重要的过渡金属元素及其化合物复习讲义

一、考向分析

1.与氧化还原反应联系

( 1)陌生氧化还原反应方程式书写

①根据氧化还原反应规律确定产物

②结合溶液环境，利用氧化还原反应配平的方法进行配平

(2)电子转移数目有关的计算

(3)指定产物的确定

①氧化产物、还原产物的分析与判断；②电极反应产物的分析与判断

2.复杂离子有关问题

( 1)过渡金属与氧形成的氧基离子：如 TiO2＋ 、VO2＋ 、VO2＋ 、ZrO2＋等。

(2)过渡元素形成的络合离子：如 Cu(NH3)42＋ 、Zn(OH)42－ 、PtCl62－ 、[Fe(CN)6]3－等。

(3)多酸根离子：如 Cr2O72－ 、Cr3O102－ 、H3V2O7－ 、Mo7O246－ 、W7O246－等。 3.氧化物对应水化物的电离问题

( 1)沉淀的形成与 *K*sp 有关计算问题：

①离子开始沉淀、完全沉淀的 pH ，②除杂控制 pH 范围等。

(2)氧化物、氢氧化物的两性问题：

①两性氧化物如：V2O5 、Cr2O3 等，②两性氢氧化物如：Ti(OH)4 、Nb(OH)5 等。

(3)分步电离的复杂离子问题 4.考查形式

( 1)选择题

(2)填空题

(3)化工流程题

二、知识梳理

过渡元素包括：ⅢB~ⅦB 、Ⅷ 、 ⅠB 和 ⅡB 的所有元素，又称过渡金属；也就是d 区、 f 区和ds 区的元素，而 d 区则是更典型的过渡元素。第四周期过渡元素被称为第一过渡系元 素，也叫轻过渡系元素；第五、六周期过渡元素被称为第二、第三过渡系元素，也叫重过渡

系元素。轻过渡系元素一般化学性质较活泼，而重过渡系元素一般化学性质较稳定，因为受

到镧系收缩、锕系收缩的影响同一副族从上到下金属性逐渐减弱。



轻过渡系元素一般低价态化合物稳定性更高；重过渡系元素一般高价态化合物的稳定性 更高。第三过渡系金属的化学性质更稳定，反应难度大，化合物种类少，考查几率较小。

在高中化学教材中介绍了 Fe 、Cu 的单质及其化合物的； Zn 、Hg、Ag 的部分性质也有

所涉猎；而 Mn 、Cr 、Ti 、V 、Ni 等的部分化合物也有呈现。

在此只是简要介绍一下高中课本出现过的 Mn 、Cr 、Ti 、V 、Ni 等的单质及部分化合物 的性质。

Mn 元素：

2KMnO4===K2MnO4＋MnO2＋O2 ↑

△

MnO2＋4HCl(浓)=MnCl2＋Cl2 ↑＋2H2O

Zn＋2MnO2＋2H2OZn(OH)2＋2MnOOH(碱性锌锰干电池)

MnO2

2KClO3====2KCl＋3O2 ↑

MnO2

2H2O2====2H2O＋O2 ↑

*补充：*2KMnO4＋16 HCl(浓)===2KCl+MnCl2+5Cl2 ↑+8H2O

2Mn2＋＋5PbO2＋4H＋===2MnO4－＋2H2O＋5Pb2＋

3MnO42－+2H2O===2MnO4 －+MnO2+4OH-

2MnO4 －＋3Mn2＋＋2H2O===5MnO2 ↓＋4H＋

Mn+2H+===Mn2++H2 ↑

2MnO2＋2H2 SO4(浓)===2MnSO4＋2H2O＋O2 ↑

Cr 元素：

2CrO42－+2H＋Cr2O72－＋H2O 2K2Cr2O7＋8H2SO4＋3H3CH2OH==3CH3COOH＋2Cr2(SO4)3＋11H2O＋2K2SO4

*补充：*FeCr2O4(铬铁矿)＋4C==Fe＋2Cr＋4CO

Cr＋2HCl==CrCl2＋H2

2Cr＋6H2 SO4(浓)=Cr2(SO4)3＋3SO2＋6H2O (常温下“钝化”)

Cr2O3＋3H2SO4==Cr2(SO4)3＋3H2O

Cr2O3＋2NaOH==2NaCrO2＋H2O

4Fe(CrO2)2＋8Na2CO3＋7O2==2Fe2O3＋8Na2CrO4＋8CO2

K2Cr2O7＋H2SO4(浓)==K2 SO4＋2CrO3 ↓＋H2O

Ti 元素：

TiCl4＋4Na=====Ti＋4NaCl

熔融

*补充：*TiCl4＋3H2O==H2TiO3 ↓＋4HCl(水解)

△

TiOSO4＋2H2O===H2TiO3 ↓＋H2SO4

H2TiO3=H2O＋TiO2

TiCl4＋2Mg==Ti＋2MgCl2

2FeTiO3(s)＋7Cl2(g)＋6C(s) 2TiCl4(l)＋2FeCl3(s)＋6CO(g)

V 元素：

2SO2＋O2 △ 2SO3 (催化剂：V2O5 )

催化剂

*补充：*3V2O5＋10Al=6V＋5Al2O3

高温

2NH4VO3=====V2O5＋2NH3 ↑＋2H2O



【例2】复杂离子有关问题

(2022 年辽宁卷)从钒铬锰矿渣(主要成分为 V2O5 、Cr2O3 、MnO)中提铬的一种工艺流程

如下：

(2022 年山东卷)实验室中利用固体 KMnO4 进行如下实验，下列说法错误的是

由于我们学习了选择性必修——《物质结构与性质》，所以对于轻过渡系金属元素并不 陌生，加之它们的性质相对活泼，考查轻过渡系元素的几率也更大。首先，我们来看几道考

查轻过渡系元素及其化合物的例题。

V2O5＋6NaOH==2Na3VO4＋3H2O

V2O5＋6HCl==2VOCl2＋Cl2 ↑＋3H2O

Ni 元素：

CH2=CH2＋H2――→CH3CH3

Ni

△

*补充：*NiO＋2H＋==Ni2＋＋H2O

2Ni＋2H2 SO4＋2HNO3==2NiSO4＋NO2＋NO＋3H2O(镍单质稳定)

Ni2O3＋6H＋＋2Cl－==2Ni2＋＋Cl2 ↑＋3H2O

2NiSO4＋NaClO＋4NaOH==2Na2SO4＋NaCl＋2NiO(OH)＋H2O

NiC2O4＋3O2==2Ni2O3＋8CO2

【例 1】与氧化还原反应联系

A ．G 与 H 均为氧化产物

B ．实验中 KMnO4 只作氧化剂

C ．Mn 元素至少参与了 3 个氧化还原反应

D ．G 与 H 的物质的量之和可能为 0.25 mol

0. 1 mol KMnO4 足量浓盐酸



 固体  加热 气体单质H



气体单质G 酸性MnCl2溶液

已知：pH 较大时，二价锰[Mn(Ⅱ)]在空气中易被氧化。回答下列问题：

( 1)Cr 元素位于元素周期表第\_\_\_\_\_\_\_周期\_\_\_\_\_\_\_族。

(2)用 FeCl3 溶液制备 Fe(OH)3 胶体的化学方程式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

