和催化剂,在工农业生产和科技领域有广泛的用途。请回答下列问题:
- (1)溶液中的  $\text{Mn}^{2+}$  可被酸性  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液氧化为  $\text{MnO}_4^-$ ,该方法可用于检验  $\text{Mn}^{2+}$
- ①检验时的实验现象为\_\_\_\_\_
- ②该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_

③  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  可看成两分子硫酸偶合所得,若硫酸的结构式为  $\text{HO}-\text{S}(\text{O})_2-\text{OH}$ ,则  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的结构式为\_\_\_\_\_

(2)实验室用含锰废料(主要成分  $\text{MnO}_2$ , 含有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ )制备 Mn 的流程如下:

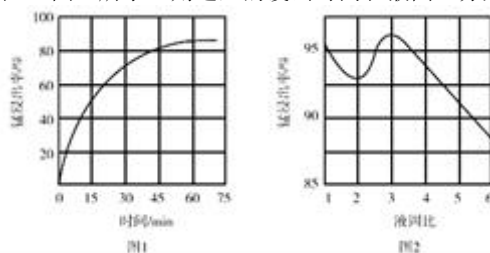


已知: I. 难溶物的溶度积常数如下表所示:

难溶物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
溶度积常数( $K_{sp}$ )	$4.0 \times 10^{-38}$	$1.0 \times 10^{-33}$	$1.8 \times 10^{-11}$	$1.8 \times 10^{-13}$

II. 溶液中离子浓度  $\leq 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,认为该离子沉淀完全。

- ①“酸浸”时,  $\text{MnO}_2$  将 Fe 氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_;该过程中时间和液固比对锰浸出率的影响分别如图 1、图 2 所示,则适宜的浸出时间和液固比分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_



- ②若“酸浸”后所得滤液中  $c(\text{Mn}^{2+}) = 0.18 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则“调 pH”的范围为\_\_\_\_\_
- ③“煅烧”反应中氧化剂和还原剂的物质的量之比为\_\_\_\_\_,“还原”时所发生的反应在化学上又叫做\_\_\_\_\_

12、从海水中提取并制备碳酸锂，可以提高海水的综合利用价值，满足工业上对碳酸锂的需求。制备碳酸锂的一种工艺流程如下：



已知：①海水中某些离子浓度如下：

离子	$\text{Li}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cl}^-$
浓度(mol/L)	0.113	0.049	0.001	0.010	0.501

②碳酸锂的溶解度：

温度( $^{\circ}\text{C}$ )	0	10	30	50	70	90
溶解度(g/L)	1.54	1.43	1.25	1.08	0.91	0.83

③几种难溶电解质的溶度积( $25^{\circ}\text{C}$ )：

物质	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{MnCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
K <sub>sp</sub>	$2.5 \times 10^{-2}$	$6.8 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-11}$	$2.8 \times 10^{-9}$	$6 \times 10^{-10}$

请回答下列问题：

- 精制除杂阶段的滤渣为  $\text{MgCO}_3$ 、\_\_\_\_\_ (写化学式)
- 用 HCl 调 pH 为 4~5 的目的是\_\_\_\_\_
- 二次除镁过程中，若使  $\text{Mg}^{2+}$  浓度为  $6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，应控制 pH 为\_\_\_\_\_
- 沉锂阶段，实际测得不同纯碱加入量条件下的碳酸锂沉淀结果如下表：

序号	$\frac{n(\text{CO}_3^{2-})}{n(\text{Li}^+)}$	沉淀质量(g)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 含量(%)	锂回收率(%)
①	0.9:2.0	10.09	92.36	77.67
②	1.0:2.0	10.97	90.19	82.46
③	1.1:2.0	11.45	89.37	85.27
④	1.2:2.0	12.14	84.82	85.85

综合以上信息及考虑实际生产时的原料成本，应按照\_\_\_\_\_ (填序号)中  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{Li}^+$  物质的量之比加入纯碱制备碳酸锂。

- 沉锂温度需控制在  $90^{\circ}\text{C}$ ，主要原因是\_\_\_\_\_
- 碳化分解具体过程为：①向碳酸锂与水的浆料中通入  $\text{CO}_2$  气体，充分反应后，过滤；②加热滤液使其分解。写出②反应中的化学方程式：\_\_\_\_\_，写出在碳化分解中可循环利用物质的电子式：\_\_\_\_\_

