

## 【核心考点 034】萃取与反萃取

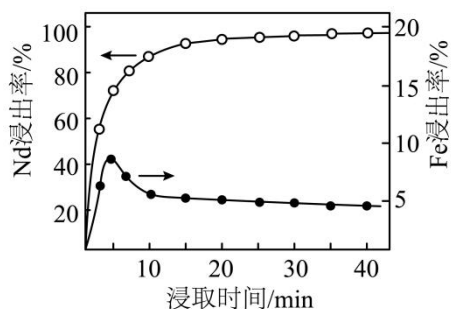
综合题中相关考点已标蓝，可只做这一部分。

## 第一部分 典型例题

## 考点一、原理

1. (2024 江苏, 14) 回收磁性合金钕铁硼( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ )可制备半导体材料铁酸铋和光学材料氧化钕。

(1) 钕铁硼在空气中焙烧转化为  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等(忽略硼的化合物), 用  $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸酸浸后过滤得到  $\text{NdCl}_3$  溶液和含铁滤渣。Nd、Fe 浸出率( $\frac{\text{浸出液中某元素的物质的量}}{\text{某元素的总物质的量}}\times 100\%$ )随浸取时间变化如图所示。

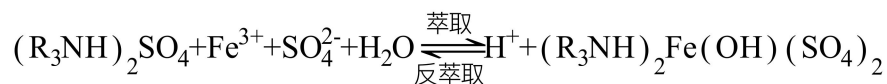


① 含铁滤渣的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

② 浸出初期 Fe 浸出率先上升后下降的原因是\_\_\_\_\_。

(2) 含铁滤渣用硫酸溶解, 经萃取、反萃取提纯后, 用于制备铁酸铋。

① 用含有机胺( $\text{R}_3\text{N}$ )的有机溶剂作为萃取剂提纯一定浓度的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液, 原理为:

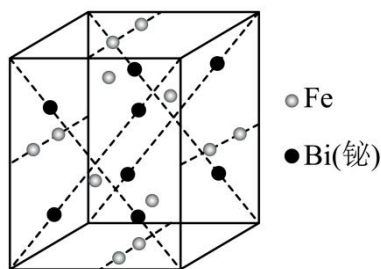


已知:  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2(\text{R}_3\text{NH}\cdot\text{HSO}_4)$

其他条件不变, 水层初始 pH 在 0.2~0.8 范围内, 随水层 pH 增大, 有机层中 Fe 元素含量迅速增多的原因是\_\_\_\_\_。

② 反萃取后,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  经转化可得到铁酸铋。铁酸铋晶胞如图所示(图中有 4 个 Fe 原子位于晶胞体对角线上,

O 原子未画出), 其中原子数目比  $N(\text{Fe}):N(\text{Bi}) =$ \_\_\_\_\_。

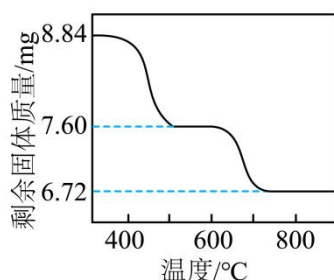


(3) 净化后的  $\text{NdCl}_3$  溶液通过沉钕、焙烧得到  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 。

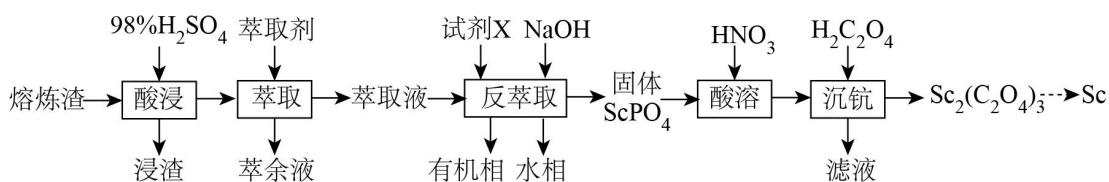
① 向  $\text{NdCl}_3$  溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液,  $\text{Nd}^{3+}$  可转化为  $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$  沉淀。该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

②将  $8.84\text{mg Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$  (摩尔质量为  $221\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 在氮气氛围中焙烧, 剩余固体质量随温度变化曲线如图所示。  $550\sim 600^\circ\text{C}$  时, 所得固体产物可表示为  $\text{Nd}_a\text{O}_b(\text{CO}_3)_c$ , 通过以上实验数据确定该产物中

$n(\text{Nd}^{3+}):n(\text{CO}_3^{2-})$  的比值\_\_\_\_\_ (写出计算过程)。



2. (2025 日照一模, 19) 以赤泥熔炼渣(主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ , 少量  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) 为原料分离稀土元素钪(Sc) 的一种工艺流程如下:

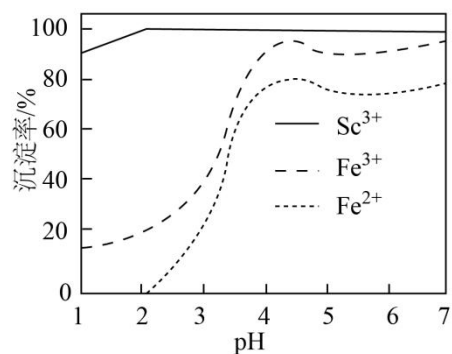


已知: ①萃取剂为磷酸三丁酯、磷酸二丁酯和磺化煤油; ② $\text{Sc}^{3+}$  的氧化性很弱。

回答下列问题:

(1)“浸渣”的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(2)“反萃取”的目的是分离 Sc 和 Fe 元素。向“萃取液”中加入 NaOH, ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ ) 的沉淀率随 pH 的变化如图。试剂 X 为\_\_\_\_\_ (填  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  或  $\text{NaClO}$ ), 应调节 pH 最佳为\_\_\_\_\_。



(3)已知  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  难溶于水, 难溶于酸:  $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=a$ ,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=b$ ,  $K_{sp}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]=c$ , “沉钪”时, 发生反应:  $2\text{Sc}^{3+}+3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\downarrow+6\text{H}^+$ , 此反应的平衡常数  $K$ =\_\_\_\_\_。(用含 a、b、c 代数式表示)

(4) $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  经系列操作可得  $\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加热脱水时生成  $\text{ScOCl}$  的化学方程式为\_\_\_\_\_。

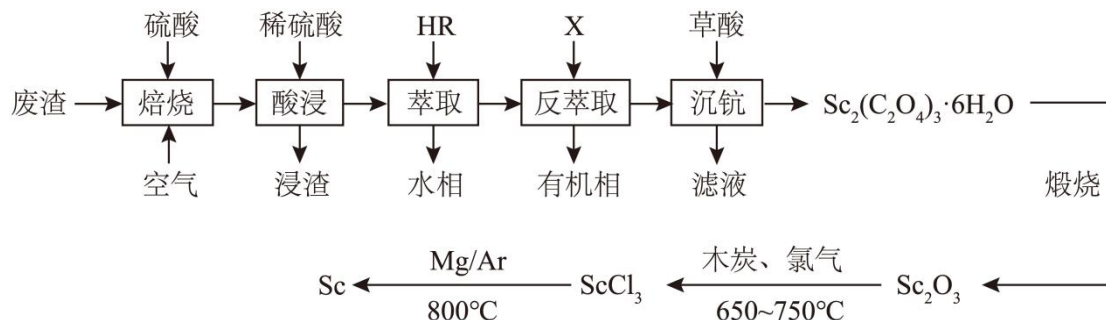
(5)在一定条件下, 一种物质在两种互不相溶的溶剂 A、B 中的浓度之比是一个常数(分配系数  $K_d$ )  $K_d = \frac{c(\text{A})}{c(\text{B})}$ ;