滤液 ③ 

滤饼 ①

滤液 ②

|  |
| --- |
| 碱浸 |

|  |
| --- |
| 酸浸 |

|  |
| --- |
| 转化 |

废镍催化剂

硫酸镍晶体

(3)常温下，各种形态五价钒粒子总浓度的对数[lg*c* 总(Ⅴ)]与 pH 关系如图 1 。已知钒铬锰矿 渣硫酸浸液中 *c* 总(Ⅴ)＝0.01 mol/L ，“沉钒”过程控制 pH＝3.0 ，则与胶体共沉降的五价钒 粒子的存在形态为\_\_\_\_\_\_\_(填化学式)。



(4)某温度下，Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的沉淀率与 pH 关系如图 2 。“沉铬”过程最佳 pH 为\_\_\_\_\_\_\_； 在该条件下滤液 B 中 *c*(Cr3＋) ＝\_\_\_\_\_\_\_mol/L【*K*W 近似为 1 × 10－ 14 ，Cr(OH)3 的 *K*sp 近似为 1 ×10－30】。

(5)“转化”过程中生成 MnO2 的离子方程式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(6)“提纯”过程中 Na2S2O3 的作用为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

【例 3】氧化物对应水化物的电离问题

(2022 年全国Ⅲ卷)某油脂厂废弃的油脂加氢镍催化剂主要含金属 Ni 、Al 、Fe 及其氧化

物 ， 还有少量其他 不溶性物质。 采用 如 下工 艺流程 回 收其 中的镍制备硫酸镍 晶体 (NiSO4 ·7H2O)：

NaOH溶液 稀H2SO4 H2O2溶液 NaOH溶液

|  |
| --- |
| 控制pH 浓缩结晶 |



滤渣 ②

滤渣 ③

滤液 ①

溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 如下表所示：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 金属离子 | Ni2＋ | Al3＋ | Fe3＋ | Fe2＋ |
| 开始沉淀时(*c*＝0.01 mol ·L− 1)的 pH | 7.2 | 3.7 | 2.2 | 7.5 |
| 沉淀完全时(*c*＝1.0×10−5 mol ·L− 1)的 pH | 8.7 | 4.7 | 3.2 | 9.0 |

回答下列问题：

( 1)“碱浸”中 NaOH 的两个作用分别是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。为回收金属，用稀硫酸将“滤 液①”调为中性，生成沉淀。写出该反应的离子方程式\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)“滤液②”中含有的金属离子是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)“转化”中可替代 H2O2 的物质是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 。若工艺流程改为先“调 pH”后

NaOH溶液 H2O2溶液

“转化”，即 滤液 ②  滤液 ③  ，“滤液③”中可能含有的杂质离子为\_\_\_\_\_\_\_。



滤渣 ③

(4)利用上述表格数据，计算 Ni(OH)2 的 *K*sp ＝\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(列出计算式) 。如果“转 化”后的溶液中 Ni2＋浓度为 1.0 mol ·L− 1 ，则“调 pH”应控制的 pH 范围是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(5)硫酸镍在强碱溶液中用 NaClO 氧化，可沉淀出能用作镍镉电池正极材料的 NiOOH。 写出该反应的离子方程式\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(6)将分离出硫酸镍晶体后的母液收集、循环使用，其意义是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

三、试题精讲

1.(2022 年湖南新高考 16 题)Ce2(CO3)3 可用于催化剂载体及功能材料的制备。天然独居 石中，铈(Ce)主要以 CePO4 形式存在，还含有 SiO2 、Al2O3 、Fe2O3 、CaF2 等物质。以独居石 为原料制备 Ce2(CO3)3 ·*n*H2O 的工艺流程如下：

①MgO调pH＝5

浓硫酸 H2O FeCl3溶液 ②絮凝剂 NH4HCO3溶液



独居石          Ce2(CO3)3· *n*H2O



酸性废气 滤渣 Ⅰ 滤渣Ⅱ 滤渣 Ⅲ 滤液

回答下列问题：

( 1)铈的某种核素含有 58 个质子和 80 个中子，该核素的符号为\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)为提高“水浸”效率，可采取的措施有\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(至 少写两条)。

(3)滤渣Ⅲ的主要成分是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(填化学式)。

(4)加入絮凝剂的目的是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(5)“沉铈”过程中，生成 Ce2(CO3)3 ·*n*H2O 的离子方程式为

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 常温下加入

，

的 NH4HCO3 溶液呈\_\_\_\_\_\_\_(填“酸性”“碱性”或“中性”)(已知：NH3 ·H2O 的 *K*b＝1.75×10 －5 ，H2CO3 的 *K*a1＝4.4×10－7 ，*K*a2＝4.7×10－ 11)。

(6)滤渣Ⅱ的主要成分为 FePO4 ，在高温条件下，Li2CO3 、葡萄糖(C6H12O6)和 FePO4 可制

备电极材料 LiFePO4 ，同时生成 CO 和 H2O ，该反应的化学方程式为：

。 \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

2. (2022 年广东新高考 18 题)对废催化剂进行回收可有效利用金属资源。某废催化剂主 要含铝(Al) 、钼(Mo) 、镍(Ni)等元素的氧化物，一种回收利用工艺的部分流程如下：

NaOH(s)

过量CO2 适量BaCl2溶液

BaMoO4(s) 滤液Ⅲ

|  |
| --- |
| 750℃焙烧 |

|  |
| --- |
| 水浸过滤 |

滤液 Ⅰ 沉铝过滤滤液 Ⅱ沉钼过滤

X  ……  AlAs

废催化剂

含Ni固体

已知：25℃时，H2CO3 的 *K*a1＝4.5×10－7 ，*K*a2＝4.7×10－ 11；*K*sp(BaMoO4)＝3.5×10－8； *K*sp(BaCO3)＝2.6×10－9；该工艺中，pH＞6.0 时，溶液中 Mo 元素以 MoO42－ 的形态存在。

( 1)“焙烧”中，有 Na2MoO4 生成，其中 Mo 元素的化合价为\_\_\_\_\_\_\_。

(2)“沉铝”中，生成的沉淀 X 为\_\_\_\_\_\_\_。

(3)“沉钼”中，pH 为 7.0。

①生成 BaMoO4 的离子方程式为\_\_\_\_\_\_\_。

②若条件控制不当，BaCO3 也会沉淀。为避免BaMoO4 中混入BaCO3 沉淀，溶液中*c*(HCO3

－) ∶*c*(MoO42－) ＝\_\_\_\_\_\_\_(列出算式)时，应停止加入 BaCl2 溶液。

(4)①滤液Ⅲ中，主要存在的钠盐有 NaCl 和 Y ，Y 为\_\_\_\_\_\_\_。

②往滤液Ⅲ中添加适量 NaCl 固体后，通入足量\_\_\_\_\_\_\_(填化学式)气体，再通入足量

CO2 ，可析出 Y。

(5)高纯 AlAs(砷化铝)可用于芯片制造。芯片制造中的一种刻蚀过程如图所示，图中所 示致密保护膜为一种氧化物，可阻止 H2O2 刻蚀液与下层 GaAs(砷化镓)反应。



①该氧化物为\_\_\_\_\_\_\_。

②已知：Ga 和 Al 同族，As 和 N 同族。在 H2O2 与上层 GaAs 的反应中，As 元素的化 合价变为＋5 价，则该反应的氧化剂与还原剂物质的量之比为\_\_\_\_\_\_\_。