13、亚铁氰化钾  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  俗名黄血盐，可溶于水，不溶于乙醇。以某电镀厂排放的含 NaCN 废液为主要原料制备黄血盐的流程如下，请回答下列问题：



(1)常温下，HCN 的电离常数  $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$

①实验室配制一定浓度的 NaCN 溶液时，将 NaCN 溶解于一定浓度的 NaOH 溶液中，加水稀释至指定浓度，其操作的目的是\_\_\_\_\_

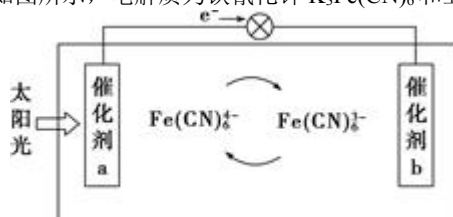
②浓度均为  $0.5 \text{ mol/L}$  的 NaCN 和 HCN 的混合溶液显\_\_\_\_\_ (填“酸”“碱”或“中”)性，通过计算说明：\_\_\_\_\_

(2)转化池中发生复分解反应生成  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，说明该反应能发生的理由：\_\_\_\_\_

(3)系列操作 B 为\_\_\_\_\_

(4)实验室中， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  可用于检验  $\text{Fe}^{3+}$ ，生成的难溶盐  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  可用于治疗  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  中毒，试写出上述治疗  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  中毒的离子方程式：\_\_\_\_\_

(5)一种太阳能电池的工作原理如图所示，电解质为铁氰化钾  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  和亚铁氰化钾  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  的混合溶液



① $\text{K}^+$  移向催化剂\_\_\_\_\_ (填“a”或“b”)

②催化剂 a 表面发生的反应为\_\_\_\_\_

## 【无机综合及工艺流程(二)】答案



1、(1)  $\text{SiO}_2$  (2)  $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$

(3) ①3.3~5.4 ②先加入  $\text{MnS}$  会将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 使铁元素难以除去

(4) 在搅拌下, 将  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  缓慢加入到  $\text{ZnCl}_2$  溶液中

(5)  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{ZnO} + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$

【解析】分析用盐酸酸浸时  $\text{SiO}_2$  不溶解, 过滤分离, 滤渣 A 为  $\text{SiO}_2$ , 滤液中加入过氧化氢进行除锰, 再通过调节溶液 pH, 使  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 过滤分离, 滤液中再加入  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  转化为  $\text{CuS}$  沉淀, 过滤除去, 滤液中注意为氯化锌, 加入草酸铵得到草酸锌晶体, 最终的滤液中含有氯化铵等。

(1) 由分析可知, 滤渣 A 为  $\text{SiO}_2$ ;

(2) 除锰过程中产生  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  沉淀, 根据电荷守恒应有氢离子生成, 反应离子方程式为:  $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$ ;

(3) ①除铁(部分  $\text{Cu}^{2+}$  可能被除去)时加入  $\text{ZnO}$  控制 pH 使铁离子沉淀完全, 而  $\text{Zn}^{2+}$  不能沉淀, 故控制反应液 pH 的范围为 3.3~5.4;

②除铁与除铜的顺序不能颠倒, 否则除铁率会减小, 其原因是: 先加入  $\text{ZnS}$  会将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 使铁元素难以除去;

(4) 若沉淀过程采用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  代替  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  生产草酸锌晶体, 合理的加料方式是, 在搅拌下, 将  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  缓慢加入到  $\text{ZnCl}_2$  溶液中;

(5)  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中的  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  质量分数为  $153/(153+36) \times 100\% = 80.95\%$ , 故 A 点完全失去结晶水, 化学式为  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ , 假设 B 点为  $\text{ZnO}$ , 则残留固体占有的质量分数为  $81/(153+36) \times 100\% = 42.86\%$ , 故 B 点残留固体为  $\text{ZnO}$ , 结合原子守恒可知还生成等物质的

量的  $\text{CO}$  与  $\text{CO}_2$ ,  $300^\circ\text{C} \sim 460^\circ\text{C}$  范围内, 发生反应的化学方程式为:  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{ZnO} + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$ ,

2、(1) 将  $\text{Co}^{3+}$  还原为  $\text{Co}^{2+}$

(2) 5.0~5.4  $2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

(3) 向有机层中加入适量的硫酸溶液充分振荡, 静置, 分液

(4) 防止加入过快而产生  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀

(5)  $2\text{CoCO}_3 \xrightarrow{\text{灼烧}} \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$