萃取率 =  $\frac{n_{\text{有机物}}(\text{X})}{n_{\text{总}}(\text{X})} \times 100\%$ 。萃取 Sc 的过程中, 若 Sc 元素的分配系数  $K_d = \frac{c(\text{有机相})}{c(\text{水相})} = 7.5$ , 取 100mL 含钪的溶

液, 一次性加入 60mL 萃取剂, 则 Sc 的萃取率为\_\_\_\_\_%(保留到小数点后一位, 下同); 若将 60mL 萃取

剂分成 3 次萃取，每次用 20mL，则最后一次水层中钪的残留率为\_\_\_\_\_%。

3. (2026·河北沧州·一模) 钪(Sc)是战略级稀有材料，广泛用于航空航天、电子通信、新能源、光学、催化等高端领域。以某工业废渣(主要含  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  等)为原料制备金属钪的工艺流程如下:



已知: ①  $\text{Sc}^{3+}$  为弱碱阳离子, 萃取  $\text{Sc}^{3+}$  原理:  $\text{Sc}^{3+} + 3\text{HR} \rightleftharpoons \text{ScR}_3 + 3\text{H}^+$  (HR 为萃取剂)。

② 25°C 时,  $K_{sp}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = 1.0 \times 10^{-23}$ ;  $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-1.27}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-4.27}$ 。

(1) 基态钪原子的价层电子排布式为\_\_\_\_\_。

(2) 写出焙烧时  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  发生反应的化学方程式:\_\_\_\_\_。

(3) 焙烧后采用稀硫酸酸浸, 而不是直接加水溶解的原因是\_\_\_\_\_。酸浸后浸渣的主要成分是\_\_\_\_\_ (填化学式)。

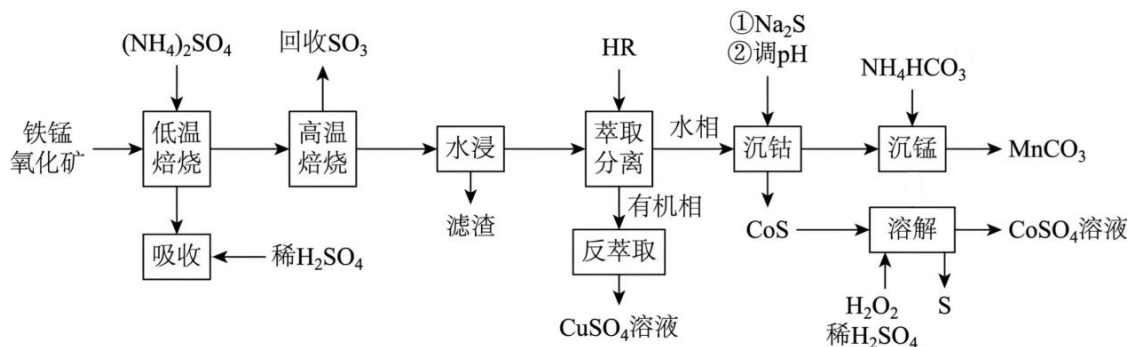
(4) 萃取前需将溶液的 pH 调至 2.0~3.0 的原因是\_\_\_\_\_。萃取-反萃取的核心作用是\_\_\_\_\_。

(5) 沉钪后, 常温下, 测得滤液的 pH=2, 滤液中残留的  $c(\text{Sc}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则滤液中  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) =$  \_\_\_\_\_  $\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该滤液可返回前述工序循环使用, 提高原料利用率。

(6) Mg 还原  $\text{ScCl}_3$  工序中, 氩气的作用是\_\_\_\_\_。

### 考点二、反萃取剂

4. (2025 山东, 17) 采用两段焙烧—水浸法从铁锰氧化矿(主要含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  及 Co、Cu、Ca、Si 等元素的氧化物)分离提取 Cu、Co、Mn 等元素, 工艺流程如下:



已知: 该工艺条件下,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  低温分解生成  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 高温则完全分解为气体;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  在 650°C 完全分解, 其他金属硫酸盐分解温度均高于 700°C。

回答下列问题:

(1) “低温焙烧”时金属氧化物均转化为硫酸盐。 $\text{MnO}_2$ 与 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 反应转化为 $\text{MnSO}_4$ 时有 $\text{N}_2$ 生成, 该反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。“高温焙烧”温度为 $650^\circ\text{C}$ , “水浸”所得滤渣主要成分除 $\text{SiO}_2$ 外还含有\_\_\_\_\_(填化学式)。

(2) 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 投料量不变的情况下, 与两段焙烧工艺相比, 直接“高温焙烧”, “水浸时金属元素的浸出率\_\_\_\_\_ (填“增大”“减小”或“不变”)。

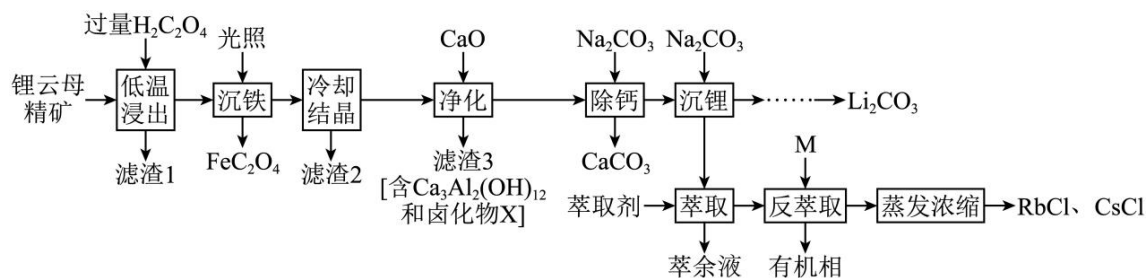
(3) HR萃取 $\text{Cu}^{2+}$ 反应为:  $2\text{HR}(\text{有机相}) + \text{Cu}^{2+}(\text{水相}) \rightleftharpoons \text{CuR}_2(\text{有机相}) + 2\text{H}^+(\text{水相})$ 。“反萃取”时加入的试剂为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(4) “沉钴”中,  $\text{pH} = 4$ 时 $\text{Co}^{2+}$ 恰好沉淀完全 $[c(\text{Co}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ , 则此时溶液中 $c(\text{H}_2\text{S}) = \text{_____ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知:  $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-13}$ ,  $K_{sp}(\text{CoS}) = 4 \times 10^{-21}$ 。  
CoS“溶解”时发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(5) “沉锰”所得滤液并入“吸收”液中, 经处理后所得产品导入\_\_\_\_\_ (填操作单元名称)循环利用。

5. (2026·山东潍坊·二模) 锂云母 [主要成分为 $\text{K}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$ , 含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 等]

是提取电池级碳酸锂的重要原料。一种草酸循环浸出提锂及铷、铯的工艺流程如下:



已知: 低温浸出液中铁主要以 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 形式存在;  $\text{K}^+$ 主要集中在萃余液中。

回答下列问题:

(1) 滤渣1的主要成分为某氧化物, 其化学式为\_\_\_\_\_。

(2) 光照条件下“沉铁”时有气体产生, 同时生成 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 沉铁反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

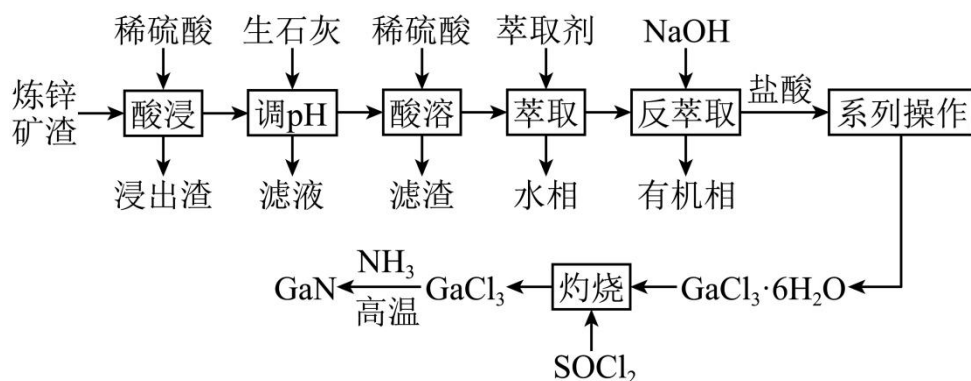
(3) 滤渣3中卤化物X为\_\_\_\_\_ (填化学式); 流程中可循环利用的物质有\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(4) “萃取”时反应为 $\text{N}^+ + n[(\text{ROH})_2] + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + (\text{RON}) \cdot (\text{ROH})_{2n-1}$  (N代表Rb、Cs), “反萃取”时加入的试剂M为\_\_\_\_\_ (填名称)。

(5) “除钙”中, 当 $\text{Ca}^{2+}$ 恰好完全沉淀时 $[c(\text{Ca}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ , 要保证锂离子不产生沉淀, 锂离子的浓度应小于\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 此时溶液 $\text{pH} = 12$ , 则溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = \text{_____ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 [已知:

$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.0 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.6 \times 10^{-11}$ ,  $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ ,  $K_{sp}(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 8.4 \times 10^{-4}$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$  ]。

6. (2026·湖北十堰·一模) GaN 基激光器可发射蓝光或紫外光, 常用于蓝光光盘(如 BD)、激光打印等。以炼锌矿渣[主要成分是  $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$  和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 含少量  $\text{SiO}_2$  等]为原料制备 GaN 工艺流程如下:



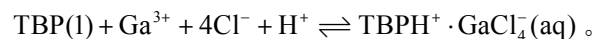
相关信息如下:

①Ga 与 Al 同主族, 化学性质相似:

②当离子浓度  $\leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时认为该离子已不存在。部分氢氧化物的溶度积如表所示:

氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Ga}(\text{OH})_3$
$K_{\text{sp}}$	$10^{-38.6}$	$10^{-16.6}$	$10^{-35.0}$

③萃取剂: 浓盐酸酸化的磷酸三丁酯(TBP)从溶液中萃取  $\text{Ga}^{3+}$  的可逆反应为



回答下列问题:

(1)实验室可量取\_\_\_\_\_mL(结果保留一位小数)98%的浓硫酸( $\rho = 1.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )配制 500 mL  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  稀硫酸。

(2)“浸出渣”的主要成分是\_\_\_\_\_ (填化学式)。

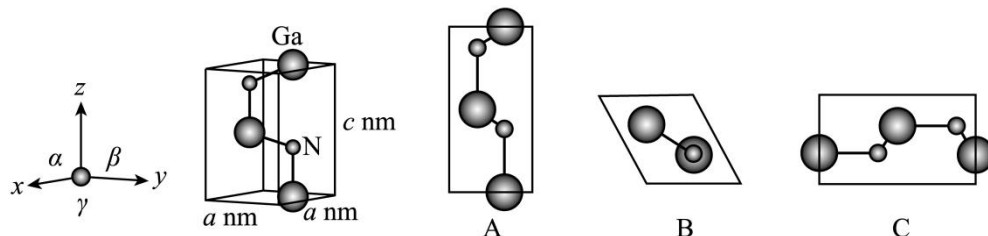
(3)“酸浸”中  $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$  反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(4)“酸浸”所得浸出液中  $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 为使  $\text{Ga}^{3+}$  完全沉出, 且后工序无  $\text{Zn}^{2+}$ , “调 pH”时应控制范围为\_\_\_\_\_ (假设调 pH 时溶液体积不变)。若“反萃取”中, NaOH 过量, 则镓的存在形式是\_\_\_\_\_ (填阴离子符号)。

(5)“灼烧”制备无水  $\text{GaCl}_3$  的化学方程式为\_\_\_\_\_。

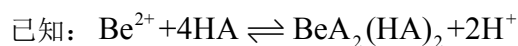
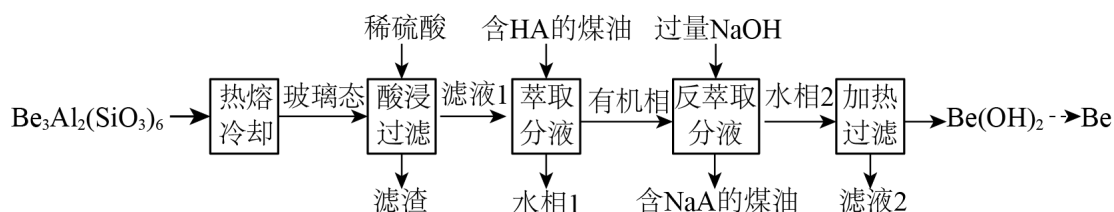
(6)GaN 的晶胞结构和晶胞参数如图所示。  $a = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ 。GaN 晶体密度为\_\_\_\_\_  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (用含 a、c

及  $N_A$  的代数式表示)。如果沿 z 轴投影, 其图像是\_\_\_\_\_ (填字母)。



### 考点三、反萃取方程式

7. (2024 湖北, 16) 铍用于宇航器件的构筑。一种从其铝硅酸盐  $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$  中提取铍的路径为:

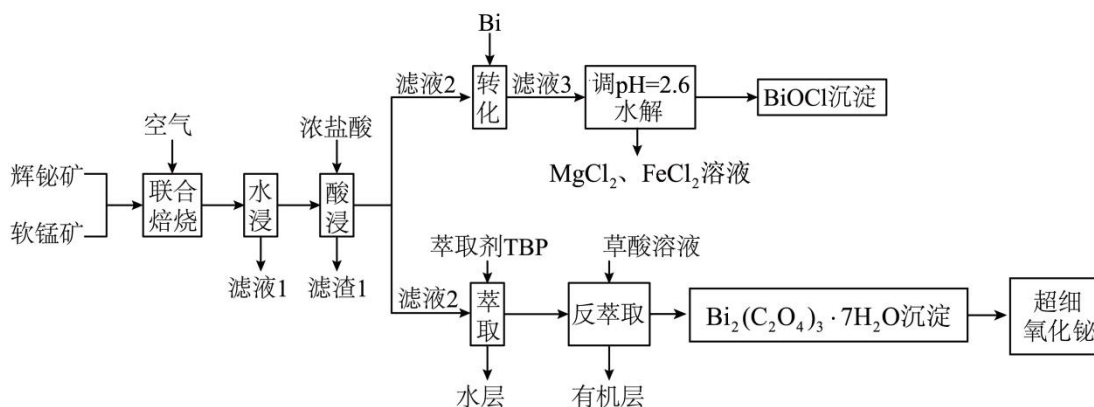


回答下列问题:

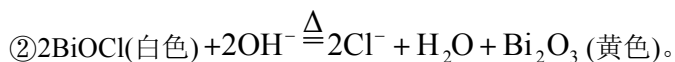
- (1) 基态  $\text{Be}^{2+}$  的轨道表示式为\_\_\_\_\_。
- (2) 为了从“热熔、冷却”步骤得到玻璃态, 冷却过程的特点是\_\_\_\_\_。
- (3) “萃取分液”的目的是分离  $\text{Be}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ , 向过量烧碱溶液中逐滴加入少量“水相 1”的溶液, 观察到的现象是\_\_\_\_\_。
- (4) 写出反萃取生成  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  的化学方程式\_\_\_\_\_。“滤液 2”可以进入\_\_\_\_\_步骤再利用。
- (5) 电解熔融氯化铍制备金属铍时, 加入氯化钠的主要作用是\_\_\_\_\_。
- (6)  $\text{Be}(\text{OH})_2$  与醋酸反应得到某含 4 个 Be 的配合物, 4 个 Be 位于以 1 个 O 原子为中心的四面体的 4 个顶点, 且每个 Be 的配位环境相同, Be 与 Be 间通过  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  相连, 其化学式为\_\_\_\_\_。

8. (2025 德州三模, 17) 以辉铋矿(主要成分为  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 含有  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  杂质)和软锰矿(主要成分为  $\text{MnO}_2$ )

为原料联合制取氯化铋( $\text{BiOCl}$ )、超细氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )和二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )的工艺流程如下:



已知：①  $\text{Bi}^{3+}$  易与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ， $\text{BiCl}_6^{3-}$  可以发生水解生成  $\text{BiOCl}$ 。



(1) “联合焙烧”时， $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{MnO}_2$  在空气中反应生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnSO}_4$ 。则反应过程中氧化剂是\_\_\_\_\_。

(2) “酸浸”时发生的主要反应的离子方程式为\_\_\_\_\_；若要提高“酸浸”的金属浸出率，可采取的措施为\_\_\_\_\_ (写一条即可)。

(3) 若进行“转化”操作不加入金属 Bi 导致的结果是\_\_\_\_\_。

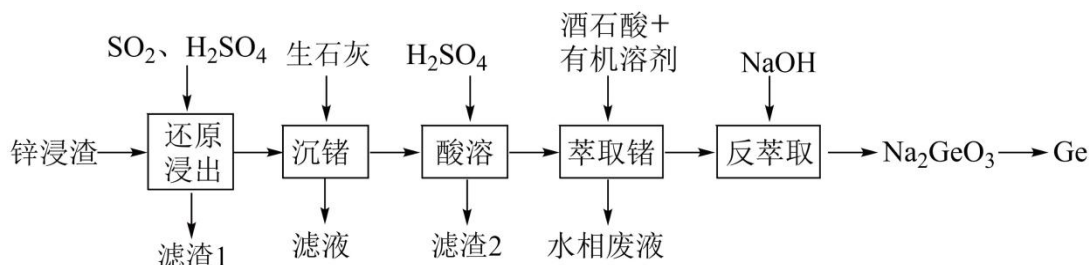
(4) “萃取”时的原理可表示为： $\text{BiCl}_6^{3-}(\text{水层}) + n \text{TBP}(\text{有机层}) \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 \cdot n\text{TBP}(\text{有机层}) + 3\text{Cl}^-(\text{水层})$ ，则“反萃取”时发生的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(5) 向 a g 含少量  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  杂质的  $\text{BiOCl}$  粗品中边搅拌边分批加入足量稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，充分反应后静置，过滤，洗涤沉淀；将沉淀浸入过量  $\text{NaOH}$  溶液，加热并充分搅拌至固体颜色不再变化后过滤、洗涤、干燥、称量得 b g 产物。

① 检验沉淀洗涤干净的操作\_\_\_\_\_，

②  $\text{BiOCl}$  粗品中  $\text{BiOCl}$  的纯度为\_\_\_\_\_。

9. (2026·河北承德·一模) 锗是一种优良的半导体材料，在红外光材料、精密仪器等领域有着广泛的应用。某锌浸渣中含有  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  等，利用该锌浸渣提取 Ge 的工艺流程如图所示。



已知：① 部分含锗微粒的主要存在形式与 pH 的关系如下表所示。

pH	pH < 2	pH = 2.5~5	5 < pH ≤ 12	pH > 12
Ge 主要存在形式	$\text{Ge}^{4+}$	$[\text{Ge}(\text{OH})_3]^+$	$\text{GeO}_2$	$\text{GeO}_3^{2-}$

② 常温下，该工艺条件中，溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀 ( $c \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时的 pH 如下表所示。

	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$
开始沉淀时的 pH	7.5	2.3	6.2
完全沉淀时的 pH	9.0	3.2	8.2

③  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 均可与酒石酸( $\text{HO}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{COOH}$ ，分子式为  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )形成配离子。

回答下列问题：

(1) 为 Ge 元素的不同微粒，处于激发态的微粒是\_\_\_\_\_ (填标号)。



(2) “还原浸出”的主要目的是\_\_\_\_\_。

(3)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  在“还原浸出”步骤中发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(4) “沉锆”时，需控制 pH 在 5~6.2 之间，原因是\_\_\_\_\_；当 pH=6 时， $\text{Zn}^{2+}$  未产生沉淀，则浸出液中  $c(\text{Zn}^{2+})$  不超过\_\_\_\_\_  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(5) “滤渣 2”的主要成分为\_\_\_\_\_ (填化学式)。

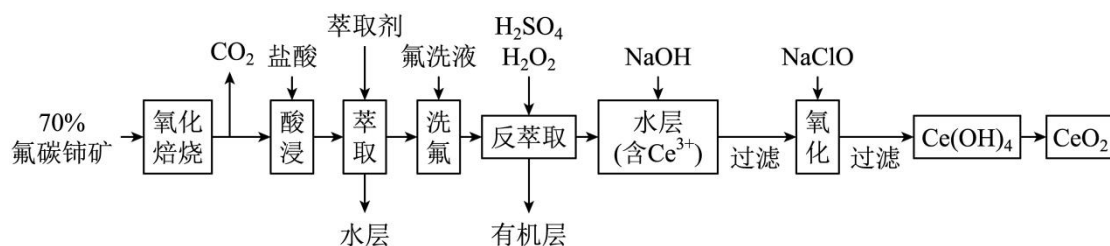
(6) “酸溶”后，溶液的 pH 为 1.8，向溶液中加入酒石酸萃取剂，酒石酸与含锆微粒形成酒石酸络阴离子  $[\text{Ge}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{2-}$ 。