3. (2021 全国Ⅱ卷第 26 题)我国是世界上最早制得和使用金属锌的国家，一种以闪锌矿 (ZnS ，含有 SiO2 和少量 FeS 、CdS 、PbS 杂质)为原料制备金属锌的流程如图所示：

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 浮选精矿 |  | 稀硫酸

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 焙烧气体 |

|  |
| --- |
| 溶浸 |

滤渣1 |  |

 | O2、ZnO

|  |
| --- |
| 氧化除杂 |

滤渣2 | 锌粉 还原除杂  滤液滤渣3 |  |

|  |
| --- |
| 电解 |

 |  | 锌 |

相关金属离子[*c*0(M*n*＋)＝0. 1 mol ·L－1]形成氢氧化物沉淀的 pH 范围如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 金属离子 | Fe3＋ | Fe2＋ | Zn2＋ | Cd2＋ |
| 开始沉淀的pH | 1.5 | 6.3 | 6.2 | 7.4 |
| 沉淀完全的pH | 2.8 | 8.3 | 8.2 | 9.4 |

回答下列问题：

( 1)焙烧过程中主要反应的化学方程式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)滤渣 1 的主要成分除 SiO2 外还有\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ；氧化除杂工序中 ZnO 的作用是 \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ，若不通入氧气，其后果是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)溶液中的 Cd2＋可用锌粉除去，还原除杂工序中反应的离子方程式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(4)电解硫酸锌溶液制备单质锌时，阴极的电极反应式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ；沉积锌后的 电解液可返回\_\_\_\_\_\_\_工序继续使用。

4. (2022 浙江 4 月选考)固体化合物 X 由 3 种元素组成。某学习小组进行了如下实验：



请回答：

( 1)由现象 1 得出化合物 X 含有\_\_\_\_\_\_\_\_元素(填元素符号)。

(2)固体混合物 Y 的成分\_\_\_\_\_\_\_\_(填化学式)。

(3)X 的化学式\_\_\_\_\_\_\_\_ 。X 与浓盐酸反应产生黄绿色气体，固体完全溶解，得到蓝色 溶液，该反应的化学方程式是\_\_\_\_\_\_\_\_。

2 ，故化学式为 NaCuO2 ，X 与浓盐酸反应，根据反应现象，产物有 Cl2 ，和 CuCl2 蓝色 溶液，因而化学方程式为 2NaCuO2＋8HCl===2NaCl＋2CuCl2＋Cl2 ↑＋4H2O。

5.(2020 全国Ⅰ卷第 26 题)钒具有广泛用途。黏土钒矿中，钒以＋3 、＋4 、＋5 价的化合 物存在，还包括钾、镁的铝硅酸盐以及 SiO2 、Fe3O4 。采用以下工艺流程可由黏土钒矿制备

NH4VO3。

30%H2SO4

钒矿粉  滤液 ① 



MnO2 滤渣 ①

NH4Cl

HCl

NaOH

NaOH

 pH ＝8.5

 pH ＝3.0~3. 1 滤饼 ② 

 pH＞ 13

滤液 ③ 

 滤液 ④

 沉钒  NH4VO3

滤渣 ④

滤渣 ③

滤液 ②

滤液 ⑤

该工艺条件下，溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 如下表所示：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 金属离子 | Fe3＋ | Fe2＋ | Al3＋ | Mn2＋ |
| 开始沉淀 pH | 1.9 | 7.0 | 3.0 | 8.1 |
| 完全沉淀 pH | 3.2 | 9.0 | 4.7 | 10. 1 |

回答下列问题：

( 1)“酸浸氧化”需要加热，其原因是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)“酸浸氧化”中，VO＋和 VO2＋被氧化成 VO2 ＋ ，同时还有\_\_\_\_\_\_\_\_\_离子被氧化。写出 VO＋转化为 VO2＋反应的离子方程式\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)“中和沉淀”中，钒水解并沉淀为 V2O5 ·*x*H2O ，随滤液②可除去金属离子 K＋ 、Mg2＋、 Na＋ 、\_\_\_、以及部分的\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(4)“沉淀转溶”中，V2O5 ·*x*H2O 转化为钒酸盐溶解。滤渣③的主要成分是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(5)“调 pH”中有沉淀生成。生成沉淀反应的化学方程式是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(6)“沉钒”中析出 NH4VO3 晶体时，需要加入过量的 NH4Cl，其原因是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

四、模型建构

1 、氧化还原反应方程式：

结合情景

氧化还原反应  利用规律

产物判断  考虑结构

 化合价升降法

配平方法 

考虑溶液环境

2 、氢氧化物的电离与沉淀溶解平衡：

pH

 计算离子浓度 

浓度比

氢氧化物的电离

计算溶度积常数 

 寻找特殊点

信息数据

五、真题演练

MnO2粉 溶浸 氧化 调pH 除杂1 除杂2 沉锰MnCO3  MnSO4

1. (2021 年河北新高考 15 题)绿色化学在推动社会可持续发展中发挥着重要作用。某科 研团队设计了一种熔盐液相氧化法制备高价铬盐的新工艺，该工艺不消耗除铬铁矿、氢氧化 钠和空气以外的其他原料，不产生废弃物，实现了 Cr－Fe－Al－Mg 的深度利用和 Na＋ 内循 环。工艺流程如下：

气体A

O2(g) +熔融NaOH H2O (l)  Na2CrO4溶液   N7(液+

Fe(CrO2)2    NaOH溶液(循环) 过量气体A

(含Al2O3、MgO)     Al(OH)3(S)+

滤渣I 无色溶液  物质V的溶液

过量气体A+H2O(g)  



溶液

过滤   MgCO3(S) MgO(S)

 物质II



固体III 混合气体IV

回答下列问题：

( 1)高温连续氧化工序中被氧化的元素是 (填元素符号)。

(2)工序①的名称为 。

(3)滤渣 I 的主要成分是 (填化学式)。

(4)工序③中发生反应的离子方程式为 。

(5)物质 V 可代替连续高温氧化工序中的 NaOH ，此时发生的主要反应的化学方程式 为 ，可代替 NaOH 的化学试剂还有 (填化学式)。

(6)热解工序中的混合气体最适宜返回工序 (填“①”“②”“③”或“④”)参与循环。

(7)工序④溶液中的铝元素恰好完全转化为沉淀的 pH 为 。(通常认为溶液中离 子浓度小于 10－5 mol · L－1 为沉淀完全；Al(OH)3＋OH－Al(OH)4 － *K*= 100.63；*Kw*= 10－ 14； *Ksp*[Al(OH)3]=10－33)

2. (2019 年全国Ⅲ卷第 26 题)高纯硫酸锰作为合成镍钴锰三元正极材料的原料，工业上 可由天然二氧化锰粉与硫化锰矿(还含 Fe 、Al 、Mg 、Zn 、Ni 、Si 等元素)制备，工艺如下图 所示。回答下列问题：

H2SO4 MnO2 氨水 Na2S MnF2 NH4HCO[3](#_bookmark1)

MnS矿       H2SO[4](#_bookmark2)