【解析】(1)“酸浸”时通入  $\text{SO}_2$  的目的是将  $\text{Co}^{3+}$  还原为  $\text{Co}^{2+}$ ;

(2)“除铝”时调节溶液 pH 范围使铝完全沉淀但锌没有开始沉淀, 则范围为 5.0~5.4, 该过程中主要反应的离子方程式为

$2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$ ;

(3)“萃取”过程可表示为  $\text{ZnSO}_4$  (水层) +  $2\text{HX}$  (有机层)  $\rightleftharpoons \text{ZnX}_2$  (有机

层) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (水层), 由有机层获取  $\text{ZnSO}_4$  溶液的操作是向有机层中加入适量的硫酸溶液充分振荡, 静置, 分液;

(4)“沉钴”时  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液需缓慢滴加, 防止加入过快而产生  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀;

(5)  $\text{CoCO}_3$  隔绝空气灼烧可以生成  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 同时生成二氧化碳, 反应的化学方

程式为  $2\text{CoCO}_3 \xrightarrow{\text{灼烧}} \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CO} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 。

3、(1)  $3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} = 6\text{V} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$

(2)  $5\text{SO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 = 5\text{SO}_3 + 2\text{V}$

(3) 将  $\text{V}_2\text{O}_5$  转化为可溶性的  $\text{VOSO}_4$

(4)  $\text{ClO}_3^- + 6\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{VO}_2^+ + 6\text{H}^+ + \text{Cl}^-$

(5) A

(6) B

(7)  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{xe}^- + \text{xLi}^+ = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

【解析】

(1) 铝与五氧化二钒反应生成钒与氧化铝, 铝与五氧化二钒反应生成钒与氧化铝, 反应方程式为 3

$\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} = 6\text{V} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$

因此, 本题正确答案是:  $3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} = 6\text{V} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$

(2)  $\text{V}_2\text{O}_5$  氧化  $\text{SO}_2$  时, 自身被还原为四价钒化合物, 四价钒化合物再被氧气氧化, 则反应的相关方程式为  $5\text{SO}_2 +$

$\text{V}_2\text{O}_5 = 5\text{SO}_3 + 2\text{V}$

(4)

因此, 本题正确答案是:  $5\text{SO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 = 5\text{SO}_3 + 2\text{V}$

(3) 加入硫酸和亚硫酸钠, 目的是利用氧化还原反应, 用亚硫酸钠还原  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 将  $\text{V}_2\text{O}_5$  转化为可溶性的  $\text{VOSO}_4$ , 便于提纯。

因此, 本题正确答案是: 将  $\text{V}_2\text{O}_5$  转化为可溶性的  $\text{VOSO}_4$ ;

含  $\text{VOSO}_4$  的滤液 1 与主要成分是  $\text{VOSO}_4$  滤液 2 混合后用氯酸钾氧化, 使  $\text{VOSO}_4$  氧化成完全电离可溶于水的  $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ , 氯元素被还原为  $\text{Cl}^-$ , 根据化合价的升降写出离子方程式。

因此, 本题正确答案是:  $\text{ClO}_3^- + 6\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{VO}_2^+ + 6\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ;



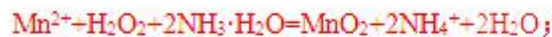
(5)根据图 1 分析坐标系中的表示含义,看图沉矾率最大在 pH 2.0-2.5,95℃;

因此, 本题正确答案是:A;

$C(NH_4^+) + c(H^+) = 2c(SO_4^{2-}) + c(OH^-)$ , 25℃时, pH=7 是显中性的溶液, 故  $c(H^+) = c(OH^-)$ , 所以  $C(NH_4^+) = 2c(SO_4^{2-})$ ;

(2)根据影响反应速率的因素判断“浸取”时为了提高锌的浸出率, 可采取的措施为搅拌、适当加热;

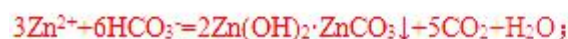
(3)“浸取”时加入的  $NH_3 \cdot H_2O$  过量, 溶液呈碱性, 双氧水将锰离子氧化成  $MnO_2$ , 反应的离子方程式为



(4)根据反应  $ZnS + Cu^{2+} = CuS + Zn^{2+}$ , 可以知道  $K = K_{sp}(ZnS) / K_{sp}(CuS) = 1.2 \times 10^{12} \gg 10^3$ , 化学反应完全, 所以选择  $ZnS$