① 若 pH 升高，锆的萃取率下降，原因是\_\_\_\_\_。

② “反萃取”中主要反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

#### 考点四、有关计算

10. (2026·山东枣庄·一模) 稀土是保障国家高端制造自主可控、支撑国防安全的战略核心材料。以氟碳铈矿(主要含  $\text{CeFCO}_3$ )为原料制备稀土化合物  $\text{CeO}_2$  的一种工艺流程如图所示：



已知：①  $\text{Ce}^{4+}$  能与  $\text{F}^-$  结合成  $[\text{CeF}_x]^{(4-x)+}$ ，也能与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合成  $[\text{CeSO}_4]^{2+}$

② 在硫酸体系中  $\text{Ce}^{4+}$  能被萃取剂  $[(\text{HA})_2]$  萃取，而  $\text{Ce}^{3+}$  不能，萃取反应为  $\text{Ce}^{4+} + n(\text{HA})_2 \rightleftharpoons \text{Ce}\cdot(\text{H}_{2n-4}\text{A}_{2n}) + 4\text{H}^+$ ；

$$\text{萃取率} = \frac{n_{\text{有机层}}(\text{X})}{n_{\text{总}}(\text{X})} \times 100\%$$

③ 一定条件下， $\text{Ce}(\text{IV})$  分别在有机层与水层中存在形式的物质的量浓度之比是一个常数(分配系数  $K_d$ )，

$$K_d = \frac{c_{\text{有机层}}(\text{Ce})}{c_{\text{水层}}(\text{Ce})}$$

回答下列问题：

(1)“酸浸”中提高浸出率的措施有\_\_\_\_\_ (填一种即可)。

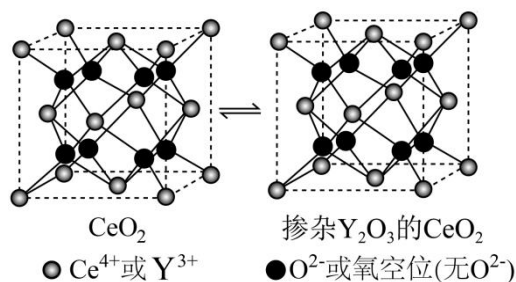
(2)萃取 Ce(IV) 用到的玻璃仪器有\_\_\_\_\_；取 50 mL 含 Ce(IV) 的溶液，一次性加入 20 mL 萃取剂，若 Ce 元素的分配系数  $K_d = 8.5$ ，则 Ce(IV) 的萃取率为\_\_\_\_\_。

(3)“反萃取”中加入  $H_2SO_4$  的目的是\_\_\_\_\_； $H_2O_2$  的作用是\_\_\_\_\_ (填“催化剂”“氧化剂”或“还原剂”)。

(4)“氧化”中发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

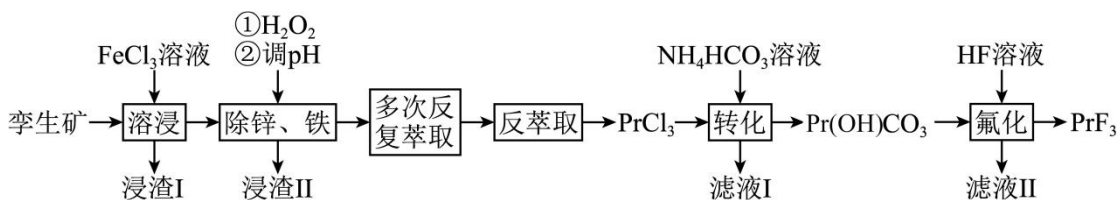
(5)产品  $CeO_2$  常用作玻璃工业添加剂，在其立方晶胞中掺杂  $Y_2O_3$ ， $Y^{3+}$  占据原来  $Ce^{4+}$  的位置，可以得到更稳定的

结构，如图所示 ( $O^{2-}$  的空缺率 =  $\frac{\text{氧空位数}}{\text{氧空位数} + O^{2-} \text{数}} \times 100\%$ )。



若掺杂  $Y_2O_3$  后得到  $n(CeO_2) : n(Y_2O_3) = 4 : 3$  的晶体，则此晶体中  $O^{2-}$  的空缺率为\_\_\_\_\_。

11. (2026·湖北黄石·二模) 镨(Pr)是重要的稀土元素，氟化镨( $PrF_3$ )常用作电弧碳棒添加剂。一种以孪生矿(主要含  $ZnS$ 、 $FeS$ 、 $Pr_2S_3$ 、 $SiO_2$  等)为原料制备氟化镨的工业流程如下。



已知：①该体系中，金属离子生成氢氧化物开始沉淀和沉淀完全的 pH：

金属离子	$Zn^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Pr^{3+}$
开始沉淀的 pH	5.4	2.2	7.5	8.0
沉淀完全的 pH	6.5	3.1	9.0	8.9

②  $Pr^{3+}$  较稳定，不易被过氧化氢、 $Fe^{3+}$  等常见氧化剂氧化。

③ 常温下，两相平衡体系中，被萃取物在有机层和水层中的物质的量浓度之比称为分配比(D)， $D = \frac{c(\text{有机相})}{c(\text{水相})}$ ，

萃取率  $E = \frac{n(\text{有机相})}{n(\text{总})} \times 100\%$ 。

④  $Pr^{3+}$  可与过量  $F^-$  形成可溶性氟配合物(如  $[PrF_6]^{3-}$ )。

(1)为提高“溶浸”速率，可采取的措施有\_\_\_\_\_ (答一点即可)。

(2)“溶浸”时  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  可被  $\text{FeCl}_3$  氧化，生成淡黄色的沉淀，该反应的化学方程式为\_\_\_\_\_；

(3)“除锌、铁”步骤中调节 pH 的范围为\_\_\_\_\_；

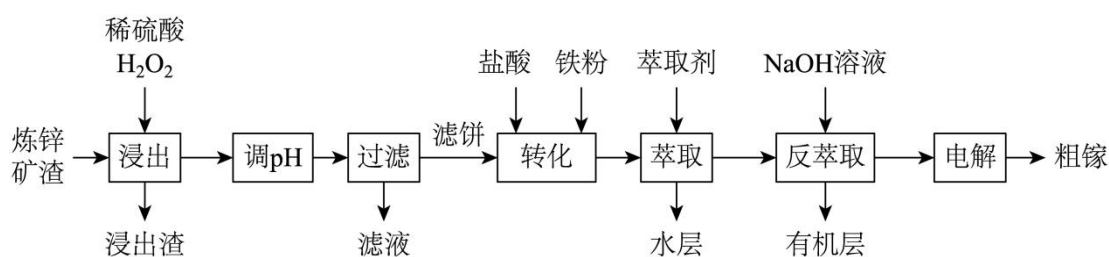
(4)用有机萃取剂 HL 萃取  $\text{Pr}^{3+}$  的原理为  $3\text{HL} + \text{Pr}^{3+} \xrightleftharpoons[\text{反萃取}]{\text{萃取}} \text{PrL}_3 + 3\text{H}^+$ ，某工厂取 1000 L 含  $\text{Pr}^{3+}$  浓度为  $c \text{ mg/L}$  的溶液，若  $D=50$ ，单次萃取率  $E \geq 95\%$ ，则单次至少要加入萃取剂\_\_\_\_\_L。