滤渣1

滤渣2 滤渣3 滤渣4

相关金属离子[*c*0(M*n*＋)＝0. 1 mol ·L− 1]形成氢氧化物沉淀 pH 范围如下：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 金属离子 | Mn2＋ | Fe2＋ | Fe3＋ | Al3＋ | Mg2＋ | Zn2＋ | Ni2＋ |
| 开始沉淀的 pH | 8.1 | 6.3 | 1.5 | 3.4 | 8.9 | 6.2 | 6.9 |
| 沉淀完全的 pH | 10. 1 | 83 | 2.8 | 4.7 | 10.9 | 8.2 | 8.9 |

( 1)“滤渣 1”含有 S 和\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_；写出“溶浸”中二氧化锰与硫化锰反应的化学方 程式\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)“氧化”中添加适量的 MnO2 的作用是将\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)“调 pH”除铁和铝，溶液的 pH 范围应调节为\_\_\_\_\_\_\_~6 之间。

(4)“除杂 1”的目的是除去 Zn2＋和 Ni2＋ ，“滤渣 3”的主要成分是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(5)“除杂 2”的目的是生成 MgF2 沉淀除去 Mg2＋ 。若溶液酸度过高，Mg2＋沉淀不完全， 原因是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(6)写出“沉锰”的离子方程式\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(7)层状镍钴锰三元材料可作为锂离子电池正极材料，其化学式为 LiNi*x*Co*y*Mn*z*O2 ，其中 Ni 、Co 、Mn 的化合价分别为＋2 、＋3 、＋4 。当 *x*＝*y*＝时，*z* ＝\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

3. (2022 年山东卷第 16 题)用软锰矿(主要成分为 MnO2，含少量 Fe3O4、Al2O3)和 BaS 制 备高纯 MnCO3 的工艺流程如下：



已知：MnO2 是一种两性氧化物；25℃时相关物质的 *K*sp 见下表。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 物质 | Fe(OH)2 | Fe(OH)3 | Al(OH)3 | Mn(OH)2 |
| *K*sp | 1  10一16.3 | 1  10一38.6 | 1  10一32.3 | 1  10一12.7 |

回答下列问题：

( 1)软锰矿预先粉碎的目的是 ，MnO2 与 BaS 溶液反应转化为 MnO 的化学 方程式为 。

(2)保持 BaS 投料量不变，随 MnO2 与 BaS 投料比增大，S 的量达到最大值后无明显变

磷酸 沉淀 高温煅烧②

  滤液② 双氧水  过滤  FePO4 Li2CO3**.**H2C2O4  LiFePO4

钛铁矿 盐酸 酸浸滤液①

化，而 Ba(OH)2 的量达到最大值后会减小，减小的原因是 。

(3)滤液 I 可循环使用，应当将其导入到 操作中(填操作单元的名称)。

(4)净化时需先加入的试剂 X 为 (填化学式) 。再使用氨水调溶液的 pH ，则 pH 的理论最小值为\_\_\_\_\_\_\_(当溶液中某离子浓度 *c*= 1.0×10－5 mol ·L－1 时，可认为该离子沉淀完 全)。

(5)碳化过程中发生反应的离子方程式为 。

4. (2017 年全国Ⅰ卷第 27 题)Li4Ti5O12 和 LiFePO4 都是锂离子电池的电极材料，可利用钛 铁矿(主要成分为 Fe TiO3 ，还含有少量 MgO 、SiO2 等杂质)来制备，工艺流程如下：

  TiO2**,**xH2O 双氧水 LiOH  Li2Ti5O 15 Li2CO3 

  沉淀 氨水  反应 过滤 沉淀 高温煅烧① Li4Ti3O 12

滤渣

回答下列问题：

( 1)“酸浸”实验中，铁的浸出率结果如下图所示。由图可知，当铁的侵出率为 70%时， 所采用的实验条件为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。



(2)“酸浸”后，钛主要以 TiOCl42－形式存在，写出相应反应的离子方程式\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)TiO2 ·*x*H2O 沉淀与双氧水、氨水反应 40 min 所得实验结果如下表所示：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度/℃ | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| TiO2 ·*x*H2O 转化率/% | 92 | 95 | 97 | 93 | 88 |

分析 40℃时 TiO2 ·*x*H2O 转化率最高的原因\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(4)Li2Ti5O15 中 Ti 的化合价为＋4 ，其中过氧键的数目为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(5)若“滤液②”中 *c*(Mg2＋)＝0.02 mol/L，加入双氧水和磷酸(设溶液体积增加 1 倍)，使 Fe3＋恰好沉淀完全即溶液中 *c*(Fe3＋) ＝1.0×10－ 5 mol/L ，此时是否有 Mg3(PO4)2 沉淀生成？ (列式计算) 。FePO4 、Mg3(PO4)2 的 *K*sp 分别为 1.3×10－22 、1.0×10－24。

(6)写出“高温煅烧②”中由 FePO4 制备 LiFePO4 的化学方程式\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 离子交换 |  | 洗脱 |  |
|  |

|  |
| --- |
| 煅烧 |

V2O5

5. (2016 年全国Ⅲ卷第 28 题)以硅藻土为载体的五氧化二钒(V2O5)是接触法生成硫酸的 催化剂。从废钒催化剂中回收 V2O5 既避免污染环境又有利于资源综合利用。废钒催化剂的

主要成分为：

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 物质 | V2O5 | V2O4 | K2SO4 | SiO2 | Fe2O3 | Al2O3 |
| 质量分数/% | 2.2~2.9 | 2.8~3. 1 | 22~28 | 60~65 | 1~2 | ＜1 |

以下是一种废钒催化剂回收工艺路线：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| H2SO4 KClO3浸液废矾 催化剂

|  |
| --- |
| 酸浸 |

|  |
| --- |
| 氧化 |

 | KOH

|  |
| --- |
| 中和 |

 |

废渣2

废渣1

回答下列问题：

淋洗液 NH4Cl



|  |
| --- |
| 沉矾 |

流出液

( 1)“酸浸”时 V2O5 转化为 VO2 ＋ ，反应的离子方程式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ，同时 V2O4 转成 VO2＋ 。“废渣 1”的主要成分是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)“氧化”中欲使 3 mol 的 VO2＋变为 VO2＋ ，则需要氧化剂 KClO3 至少为\_\_\_\_\_\_mol。

(3)“中和”作用之一是使钒以 V4O124− 形式存在于溶液中。“废渣 2”中含有\_\_\_\_\_\_\_。

(4)“离子交换”和“洗脱”可简单表示为：4ROH＋V4O124−  ~~离换~~  R4V4O12＋4OH−(ROH

为强碱性阴离子交换树脂)。为了提高洗脱效率，淋洗液应该呈\_\_\_\_\_性(填“酸”“碱”“中”)。

(5)“流出液”中阳离子最多的是\_\_\_\_\_\_\_\_。

(6) “沉钒”得到偏钒酸铵(NH4VO3)沉淀，写出“煅烧”中发生反应的化学方程式

。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

6.(2019 年唐山模拟)稀土元素包括钪、钇和镧系共 17 种元素，是重要的战略资源，我 国稀土资源丰富。从氟碳铈矿(主要化学成分为 CeFCO3)提取铈族稀土元素的一种工艺