进行除杂是可行的;

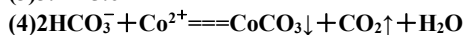
(5)“沉锌”的过程为溶液中的锌离子与碳酸氢铵溶液反应生成  $2Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$ , 离子方程式为



(6)“过滤 3”所得滤液为硫酸铵溶液, 可循环使用, 其化学式为  $(NH_4)_2SO_4$ 。

4、(1)正极 (2)将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$

(3)3.7~5.6



(5)向过滤器中注入蒸馏水, 没过沉淀, 待液体滤出后, 重复操作 2~3 次



解析: (1)根据工艺流程简图可知, 电解时, 废旧刀具中 Co、Fe 分别转化为  $Co^{2+}$ 、

$Fe^{2+}$ , 故废旧刀具接电源正极。(2)净化过程加双氧水的目的是将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$ , 便于除去铁元素。(3)根据题表中数据可知, 控

制 pH 范围为 3.7~5.6, 可以使  $Fe^{3+}$  沉淀完全, 而  $Co^{2+}$  不沉淀。(4)根据工艺流程简图可知, 加入  $NH_4HCO_3$  溶液,  $Co^{2+}$  转化为  $CoCO_3$ , 离子方程式为  $2HCO_3^- + Co^{2+} = CoCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$ 。(5)实验室洗涤过滤得到  $CoCO_3$  沉淀的操作为: 向过滤器中注入蒸馏水, 没

过沉淀, 待液体滤出, 重复操作 2~3 次。(6) $CoCO_3$  焙烧时转化为  $Co_2O_3$ , 化学方程式为  $4CoCO_3 + O_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2Co_2O_3 + 4CO_2$ 。

5、(1) $V^{3+} + e^- = V^{2+}$

(2)蓝色变黄色

(3)升高

(4)制作光导纤维、建筑材料等

(5)1.7

(6)1: 2



【解析】I、(1)充电时, 阴极发生还原反应, 故  $V^{3+}$  得电子生成  $V^{2+}$ , 电极反应为:  $V^{3+} + e^- = V^{2+}$ ; 充电时,

阳极发生氧化反应,  $VO^{2+} - e^- + H_2O = VO_2^+ + 2H^+$ ; 溶液的颜色由蓝色变为黄色;

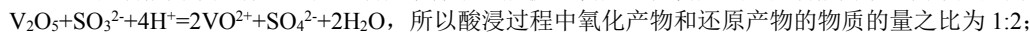
(2)放电过程为原电池, 正极反应为还原反应, 由电池总反应可知, 放电时的正极反应为:  $VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$ , 正极附近溶液的酸性减弱, pH 升高;

II、(3)滤渣中物质为二氧化硅, 可用于制作光导纤维, 建筑材料等;

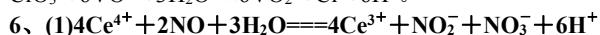
综上所述, 本题答案是: 制作光导纤维、建筑材料等。

(4)从图中钒沉淀率和溶液 pH 之间的关系可知, 当加入氨水调节溶液的酸碱性, 溶液的最佳 pH 为 1.7 时, 钒沉淀率最高;

(5)亚硫酸根离子具有还原性, 酸性条件下, 能被五氧化二钒氧化生成硫酸根离子, 离子反应为:



(6)氧化过程中, 氯酸钾具有氧化性, 能将  $VO^{2+}$  氧化为  $VO_2^+$ , 本身被还原为  $Cl^-$ , 该反应的离子方程式为:  $ClO_3^- + 6VO^{2+} + 3H_2O = 6VO_2^+ + Cl^- + 6H^+$ 。



(2)①c ②6

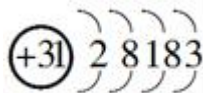


③避免  $Ce^{3+}$  以  $Ce(BF_4)_3$  形式沉淀而损失(或将  $Ce^{3+}$  全部转化为  $CeCl_3$ , 提高产率) ④9 ⑤  $NH_4Cl$  固体分解产生的  $HCl$  可抑制  $CeCl_3$  的水解

解析: (1)由于  $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$  物质的量之比为 1:1, 每生成  $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$  各 1 mol 时转移电子 4 mol, 据此可写出反应的离子方程式。(2)无毒气体应为  $N_2$ , 由  $2NO_2^- + 8H^+ + 6e^- = N_2 \uparrow + 4H_2O$  知,  $N_2$  在阴极区产生, 每生成 1 mol  $N_2$ , 转移 6 mol 电子, 在阳极可生成 6 mol  $Ce^{4+}$ 。(3)①焙烧过程中发生的主要反应的氧化剂和还原剂分别为  $O_2$  和  $CeFeO_3$ , 通过分析化合价变化可知,  $O_2$  和  $CeFeO_3$  的物质的量之比为 1:4。②酸浸过程中 Ce 的化合价从 +4 变为 +3, 则必有元素被氧化, 分析知, 只能是 -1 价 Cl 被氧化生成  $Cl_2$ , 据此可写出反应的化学方程式。④常温下, 若要使  $c(Ce^{3+}) \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , 则需使  $c(OH^-) \geq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $c(H$



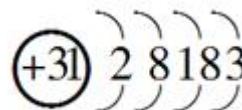
$^{+}) \leq 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 所以 pH 至少达到 9 时, 可视为  $\text{Ce}^{3+}$  已完全沉淀。⑤利用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体分解产生的  $\text{HCl}$  来抑制  $\text{CeCl}_3$  的水解, 从而得到无水  $\text{CeCl}_3$ 。



7、(1) (2)  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbSO}_4$  (3)  $2\text{Fe}^{2+} +$

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ , 防止生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀 (4)  $5.48 \leq \text{pH} < 6.6$  (5)  $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{GaO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$  不能, 因为  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为弱碱, 与  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  不反应 取最后一次洗涤液, 用 pH 试纸测 pH, 若为中性则洗涤干净 (6)  $\text{GaO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$

解析: Ga 的性质与 Al 相似, 锌矿渣中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 充分反应, 其中 Zn、Fe、Ga 转化为可溶于水的  $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , Pb 转化成难溶于水的  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  不反应, 经过滤得到的滤渣 1 的成分为  $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ ; 向浸出液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 然后调节溶液的 pH 使  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  转化为氢氧化物沉淀与  $\text{Zn}^{2+}$  分离; 滤渣 2 的成分为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , 根据图示应向滤渣 2 中加入 NaOH 使  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  溶解转化为  $\text{NaGaO}_2$ 。



(1) Ga 位于元素周期表中第四周期第 IIIA 族, 原子序数为 31, Ga 的原子结构示意图为

(2) 根据上述分析, 滤渣 1 的成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbSO}_4$ 。

(3)  $\text{Fe}^{2+}$  具有还原性,  $\text{H}_2\text{O}_2$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  的目的是  $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ , 防止生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀。

(4) 操作 B 调节 pH 的目的是将  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  完全转化为氢氧化物沉淀,  $\text{Zn}^{2+}$  不能形成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀。  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  属于同种类型且  $K_{\text{sp}}[\text{Ga}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  完全沉淀时  $\text{Fe}^{3+}$  已经完全沉淀,  $\text{Ga}^{3+}$  完全沉淀时  $c(\text{Ga}^{3+}) < 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{OH}^-) =$

$$\sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Ga}(\text{OH})_3]}{c(\text{Ga}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.7 \times 10^{-31}}{1 \times 10^{-5}}} \text{ mol/L} = 3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}, c(\text{H}^+) = \frac{1}{3} \times 10^{-5} \text{ mol/L}, \text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg \left( \frac{1}{3} \times 10^{-5} \right) = 5.48; \text{Zn}^{2+} \text{ 开始}$$

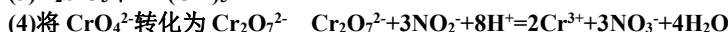
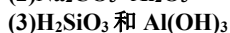
$$\text{沉淀时}, c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c(\text{Zn}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-17}}{0.01}} \text{ mol/L} = 4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}, c(\text{H}^+) = \frac{1}{4} \times 10^{-6} \text{ mol/L}, \text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg \left( \frac{1}{4} \times 10^{-6} \right) =$$

6.6; 操作 B 调节的 pH 范围是  $5.48 \leq \text{pH} < 6.6$ 。

(5) 根据流程, 操作 C 中加入 NaOH 溶液的目的是将  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  溶解转化为  $\text{NaGaO}_2$ , 联想  $\text{Al}(\text{OH})_3$  与 NaOH 的反应, 可知该反应的离子方程式为  $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{GaO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 。不能用氨水代替 NaOH 溶液, 原因是  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为弱碱, 氨水与  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  不反应。根据流程,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀上吸附的离子有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{GaO}_2^-$  等, 检验  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  洗涤干净只要检验最后的洗涤液中不含  $\text{OH}^-$  即可, 操作是取最后一次洗涤液, 用 pH 试纸测 pH, 若为中性则洗涤干净。