流程如下：

空气 稀硫酸 H2O2 HR 稀硫酸 调pH O2



氟碳铈矿          C)4



滤液

含其它稀土 元素的溶液

滤渣

尾气

HR

已知：①焙烧后铈元素主要以 CeO2 形式存在，Ce(OH)3 的 *K*sp= 1.0×10－20。

②Ce4＋能与 SO42－结合成[CeSO4]2＋ ，Ce3＋能被萃取剂 HR 萃取。

( 1)为提高原料的利用率，焙烧前应将矿石\_\_\_\_\_\_\_\_处理。

(2)“ 浸 取 ” 过 程 中 铈 元 素 发 生 反 应 的 离 子 方 程 式 为

。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(3)“转化”过程中 H2O2 的作用是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(4)“萃取”过程中发生反应：Ce3＋(水层)＋3HR(有机层)CeR3(有机层)＋3H＋(水层)，设计 “萃取”和“反萃取”操作的目的是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ；HR 应该具有的特点是\_\_\_\_\_\_。

a. 萃取剂 HR 的密度一定比水大 b. 萃取剂 HR 不溶于水，也不和水反应

c. 萃取剂 HR 和 Ce3＋不反应 d. Ce3＋在萃取剂中溶解度大于水中

(5)“调节 pH”时，为了使 Ce3＋完全沉淀(浓度小于 1×10－5mol/L)，溶液的 pH 应大于\_\_\_\_\_\_。

(6)“氧化”操作得到产品的化学方程式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(7) CeO2 是汽车尾气净化器中的关键催化剂，能在还原性气氛中供氧，在氧化性气氛中

耗氧，过程为：2CeO22CeO2－*x* ＋*x*O2 ↑(0≤*x*≤0.5)。写出 CeO2 消除 CO 的化学方程式\_\_\_\_\_

。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

7.(2020 年济宁模拟)钪及其化合物具有许多优良的性能，在宇航、电子、超导等方面有 着广泛的应用。从钛白工业废酸(含钪、钛、铁、锰等离子)中提取氧化钪(Sc2O3)的一种流程 如图：



回答下列问题：

( 1)洗涤“油相”可除去大量的钛离子。洗涤水是用 93%的硫酸、27.5%的双氧水和水按一

定比例混合而成。混合的实验操作是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)先加入氨水调节 pH＝3 ，过滤，滤渣主要成分是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ；再向滤液中加入氨 水调节 pH＝6 ，滤液中 Sc3＋ 的浓度为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 。(已知：25 ℃时，*K*sp[Mn (OH)2]＝1.9×10 －13 ，*K*sp[Fe(OH)3]＝2.6×10－39 ，*K*sp[Sc(OH)3]＝9.0×10－31)

(3)用草酸“沉钪” 。25 ℃时 pH＝2 的草酸溶液中 ＝\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(保留两

位有效数字)。写出“沉钪”得到草酸钪的离子方程式：\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。[已 知：25 ℃时，*K*a1(H2C2O4)＝5.9×10－2 ，*K*a2(H2C2O4)＝6.4×10－5]

(4)草酸钪“灼烧”氧化的化学方程式为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(5)废酸中含钪量为 15 mg ·L－1 ，*V* L 废酸最多可提取 Sc2O3 的质量为\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

8.(2019 年唐山摸底)四氯化钛(TiCl4)是制取航天航空工业材料——钛合金的重要原料。 由钛铁矿(主要成分是 FeTiO3 ，不溶于水)制备 TiCl4 等产品的一种工艺流程示意如下：

③

②

|  |
| --- |
| 成品TiCl4 |

TiO2**·**nH2O

 废气

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 钛铁矿 盐酸    浸出液滤渣 | 铁屑 反应 |   富含TiO2＋溶液绿矾 | ① | 氯气、焦炭粗TiO2废液 |

回答下列问题：

( 1)“酸浸”时需要将钛铁矿粉碎，其目的是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)浸出液呈强酸性，含有 TiO2＋ 、Fe2＋及少量 Fe3＋ 、Al3＋等离子，则生成 TiO2＋ 的离子

方程式是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)“反应”时需加入铁屑至浸出液显紫色，此时溶液仍呈强酸性。该过程中有如下反应发

生：2Fe3＋＋Fe＝3Fe2＋

2TiO2＋(无色)＋Fe＋4H＋＝2Ti3＋(紫色)＋Fe2＋＋2H2O

Ti3＋(紫色)＋Fe3＋＋H2O＝TiO2＋(无色)＋Fe2＋＋2H＋

加入铁屑的作用是 。

(4)通过控制条件，可以使过程①中生成的 TiO2 ·nH2O 形成一种液态分散系，用一束光

照射该分散系能够产生丁达尔效应，则分散质颗粒直径的范围是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(5)过程①制得的固体 TiO2 ·nH2O 需用过量酸清洗以除去其中的 Fe(OH)3 杂质，检验 Fe(OH)3 杂质除净的实验方法是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(6)过程③生成的废气中含有 CO ，则 TiO2 和焦炭、氯气在高温下发生反应的化学方程

式是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(7)上述工艺具有成本低、可用低品位矿物为原料等优点。依据绿色化学理念，该工艺 流程中存在的不足之处是\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(只要求写出一项)。

(8)依据下表信息，可采用\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_方法精制含少量 SiCl4 杂质的 TiCl4。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | TiCl4 | SiCl4 |
| 熔点/℃ | －25.0 | －68.8 |
| 沸点/℃ | 136.4 | 57.6 |

参考答案

【例 1】与氧化还原反应联系

(2022 年山东卷)【答案】BD

【解析】本题围绕 KMnO4 受热分解及分解后的固体与足量浓盐酸反应为情境展开，情 境相对比较简单，以含 Mn 化合物的化学性质为载体考查了氧化还原反应的判断、相关概念 及简单计算。

KMnO4 受热分解产生 K2MnO4 、MnO2 、O2 ，其中 O2 为氧化产物。加热后所得固体除了 含有 K2MnO4、MnO2 外还可能含有剩余的 KMnO4 ，固体与足量浓 HCl 反应最后所得溶液为 MnCl2 溶液，说明它们均可与浓 HCl 反应，根据化合价变化可知，MnCl2 为还原产物，生成 的气体单质H 为 Cl2 ，为氧化产物。

A 项， 由以上分析可知G 为 O2 、H 为 Cl2 均为氧化产物，A 项正确；

B 项，KMnO4 受热分解时，它既是氧化剂又是还原剂，B 项错误；

C 项，本题中涉及的反应有：①KMnO4 受热分解；②K2MnO4 与 HCl；③MnO2 与 HCl。 若 KMnO4 过量，则还会有④KMnO4 与 HCl 的反应，这 4 个反应均为氧化还原反应，所以 Mn 元素至少参与了 3 个氧化还原反应，C 项正确；

D 项，把整个过程当成一个整体来看，KMnO4 和浓 HCl 是反应物，O2、Cl2 为氧化产物， MnCl2 为还原产物，K2MnO4 和 MnO2 相当于中间产物。整个过程中 0. 1 mol KMnO4 做氧化 剂得到 0.5 mol e－，根据得失电子守恒 *n*(O2) ×4＋*n*(Cl2) ×2 = 0.5，所以*n*(O2)＋*n*(Cl2)＜0.25 mol， D 项错误。

【例2】复杂离子有关问题

(2022 年辽宁卷) 【答案】 ( 1)4 ；VIB (2)FeCl3 ＋3H2O △ Fe(OH)3( 胶体) ＋3HCl

(3)H3V2O7 － (4)6.0；1×10－6 (5)Mn2＋＋H2O2＋2OH－＝MnO2＋2H2O (6)防止 pH 较 大时，二价锰[Mn(Ⅱ)]被空气中氧气氧化，转化为 MnO2 附在 Cr(OH)3 的表面，使产物不纯