(6) 电解  $\text{NaGaO}_2$  溶液生产 Ga, Ga 元素的化合价由 +3 价降为 0 价,  $\text{GaO}_2^-$  转化为 Ga 是还原反应, 电解时还原反应在阴极发生, 阴极的电极反应式为  $\text{GaO}_2^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$ 。

## 8、(1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



(5) 小于

(6) 蒸发浓缩、冷却结晶、过滤

【解析】(1). 绿矾的化学式为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 故答案为:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;

(2). 焙烧过程中,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{NaAlO}_2$  和  $\text{CO}_2$ , 化学方程式为:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ ;

(3). 由离子沉淀的 pH 范围可知, 调节 pH=7~8, 是为了沉淀  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 所以固体 Y 的主要成分是  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;

(4). 由流程图可知, 在酸化过程中用醋酸调节 pH=5 的目的是将  $\text{CrO}_4^{2-}$  转化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 若 pH 调节的过低,

$\text{NO}_2^-$  可被  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  氧化为  $\text{NO}_3^-$ , 离子方程式为:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$ ;

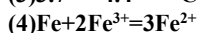
(5). 调节 pH=5 后, 加入 KCl 控制一定条件, 可析出  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  晶体, 说明在该条件下  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的溶解度最小;

(6). 所得滤液为硫酸亚铁溶液, 从滤液中得到绿矾晶体的方法为: 蒸发浓缩、冷却结晶、过滤。

## 9、(1) $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}^+$

(2) b

(3) 3.7 ~ 4.4  $\text{CuO}$  【或  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  或  $\text{CuCO}_3$ 】



(5) 蒸发浓缩、冷却结晶

(6) 能

【解析】(1) A 中含有  $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , A 和稀硫酸反应且稀硫酸过量导致溶液 B 中含有  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

和稀硫酸, 所以 B 中含有阳离子为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}^+$ ;

(2) 氧化剂 X 能氧化亚铁离子生成铁离子且不能引进新的杂质, 双氧水被还原为水, 不引进新的杂质, 但是次氯酸钠和高锰酸钾溶液能引进新的杂质, 所以选双氧水, 故答案为 b;

(3) 加入试剂①是为了调节 pH, 试剂①能和氢离子反应且不能引进新的杂质, 该试剂为 CuO 或 Cu(OH)<sub>2</sub> 或 CuCO<sub>3</sub>, 由于是沉淀铁离子, 而不沉淀铜离子, 所以根据表中数据可知要调整 pH 范围是 3.7~4.4;

(4) 亚铁离子不稳定, 易被空气氧化生成铁离子, 因此实验室保存 FeCl<sub>2</sub> 溶液, 需加入过量的铁粉, 反应的离子方程式为  $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$ ;

(5) 溶液 E 为硫酸铜, 硫酸铜溶液经过操作①可得到胆矾, 由于硫酸铜易溶于水, 则操作①为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤洗涤;

(6) 已知溶液中 c(Cu<sup>2+</sup>) 与 pH 的关系为  $\lg c(\text{Cu}^{2+}) = 8.6 - 2\text{pH}$ , 若溶液中 c(Cu<sup>2+</sup>) 为 1mol/L, 则此时溶液的 pH = (8.6 - lg1) ÷ 2 = 4.3 > 3.7, 所以溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 能沉淀完全。

#### 10、(1) 粉碎、高温

(2) 过滤 硅酸(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 或 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)

(3)  $\text{ZrSiO}_4 + 4\text{NaOH} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

(4)  $3.2 < \text{pH} < 3.4$  取最后一次洗涤液, 向其中滴加稀硝酸, 再滴加硝酸银溶液, 若无沉淀生成, 则 Zr(OH)<sub>4</sub> 洗涤干净, 否则未洗涤干净

(5)  $\text{Zr(OH)}_4 \xrightarrow{\text{高温煅烧}} \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  耐火材料、磨料等

【解析】(1) 锆英石状态为固态, 为提高反应速率, 可以通过将矿石粉碎, 以增大接触面积; 或者通过加热升高反应温度的方法加快反应速率;

(2) 操作 I 是分离难溶于水的固体与可溶性液体物质的方法, 名称是过滤;

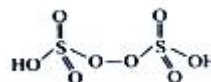
(3) 将粉碎的锆英石与 NaOH 在高温下发生反应:  $\text{ZrSiO}_4 + 4\text{NaOH} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是碱性氧化物, 不能与碱发生反应, 所以水浸后过滤进入滤渣 1 中, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、NaAlO<sub>2</sub> 能溶于水, 水浸、过滤进入滤液 1 中;

(4) 向滤液中加入足量盐酸, HCl 会与 Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、NaAlO<sub>2</sub> 发生反应, 生成 NaCl、H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(或 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)、AlCl<sub>3</sub>、ZrCl<sub>4</sub>, 其中 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(或 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) 难溶于水, 过滤时进入滤渣 2 中, 其余进入滤液 2 中, 因此滤渣 2 的成分为 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(或 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>); 向滤液 2 中加入氨水, 发生复分解反应, 调节溶液的 pH 至大于 Zr(OH)<sub>4</sub>, 而低于开始形成 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀的 pH, 即  $3.2 < \text{pH} < 3.4$ , 就可以形成 Zr(OH)<sub>4</sub> 沉淀, 而 Al 元素仍以 Al<sup>3+</sup> 形式存在于溶液中; Zr(OH)<sub>4</sub> 沉淀是从氨水和金属氯化物的混合液中过滤出来的, 所以要检验 Zr(OH)<sub>4</sub> 是否洗涤干净的方法可通过检验洗涤液中是否含有 Cl<sup>-</sup> 离子判断, 方法是取最后一次洗涤液, 向其中滴加稀硝酸酸化, 再滴加硝酸银溶液, 若无沉淀生成, 则 Zr(OH)<sub>4</sub> 洗涤干净, 否则未洗涤干净;

(5) 将 Zr(OH)<sub>4</sub> 沉淀过滤、洗涤, 然后高温灼烧, 发生分解反应:  $\text{Zr(OH)}_4 \xrightarrow{\text{高温煅烧}} \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  就得到 ZrO<sub>2</sub>; 由于 ZrO<sub>2</sub> 是高温分解产生的物质, 说明 ZrO<sub>2</sub> 熔点高, 微粒之间作用力强, 物质的硬度大, 因此根据 ZrO<sub>2</sub> 的这种性质, 它可用作耐火材料、磨料等。

#### 11、(1) 溶液由无色变为紫红色 $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$



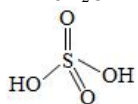
(2)  $3\text{MnO}_2 + 2\text{Fe} + 12\text{H}^+ = 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$  60min 3: 1  $\frac{14}{3} \leq \text{pH} < 8$  1: 2 铝热反应

【解析】(1) ①溶液中的 Mn<sup>2+</sup> 转化为 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的实验现象为溶液由无色变为紫红色, 故答案为: 溶液由无色变为紫红色。

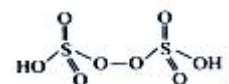
②Mn<sup>2+</sup> 被酸性(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液氧化物 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 还原产物应为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 反应的离子方程式为:

$5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ , 故答案为:  $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ 。

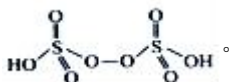
③H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 可视为由两分子的硫酸缩合所得, 硫酸的结构简式为:



则 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的结构简式为:



故答案为:



(2) ①由题中信息可知, “酸浸”时, MnO<sub>2</sub> 在酸性介质中将 Fe 氧化为 Fe<sup>3+</sup>, 本身被还原为 Mn<sup>2+</sup>, 该反应的离子方程式为:

$3\text{MnO}_2 + 2\text{Fe} + 12\text{H}^+ = 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ , 由图甲可知, 适宜的浸出时间为 60min, 由图乙可知, 适宜的液固比为 3: 1, 故答案为:

$3\text{MnO}_2 + 2\text{Fe} + 12\text{H}^+ = 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ , 60min, 3: 1。②由流程图信息可知, “调 pH”的目的是使 Fe<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 沉淀完全, 而 Mn<sup>2+</sup> 不沉淀, 根据  $K_{\text{sp}}[\text{Al(OH)}_3] = 1.0 \times 10^{-33}$ ,  $K_{\text{sp}}[\text{Fe(OH)}_3] = 4.0 \times 10^{-38}$  可知: Al<sup>3+</sup> 沉淀完全时 Fe<sup>3+</sup> 已沉淀完全, Al(OH)<sub>3</sub> 恰好完全沉淀时