【解析】分析本工艺流程图可知，“沉钒”步骤中使用氢氧化铁胶体吸附含有钒的杂质，滤 液中主要含有 Mn2＋和 Cr3＋ ，加入 NaOH“沉铬”后，Cr3＋转化为固体 A 为 Cr(OH)3 沉淀，滤 液 B 中主要含有 MnSO4 ，加入 Na2 S2O3 主要时防止 pH 较大时，二价锰[Mn(Ⅱ)]被空气中氧 气氧化，Cr(OH)3 煅烧后生成 Cr2O3，“转化”步骤中的反应离子方程式为：Mn2＋＋H2O2＋2OH －=MnO2＋2H2O ，据此分析解题。

( 1)Cr 时 24 号元素，价层电子对排布式为：3d54s1 ，根据最高能层数等于周期序数，价 电子数等于族序数，故 Cr元素位于元素周期表第 4 周期 VIB 族，故答案为：4；VIB；

(2)用 FeCl3 溶液制备 Fe(OH)3 胶体的化学方程式为 FeCl3＋3H2O Fe(OH)3(胶体)＋

3HCl ，故答案为：FeCl3＋3H2OFe(OH)3(胶体)＋3HCl；

(3)常温下，各种形态五价钒粒子总浓度的对数[lg*c* 总(Ⅴ)]与 pH 关系如图 1 。已知钒铬锰 矿渣硫酸浸液中 *c* 总(Ⅴ)= 0.01 mol/L ，lg*c* 总(Ⅴ)=－2 ，从图中可知， “沉钒”过程控制 pH=3.0， lg*c* 总(Ⅴ)=－2 时，与胶体共沉降的五价钒粒子的存在形态为 H3V2O7－ ，故答案为：H3V2O7－；

(4)某温度下，Cr(Ⅲ) 、Mn(Ⅱ)的沉淀率与 pH 关系如图 2 ，由图中信息可知“沉铬”过程最

佳 pH 为 6.0；则此时溶液中 OH－ 的浓度为：*c*(OH－)=10－8mol/L ，在该条件下滤液 B 中 *c*(Cr3

＋) ＝＝＝1×10－6 mol/L ，故答案为：6.0；1×10－6；

(5)由分析可知，“转化”过程中生成 MnO2 的离子方程式为 Mn2＋＋H2O2＋2OH－=MnO2 ＋2H2O ，故答案为：

(6)由分析可知，“提纯”过程中 Na2S2O3 的作用为防止 pH 较大时，二价锰[Mn(Ⅱ)]被空气 中氧气氧化，转化为 MnO2 附在 Cr(OH)3 的表面，使产物不纯，故答案为：防止 pH 较大时， 二价锰[Mn(Ⅱ)]被空气中氧气氧化，转化为 MnO2 附在 Cr(OH)3 的表面，使产物不纯。

【例 3】氧化物对应水化物的电离问题

(2022 年全国Ⅲ卷)【答案】( 1)除去油脂，溶解铝及其氧化物 Al(OH)4 －＋H＋＝Al(OH)3 ↓＋H2O 或 AlO2 －＋H＋ ＋H2O＝Al(OH)3 ↓ (2)Ni2 ＋ 、Fe2 ＋ 、Fe3 ＋ (3)O2 或空气 ；Fe3 ＋ (4)0.01×( 107.2− 14)2 [或 10−5 ×( 108.7− 14)2]；3.2~6.2 (5)2Ni2＋＋ClO－＋4OH−＝2NiOOH ↓＋Cl－＋

H2O (6)提高镍回收率

【解析】( 1)根据分析可知，向废镍催化剂中加入 NaOH 溶液进行碱浸，可除去油脂， 并将 Al 及其氧化物溶解，滤液①中含有 NaAlO2(或 Na[Al(OH)4])，加稀硫酸调节 pH 中性发 生反应 Al(OH)4 －＋H＋=Al(OH)3 ↓＋H2O 或 AlO2－＋H＋＋H2O=Al(OH)3 ↓

(2)酸浸时稀硫酸与 Ni 、Fe 及其氧化物发生反应，金属离子为 Ni2＋ 、Fe2＋ 、Fe3＋

(3)“转化”中 H2O2 的作用是把 Fe2＋氧化成 Fe3＋便于在下一步调 pH 后除去，但不能引入

新的杂质，故可选用 O2 或空气；若先调 pH 只能除掉 Fe3＋ ，后转化会把原体系中的 Fe2＋氧 化为 Fe3＋而存留在滤液③中。

(4)Ni(OH)2 的 *K*sp 可用开始沉淀或沉淀完全的数据去计算

开始沉淀

沉淀完全

*K*sp = *c*(Ni2＋) ×*c*2(OH−)=0.01×( 107.2− 14)2

*K*sp = *c*(Ni2＋ ) ×*c*2(OH−)=10−5 ×( 108.7− 14)2

把 Ni2＋浓度 1.0 mol ·L− 1 代入 *K*sp，可求出 pH 为 6.2，即为 pH 最高点，同时也要保证 Fe3

＋完全沉淀，故 pH 范围是 3.2~6.2

(5)该反应为氧化还原反应，根据题意 Ni2＋被氧化成 NiOOH 沉淀，ClO－做氧化剂时还 原产物通常为 Cl－ ，再结合碱性环境，应用电荷守恒和电子守恒，离子方程式应为

2Ni2＋＋ClO－＋4OH－=2NiOOH↓＋Cl－＋H2O

(6) 母液中仍然含有 Ni2＋ ，将母液收集、循环使用可提高镍的回收率

三、试题精讲

1.(2022 年湖南新高考 16 题)【答案】( 1) Ce (2)适当升高温度，将独居石粉碎等

(3)Al(OH)3 (4)促使铝离子沉淀

(5)6HCO3 －＋2Ce3＋＋(*n*－3)H2O＝Ce2(CO3)3 ·*n*H2O＋3CO2 ↑ ；碱性

(6) 3Li2CO3＋C6H12O6＋6FePO4＝6LiFePO4＋9CO↑＋6H2O

【解析】焙烧浓硫酸和独居石的混合物、水浸，CePO4 转化为 Ce2(SO4)3 和 H3PO4 ，SiO2 与硫酸不反应，Al2O3 转化为 Al2(SO4)3 ，Fe2 O3 转化为 Fe2(SO4)3 ，CaF2 转化为 CaSO4 和 HF， 酸性废气含 HF；后过滤，滤渣Ⅰ为 SiO2 和磷酸钙、FePO4 ，滤液主要含 H3PO4 ，Ce2(SO4)3 ， Al2(SO4)3 ，Fe2(SO4)3 ，加氯化铁溶液除磷，滤渣Ⅱ为 FePO4 ；聚沉将铁离子、铝离子转化为 沉淀，过滤除去，滤渣Ⅲ主要为氢氧化铝，还含氢氧化铁；加碳酸氢铵沉铈得 Ce2(CO3)3 ·nH2O。

( 1)铈的某种核素含有 58 个质子和 80 个中子，则质量数为 58＋80= 138，该核素的符号

为 Ce；

(2)为提高“水浸”效率，可采取的措施有适当升高温度，将独居石粉碎等；

(3)结合流程可知，滤渣Ⅲ的主要成分是 Al(OH)3；

(4)加入絮凝剂的目的是促使铝离子沉淀；

(5)用碳酸氢铵“沉铈” ，则结合原子守恒、 电荷守恒可知生成 Ce2(CO3)3 ·*n*H2O 的离子方

程式为 6HCO3 －＋2Ce3＋ ＋(*n*－3)H2O＝Ce2(CO3)3 ·*n*H2O＋3CO2 ↑ ；铵根离子的水解常数

*K*h(NH4＋)=≈5.7×10－ 10，碳酸氢根的水解常数 *K*h(HCO3 －)==≈2.3×10－8，

则 *K*h(NH4 ＋)<*K*h(HCO3 －) ，因此常温下加入的 NH4HCO3 溶液呈碱性；

(6)由在高温条件下，Li2CO3 、葡萄糖(C6H12O6)和 FePO4 可制备电极材料 LiFePO4 ，同时 生成 CO 和 H2O 可知，该反应中 Fe 价态降低，C 价态升高，结合得失电子守恒、原子守恒

可知该反应的化学方程式为 3Li2CO3＋C6H12O6＋6FePO4＝6LiFePO4＋9CO↑＋6H2O。

2. (2022 年广东新高考 18 题)【答案】( 1)＋6 (2)Al(OH)3 (3)①MoO42－＋Ba2＋＝

BaMoO4 ↓ ② (4)①NaHCO3 ②NH3 (5)①Al2O3

②4 ∶ 1

【解析】由题中信息可知，废催化剂与氢氧化钠一起焙烧后，铝和钼都发生了反应分别 转化为偏铝酸钠和钼酸钠，经水浸、过滤，分离出含镍的固体滤渣，滤液 I 中加入过量的二 氧化碳，偏铝酸钠转化为氢氧化铝沉淀，过滤得到的沉淀 X 为氢氧化铝，滤液 II 中加入适

量的氯化钡溶液沉钼后，过滤得到钼酸钡。

( 1)“焙烧”中，有 Na2MoO4 生成，其中 Na 和 O 的化合价为＋1 和-2 ，根据化合价的代数 和为 0 可知，Mo 元素的化合价为＋6。

(2)“沉铝”中，偏铝酸钠转化为氢氧化铝，因此，生成的沉淀 X 为 Al(OH)3。

(3)①滤液 II 中含有钼酸钠，加入氯化钡溶液后生成 BaMoO4 沉淀，该反应的离子方程 式为 MoO42－＋Ba2＋＝BaMoO4 ↓。

②若开始生成 BaCO3 沉淀，则体系中恰好建立如下平衡：HCO3 －＋BaMoO4BaCO3

＋MoO42－＋H＋ ，该反应的化学平衡常数为

*K*=== 。为避免 BaMoO4 中 混入 BaCO3 沉淀，必须满足≤ ，由于“沉钼”中 pH 为 7.0 ， *c*(H＋)=1 × 10－7 mol/L ，所以溶液中=时，开始生成 BaCO3 沉淀， 因此，*c*(HCO3 －) ∶*c*(MoO42－)== 时，应停止加入 BaCl2 溶液。

(4)①滤液 I 中加入过量的二氧化碳，偏铝酸钠转化为氢氧化铝沉淀，同时生成碳酸氢钠， 过滤得到的滤液 II 中含有碳酸氢钠和钼酸钠。滤液 II 中加入适量的氯化钡溶液沉钼后，因

此，过滤得到的滤液Ⅲ中，主要存在的钠盐有 NaCl 和 NaHCO3 ，故 Y 为 NaHCO3。

②根据侯氏制碱法的原理可知，往滤液Ⅲ中添加适量 NaCl 固体后，通入足量 NH3 ，再 通入足量 CO2 ，可析出 NaHCO3。

(5)①由题中信息可知，致密的保护膜为一种氧化物，是由 H2O2 与 AlAs 反应生成的， 联想到金属铝表面容易形成致密的氧化膜可知，该氧化物为 Al2O3。

②由 Ga 和 Al 同族、As 和 N 同族可知，GaAs 中显＋3 价(其最高价) 、As 显-3 价。在 H2O2 与上层 GaAs 的反应中，As 元素的化合价变为＋5 价，其化合价升高了 8 ，As 元素被 氧化，则该反应的氧化剂为 H2O2 ，还原剂为 GaAs 。H2O2 中的 O 元素为- 1 价，其作为氧化

剂时，O 元素要被还原到-2 价，每个 H2O2 参加反应会使化合价降低 2 ，根据氧化还原反应 中元素化合价升高的总数值等于化合价降低的总数值可知，该反应的氧化剂与还原剂物质的

量之比为 8 ∶2=4 ∶ 1。

【答案】( 1)2ZnS＋3O2 焙烧 2ZnO＋2SO2 (2)PbSO4 ；调节溶液的 pH；无法除去杂质

Fe2＋ (3)Zn＋Cd2＋＝Zn2＋＋Cd (4)Zn2＋＋2e－＝Zn；溶浸

【解析】( 1)在焙烧过程中 ZnS 和 O2 反应生成 ZnO 和 SO2 。(2)溶液中的 Pb2＋与 SO42－ 不能共存生成 PbSO4 沉淀，SiO2 不溶于 H2SO4 ，即滤渣 1 中含 SiO2 和 PbSO4 。氧化除杂过 程中 O2 能将溶液中 Fe2＋氧化生成 Fe3＋ ，加入 ZnO 能调节溶液的 pH ，促进 Fe3＋完全水解。 由题表知 Fe2＋、Zn2＋开始沉淀和沉淀完全时的 pH 非常接近，若不通入 O2 使 Fe2＋氧化为 Fe3 ＋ ，加入 ZnO 后无法除去 Fe2＋ ，会影响 Zn 的纯度。(3)根据题中信息可知还原除杂工序中涉 及的离子反应为 Cd2＋＋Zn===Cd＋Zn2＋ 。(4)结合图示可知电解 ZnSO4 溶液时生成 Zn ，即电 解时Zn2＋在阴极被还原，电极反应式为Zn2＋＋2e－===Zn。沉积后的电解液中主要含有H2 SO4， 可返回溶浸工序中继续使用。

4. (2022 浙江 4 月选 考) 【 答 案 】 ( 1)O (2)Cu 和 NaOH (3)NaCuO2 2NaCuO2 ＋

8HCl===2NaCl＋2CuCl2＋Cl2 ↑＋4H2O

【解析】固体混合物 Y 溶于水，得到固体单质为紫红色，说明是 Cu ，产生碱性溶液， 焰色反应呈黄色说明含有钠元素，与盐酸 HCl 中和，说明为 NaOH (易算出为 0.02mol)， 混合气体能使 CuSO4 变蓝，说明有水蒸汽。

(1) CuSO4 由白色变为蓝色，说明有水生成，根据元素守恒分析，必定含有 O 元素。

(2) 现象 2 获得紫色单质，说明 Y 含有 Cu,现象 3 焰色反应为黄色说明有 Na 元素，

与 HCl 发生中和反应说明有 NaOH ，故答案填 Cu 和 NaOH。

( 3 ) NaOH 为 0.02mol ， 易 算 出 m(Na)=0.02×23g=0.46g ，

m(O)=m-m(Na)-m(Cu)=2.38-0.46- 1.28=0.46g，N(Na) ∶N(Cu) ∶N(O)= ∶ ∶= 1 ∶1 ∶ 5.(2020 全国Ⅰ卷第 26 题)【答案】( 1)加快酸浸和氧化反应速率或促进氧化完全或使矿石