的  $\text{pH} = -\lg \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-33}}{1.0 \times 10^{-5}}} = \frac{14}{3}$ , Mn<sup>2+</sup> 开始沉淀时的 pH 为  $-\lg \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-13}}} = 8$ , 则“调 pH”的范围为  $\frac{14}{3} \leq \text{pH} < 8$ , 故答案为:  $\frac{14}{3} \leq \text{pH} < 8$ 。

③根据信息可知, “煅烧”时, 空气中的 O<sub>2</sub> 将 MnCO<sub>3</sub> 氧化为 MnO<sub>2</sub>, 根据得失电子守恒可得关系式  $\text{O}_2 \sim 2\text{MnCO}_3$ , 即氧化剂和

还原剂的物质的量之比为 1:2,“还原”时发生铝粉与高熔点金属氧化物的反应在化学上又叫做铝热反应,故答案为:1:2,铝热反应。

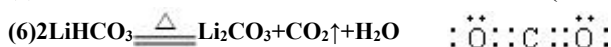
## 12、(1)MnCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>

(2)除去碳酸根,防止蒸发浓缩时 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 析出

(3)11

(4)③

(5)该温度下,碳酸锂的溶解度更小,可以增加产率(或回收率)



【解析】(1)流程的目的是制备提纯 Li<sup>+</sup>,则 Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>均为杂质离子,精制除杂阶段调节 pH 为 10,主要除去 Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>,分别形成 MgCO<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>;

(2)用 HCl 调 pH 为 4~5,此时溶液为酸性,溶液中存在过量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,可以除去过量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,防止蒸发浓缩时 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 析出;

$$(3) \text{二次除镁过程中,若使 Mg}^{2+} \text{浓度为 } 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L, 则此时溶液中 } c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c(\text{Mg}^{2+})}} = 10^{-3} \text{ mol/L, 所以控制溶液}$$

pH=11;

(4)要求尽可能高的回收 Li<sup>+</sup>,在高回收率相差不大情况下,再考虑使用较少的纯碱,综合考虑应按③投入纯碱参加反应;

(5)沉锂温度需控制在 90℃,考虑到随着温度升高, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶解度降低,所以温度控制在 90℃时,碳酸锂的溶解度更小,可以增加产率(或回收率);

(6)向碳酸锂与水的浆料中通入 CO<sub>2</sub> 气体,充分反应后,过滤得到 LiHCO<sub>3</sub>,加热 LiHCO<sub>3</sub> 可以发生分解,产生 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>,则发生的反应为:  $2\text{LiHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,得到的 CO<sub>2</sub> 可以循环使用,CO<sub>2</sub> 的电子式为:  $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{C}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$

13、(1)①抑制 CN<sup>-</sup>水解    ②碱     $K_h = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)} = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CN}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5} > 6.2 \times 10^{-10}$ ,

即水解平衡常数大于电离平衡常数,所以溶液呈碱性

(2)相同温度下 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 的溶解度小于 Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>

(3)过滤、洗涤、干燥    (4)  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s}) + \text{Ti}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{TiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s}) + \text{K}^+(\text{aq})$

(5)①b    ②  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

解析: (1)①实验室配制一定浓度的 NaCN 溶液时,将 NaCN 溶解于一定浓度的 NaOH 溶液中,加水稀释至指定浓度,其操作的目的是抑制 CN<sup>-</sup>水解; ②  $K_h = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)} = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CN}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5} > 6.2 \times 10^{-10}$ ,即水

解平衡常数大于电离平衡常数,所以溶液呈碱性;

(2)在相同温度下, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 的溶解度小于 Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>,转化池中发生复分解反应:  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\downarrow + 4\text{NaCl}$ ,生成 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>;

(3)转化池中得到固体与溶液的混合物,故系列操作 B 为过滤、洗涤、干燥;

(4)实验室中, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 可用于检验 Fe<sup>3+</sup>,生成的难溶盐 KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>]可用于治疗 Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中毒,治疗 Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中毒的离子方程式:  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s}) + \text{Ti}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{TiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s}) + \text{K}^+(\text{aq})$ ;

(5)由图可知,电子从负极流向正极,则催化剂 a 为负极,催化剂 b 为正极,负极发生氧化反应,正极发生还原反应,阳离子向正极移动。①催化剂 b 为正极,则 K<sup>+</sup>移向催化剂 b; ②催化剂 a 为负极,发生氧化反应,则催化剂 a 表面发生反应:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。