中的 VO＋和 VO2＋充分被氧化(2)Fe2＋；VO＋＋MnO2＋2H＋＝VO2 ＋＋Mn2＋＋H2O (3)Mn2＋；

Al3 ＋ 、Fe3 ＋ (4)Fe(OH)3 (5)NaAlO2＋HCl＋H2O＝NaCl＋Al(OH)3 ↓ 或 NaAl(OH)4＋HCl

＝NaCl＋Al(OH)3 ↓ ＋H2O (6)利用同离子效应，促进 NH4VO3 尽可能析出完全

【解析】(1) 由黏土钒矿制备 NH4VO3 的工艺流程及第二问可判断黏土钒中的 VO＋(＋3 钒)、VO2＋(＋3 钒)、VO2 ＋(＋5 钒)在“酸浸氧化”中被氧化为 VO2＋，“酸浸氧化”中加入的硫酸 提供酸性环境，MnO2 作氧化剂。加热条件可使反应充分进行，从反应速率或反应进行程度

的角度回答，故答案为：加快酸浸和氧化反应速率。(促进氧化完全)

(2) 黏土钒中还含有 Fe3O4 。其中酸浸后的 Fe2＋易被氧化。故“酸浸氧化”中，VO＋ 和 VO2＋被氧化成 VO2 ＋ ，同时还有 Fe2＋离子被氧化。VO＋转化为 VO2＋(MnO2 作氧化剂)反应的 离子方程式 VO＋＋MnO2＋2H＋=VO2＋＋Mn2＋＋H2O。

(3) “酸浸氧化”后杂质金属离子有 K＋ 、Mg2＋ 、Fe3＋ 、Al3＋ 、Mn2＋ ，“中和沉淀”加入 NaOH ，pH 在 3.0~3. 1 之间， 由第三问的设问和溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀的 pH 数据可知 K＋ 、Mg2＋ 、Na＋在滤液中，另外的 Mn2＋还未开始沉淀，也存在于滤液中；而 Fe3

＋ 、Al3＋部分沉淀，还未沉淀完全。

(4) “沉淀转溶”时，pH 大于 13 ，Fe3＋沉淀完全，滤渣③的主要成分是 Fe(OH)3。

(5)滤液中还有的杂质为NaAlO2。“调pH”时与HCl 生成沉淀反应的化学方程式是NaAlO2 ＋HCl＋H2O=NaCl＋Al(OH)3 ↓ 或 NaAl(OH)4＋HCl =NaCl＋Al(OH)3 ↓ ＋H2O。

(6)除尽杂质后的滤液④为 VO3 － 。加入过量的 NH4Cl ，增大 NH4 ＋ ，使 NH4VO3 晶体析 出更完全，故答案为：利用同离子效应，促进 NH4VO3 尽可能析出完全。

五、真题演练

1. ( 1)Fe 和 Cr(或 Fe、Cr) (2)水浸(或加水溶解、加水搅拌溶解、水溶) (3)Mg(OH)2

和 Fe2O3 (4)2Na＋＋CrO42－＋2CO2＋H2O=Cr2O72－＋2NaHCO3 ↓

4Fe(CrO2)2＋7O2=2Fe2O3＋8Na2CrO4＋16CO2＋8H2O Na2CO3

(5) 16NaHCO3＋

(6)② (7)8.37

2 ．( 1)SiO2(不溶性硅酸盐)；MnO2＋MnS＋2H2SO4＝2MnSO4＋S＋2H2O

(2)将 Fe2＋氧化为 Fe3＋ (3)4.7 (4)NiS 和 ZnS

(5)F− 与 H＋结合形成弱电解质 HF ，MgF2Mg2＋＋2F 平衡向右移动−

(6)Mn2＋＋2HCO3 －＝MnCO3 ↓＋CO2 ↑＋H2O (7) 

3. ( 1)增大接触面积，充分反应，提高反应速率；MnO2＋BaS＋H2O===Ba(OH)2＋MnO

＋S (2)过量的 MnO2 消耗了产生的 Ba(OH)2 (3)蒸发 (4)H2O2 ；4.9(5)Mn2＋＋HCO3－

＋NH3 ·H2O===MnCO3 ↓＋NH4＋＋H2O

4. ( 1) 100℃ 、2h 或 90℃ ，5h (2)FeTiO3＋4H＋＋4Cl−＝Fe2＋＋TiOCl42−＋2H2O

(3)低于40℃ ，TiO2 ·*x*H2O 转化反应速率随温度升高而增加；超过40℃ ，双氧水分解与

氨气逸出导致 TiO2 ·*x*H2O 转化反应速率下降 (4)4

(5)Fe3＋恰好沉淀完全时，*c*(PO43－) ＝mol ·L− 1＝1.3×10－ 17 mol ·L− 1，

*c*3(Mg2＋) ×*c*2(PO43－) ＝(0.01)3 ×( 1.3×10－ 17)2＝1.7×10－ 40＜*K*sp [Mg3(PO4)2] ， 因此不会生成

Mg3(PO4)2 沉淀 (6)2FePO4＋Li2CO3＋H2C2O4==2LiFePO4＋H2O ↑＋3CO2 ↑

5. ( 1)V2O5＋2H＋＝2VO2 ＋＋H2O；SiO2 (2)0.5

(3)Fe(OH)3 和 Al(OH)3 (4)碱 (5)K＋

(6)2NH4VO3=V2O5＋2NH3 ↑＋H2O ↑

6. ( 1)粉碎 (2)CeO2＋4H＋＋SO42－ ＝[CeSO4]2＋＋2H2O (3)将＋4 价的铈还原为＋3

价， 以便萃取 (4)提纯、富集铈元素 bd (5)9 (6)4Ce(OH)3＋O2＋2H2O＝

4Ce(OH)4 (7) CeO2 ＋*x*CO＝CeO2－*x* ＋*x*CO2

7. ( 1)将浓硫酸沿烧杯内壁慢慢注入水中，并用玻璃棒不断搅拌，冷却后再慢慢注入双氧 水中，并不断搅拌

(2)Fe(OH)3 9.0×10－7mol ·L－1

(3)3.8×10－2 2Sc3＋＋3H2C2O4===Sc2(C2O4)3 ↓＋6H＋

(4)2Sc2(C2O4)3＋3O22Sc2O3＋12CO2

(5)0.023*V* g

8. ( 1)增大接触面积，加快反应速率(2 分，其他合理答案也可给分)

(2)FeTiO3＋4H＋＝TiO2＋＋Fe2＋＋2H2O(2 分)

(3)将 Fe3＋还原为 Fe2＋(2 分，其他合理答案也可给分)

(4) 10－9~ 10－7m( 1 分，其他合理答案也可给分)

(5)用试管取少量最后一次洗涤液，加入 KSCN 溶液，若溶液未变为血红色，则说明 Fe(OH)3 杂质已除净(2 分，其他合理答案也可给分)

(6)TiO2＋2C＋2Cl2 高温 TiCl4＋2CO(2 分)

(7)过程③中产生的CO 和残留的 Cl2 有毒，污染空气(2 分，其他合理答案也可给分)

(8)蒸馏(1 分，其他合理答案也可给分)