(5)反萃取步骤中，应加入的试剂是\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(6)“转化”过程的离子方程式为：\_\_\_\_\_。

(7)“氟化”步骤中加入 HF 溶液时，需控制反应温度和 HF 的滴加速度，原因是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

12. (2025 烟台三模, 18) 金属镓被称为“电子工业脊梁”，是用于制造半导体的材料。利用炼锌矿渣[主要含铁酸锌  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ，铁酸镓  $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及少量铁]制备 Ga 的工艺流程如下图：



已知：①  $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$  在酸性条件下不稳定，易转化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。

②常温下，浸出液中各离子的浓度及其开始形成氢氧化物沉淀的 pH(离子浓度  $\leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，认为沉淀完全)

和金属离子在该工艺条件下的萃取率见下表：

金属离子	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ga}^{3+}$
开始沉淀的 pH	8.0	1.7	5.5	3.0
沉淀完全的 pH	9.6	3.2	8.0	4.9
萃取率%	0	99	0	97~98.5

回答下列问题：

(1)“酸浸”时温度不宜过高，原因是\_\_\_\_\_。

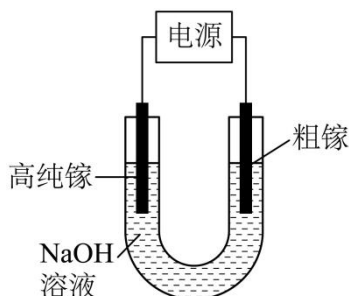
(2)浸出液“调 pH”的范围是\_\_\_\_\_；若滤液 pH 为 5.4，则滤液中残留的  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度为\_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；“转化”过程加入铁粉的目的是\_\_\_\_\_。

(3)已知：一定温度下，溶质在平衡共存的两液相中的分配系数为  $k \left[ k = \frac{c(\text{有机相中溶质})}{c(\text{水相中溶质})} \right]$ 。分别用与原溶

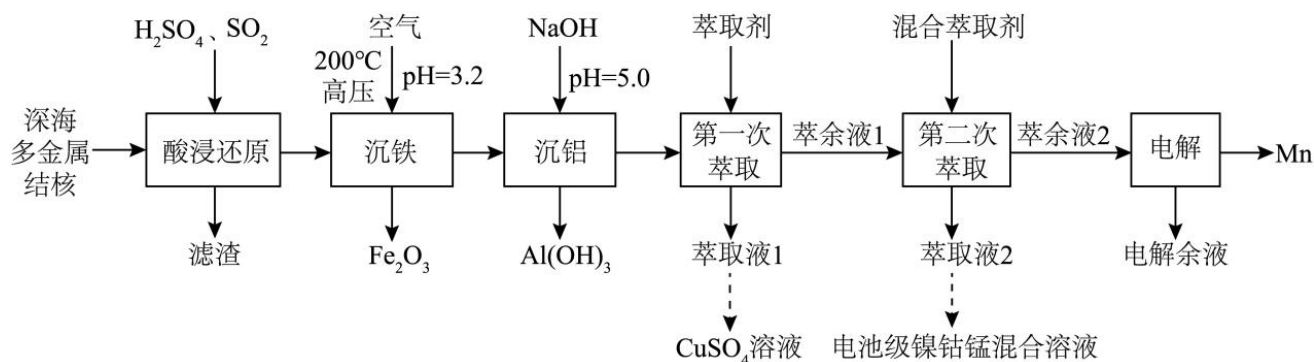
液等体积的萃取剂依次萃取两次后，水层中 Ga 元素的残留率为\_\_\_\_\_ [用含  $k$  的代数式表示，残留率

$$\frac{c(\text{最后水相中溶质})}{c(\text{初始溶液中溶质})}]。$$

(4) 电解法可以提纯粗镓，原理如图所示：①粗镓与电源\_\_\_\_\_极相连(填“正”或“负”)。②镓溶解生成的  $\text{Ga}^{3+}$  与  $\text{NaOH}$  溶液反应生成  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ，则高纯镓电极反应式为\_\_\_\_\_。



13. (2026·安徽滁州·一模) 一种从深海多金属结核[主要含  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ ，有少量的  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ ]中分离获得金属资源和电池级镍钴锰混合溶液( $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ )的工艺流程如图所示：



已知：

①金属氢氧化物胶体具有吸附性，可吸附金属阳离子。

②常温下，溶液中金属离子开始沉淀和完全沉淀( $c \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的pH如下表：

	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
开始沉淀的pH	1.9	3.3	-	6.9	7.4	8.1
完全沉淀的pH	3.2	4.6	6.7	8.9	9.4	10.1

回答下列问题：

(1)基态  $\text{Co}^{2+}$  的价层电子排布式为\_\_\_\_\_。

(2) $\text{SO}_2$  还原  $\text{MnO}_2$  的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(3)“沉铁”时：

①  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的离子方程式为\_\_\_\_\_。

②加热至  $200^\circ\text{C}$  的主要原因是\_\_\_\_\_。

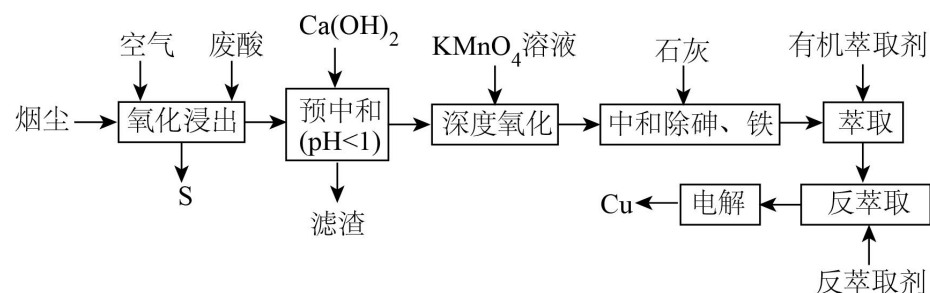
(4)“沉铝”时，未产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，该溶液中 $c(\text{Cu}^{2+})$ 不超过\_\_\_\_\_  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(5)“第一次萃取”中使用的萃取剂可用HR来表示：

①HR萃取 $\text{Cu}^{2+}$ 的反应为 $2\text{HR}(\text{有机相})+\text{Cu}^{2+}(\text{水相})\rightleftharpoons\text{CuR}_2(\text{有机相})+2\text{H}^+(\text{水相})$ 。向“萃取液1”中加入的试剂为\_\_\_\_\_ (填化学式)可得 $\text{CuSO}_4$ 溶液。

②被萃取物在有机层和水层中的物质的量浓度之比称为分配比(D)，本题实验条件下 $D(\text{Cu}^{2+})=16$ 。向20mL含 $0.09\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$ 的溶液中加入5mL萃取剂，充分振荡、静置后，水层中 $c(\text{Cu}^{2+})=_____ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

14. (2025 滨州二模, 18) 工业上利用废酸(主要含 $\text{H}_2\text{SO}_4$ )浸出冶炼铜产生的烟尘(含 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 等), 实现了砷的去除(以 $\text{FeAsO}_4$ 形式)及铜的回收, 达到了以废治废的目的。工艺流程如下:



回答下列问题:

- (1) 氧化浸出时，鼓入空气的主要目的是\_\_\_\_\_， $\text{CuS}$ 参与反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。
- (2) 滤渣的主要成分是\_\_\_\_\_ (填化学式)。
- (3) 深度氧化中 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 全部被氧化为 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ，该转化的化学反应方程式为\_\_\_\_\_。
- (4) 在某条件下，中和除砷、铁时，不同的中和终点pH条件下，溶液中的砷、铁质量浓度( $\rho$ )及铜、砷、铁の入渣率如下表所示。

中和终点 pH	$\rho / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		入渣率/%		
	As	Fe	Cu	As	Fe
1.6	4.28	5.37	1.83	51.59	46.12
2.0	0.33	0.26	2.66	94.63	97.05
2.4	0.25	0.15	3.23	95.78	97.35
3.5	0.20	0.16	8.35	97.02	97.84

4.0	0.19	0.14	33.25	97.93	98.25
-----	------	------	-------	-------	-------

结合以上数据判断, 中和除砷、铁最佳 pH 范围为\_\_\_\_\_ (填标号), 请分析原因\_\_\_\_\_。

- A. 1.6—1.8      B. 2.0—2.2      C. 3.3—3.5      D. 3.8—4.0

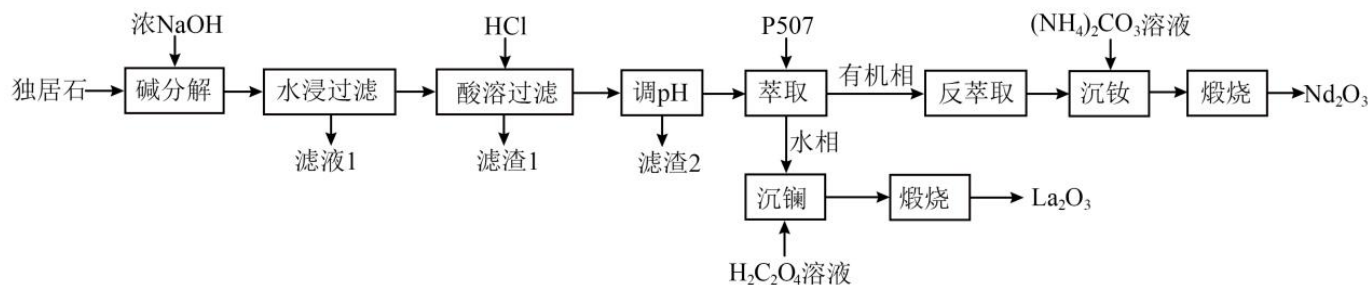
(5) 有机萃取剂用 HR 表示, 发生萃取的反应可表示为  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$ 。若中和除砷、铁后溶液 pH = 2.0,  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 多次萃取后水相中  $c(\text{H}^+)$  为  $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则铜的萃取率为\_\_\_\_\_ % (保留两位小数, 忽略溶液体积变化)。

(6) 反萃取中, 下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

- A. 反萃取剂可选择浓硫酸以提高反萃取率  
B. 分液漏斗使用前有两处需检查是否漏液  
C. 经几次振荡并放气后, 手持分液漏斗静置分层  
D. 反萃取后,  $\text{Cu}^{2+}$  被转移至水相

## 第二部分 练习题

1. (2026·黑龙江齐齐哈尔·二模) 镧(La)和钕(Nd)都是重要的稀土元素。镧可用于制备储氢材料——镧镍合金, 该合金在常温常压下就可吸放氢气。钕是轻稀土里价值最高、用量最大的战略金属, 主打磁性、着色、合金三大方向。一种由独居石制备  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的流程如图所示:

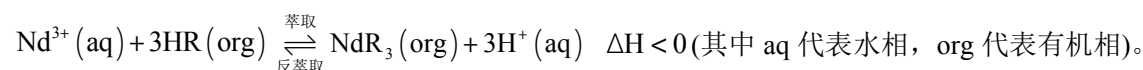


已知:

I. 独居石的主要成分为  $\text{RePO}_4$  ( $\text{Re}=\text{Nd}, \text{La}$ ), 还含有 Si、Al、Fe 的化合物等杂质。Nd、La 最常见的价态为+3。

II. 室温下,  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ ,  $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-33}$ , 离子浓度小于或等于  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 认为该离子沉淀完全。

III. 萃取原理: 水相中的  $\text{Nd}^{3+}$  与有机萃取剂 P507(HR) 发生螯合萃取, 反应为



回答下列问题:

(1) “碱分解”的目的是将难溶于酸的  $\text{RePO}_4$  转化为可溶于酸的  $\text{Re}(\text{OH})_3$ , “碱分解”时  $\text{LaPO}_4$  发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2)“水浸过滤”后的滤渣为  $\text{Re}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{SiO}_2$ ，滤渣 1 的成分为\_\_\_\_\_。

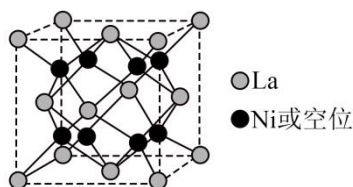
(3)“调 pH”环节控制 pH 的最小值为\_\_\_\_\_ (保留两位有效数字)。

(4)“反萃取”为了从有机相中重新获得高浓度的  $\text{Nd}^{3+}$  溶液，通常采用溶液进行洗脱，若要提高反萃取率，应采取的措施是\_\_\_\_\_ (填字母)。

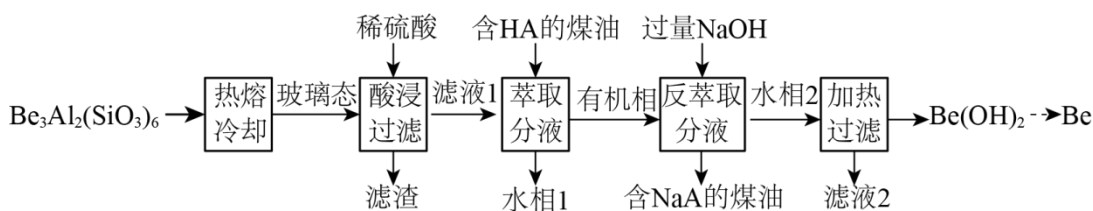
- A. 加入强酸，增大水相中  $c(\text{H}^+)$       B. 加入弱碱，中和水相中的  $\text{H}^+$   
 C. 升高温度      D. 无限延长反萃取搅拌时间

(5)“沉铽”时加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液将  $\text{Nd}^{3+}$  转化为  $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$  沉淀，该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(6)  $\text{LaNi}_x$  合金的一种晶胞结构属于面心立方晶系(如图所示)。该结构中 Ni 处于 La 组成的四面体空隙中，当  $x=1.5$  时，四面体空隙的填充率为\_\_\_\_\_，该晶胞中由 La 组成的八面体空隙平均有\_\_\_\_\_个。



2. (2026·浙江·二模) 一种从含铍的铝硅酸盐  $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$  中提取铍的路径为:



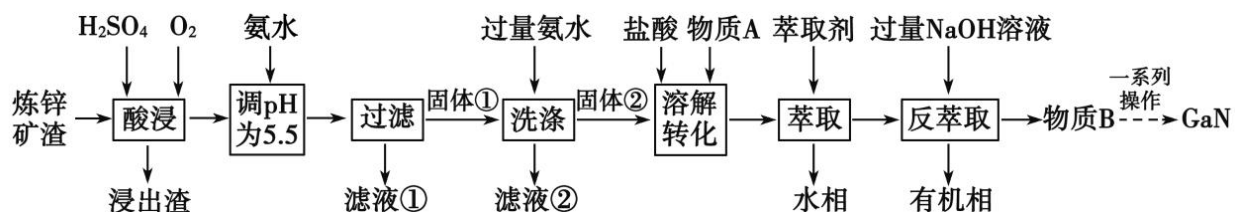
已知: ①  $\text{Be}^{2+} + 4\text{HA} \rightleftharpoons \text{BeA}_2(\text{HA})_2 + 2\text{H}^+$

②  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 4\text{NaA} + 2\text{H}_2\text{O}$

下列说法不正确的是

- A. “萃取”时，加入含 HA 的煤油有利于平衡正向进行  
 B. “滤液 2”可以进入反萃取分液步骤再利用  
 C. “萃取分液”的目的是分离 Be 和 Si 元素  
 D. “反萃取”后，Be 元素主要以  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$  形式存在

3. (2024 枣庄一模, 17) GaN 作为第三代半导体材料广泛应用于大功率充电器和 5G 通讯技术，某工厂利用炼锌矿渣 [主要成分  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ] 制备并提取 GaN，工艺流程如下:



已知：i. 镓和铝位于同一主族，性质相似

ii.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  可溶于过量氨水生成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

iii. 常温下，酸浸后浸出液中可能存在的各离子浓度、形成氢氧化物沉淀的 pH 和金属离子在该工艺条件下的萃取率见下表：

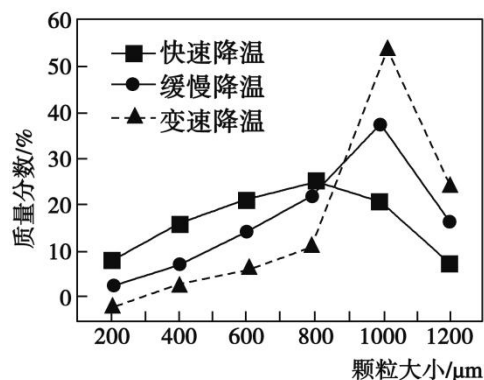
金属离子	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$
浓度 / ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	—	$4.0 \times 10^{-2}$	0.78	$3.0 \times 10^{-3}$	0.22
开始沉淀 pH	8.0	1.7	5.6	3.0	4.5
完全沉淀 pH	9.6	3.2	8.0	4.9	a (a>5.5)
萃取率/%	0	99	0	97~98.5	93

(萃取率指进入有机层中金属离子的百分数； $\text{NH}_4^+$  难被萃取；离子浓度  $c \leq 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时即认为沉淀完全)

回答下列问题：

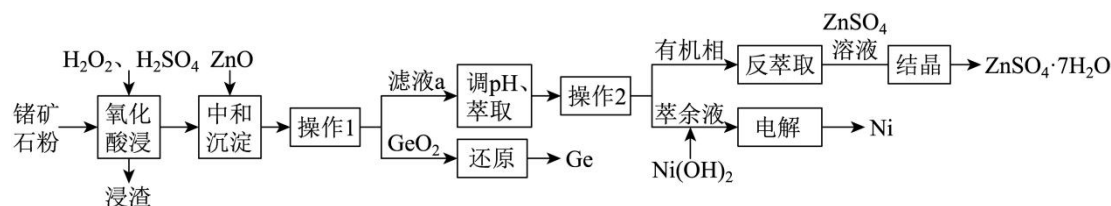
(1) “酸浸”过程中  $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$  发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2) 滤液①中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为：\_\_\_\_\_；从工业经济性考虑，电解滤液①得到的产物，可用于回收金属，还可用于\_\_\_\_\_；滤液①中的主要溶质之一可采用加热浓缩、降温结晶的方法提取，不同降温方法对析出固体的颗粒大小影响如图所示，若工业生产对产品粒径均一度有要求，则应选用\_\_\_\_\_（填“快速”“缓慢”或“变速”）降温的方法，原因是\_\_\_\_\_。



(3) 物质 A 的化学式为\_\_\_\_\_。反萃取过程中物质 B 会溶于水相分离，生成物质 B 的离子方程式为\_\_\_\_\_；若通过电解物质 B 的溶液可以得到单质 Ga，则阴极电极反应式为\_\_\_\_\_。

4. (2025 菏泽二模, 17) 以锗矿石( $\text{NiS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{GeS}_2$ , 含  $\text{SiO}_2$  等杂质)为主要原料制备  $\text{Ge}$ 、 $\text{Ni}$  和  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的工艺流程如下:



已知: ①锗在硫酸中的存在形式:  $\text{pH} < 2$  时主要为  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $2 < \text{pH} < 7$  时主要为  $\text{GeO}_2$  沉淀;

②  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  (以  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  计) 开始沉淀的  $\text{pH}$  分别为 6.2 和 6.9, 完全沉淀时的  $\text{pH}$  分别为 8.2 和 8.9.

回答下列问题:

(1) “氧化酸浸”时, 控制溶液  $\text{pH} \approx 1.5$ , 浸渣的主要成分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{S}$ , 则  $\text{GeS}_2$  反应的离子方程式为

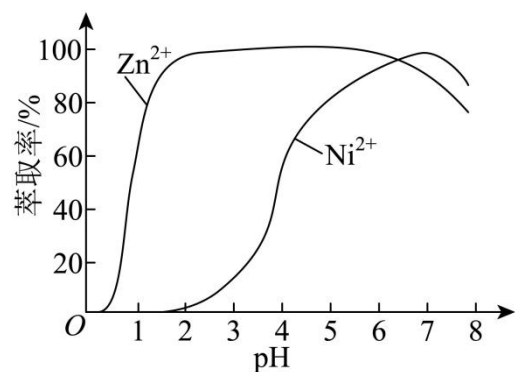
\_\_\_\_\_。

(2) “操作 2”的名称为\_\_\_\_\_。有人依据已知②认为可以直接调  $\text{pH}$  分离  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ , 以省去有机物使用时可能造成的污染, 分析该方法是否正确\_\_\_\_\_。

(3) “调  $\text{pH}$ 、萃取”时, 萃取原理为  $\text{M}^{2+}(\text{水相}) + 2\text{HR}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{MR}_2(\text{有机相}) + 2\text{H}^+(\text{水相})$ 。在硫酸盐溶液中, 该萃取剂对某些金属离子的萃取率[萃取率 =  $\frac{n_{\text{有机相}}(\text{MR}_2)}{n_{\text{总}}(\text{M})} \times 100\%$ ]与  $\text{pH}$  的变化关系如图所示。在

一定范围内, 萃取率升高的原因是\_\_\_\_\_。已知在  $\text{pH} = 1.8$  时, 达到萃取平衡时,  $\frac{c_{\text{有机相}}(\text{ZnR}_2)}{c_{\text{水相}}(\text{Zn}^{2+})} = 48$ 。

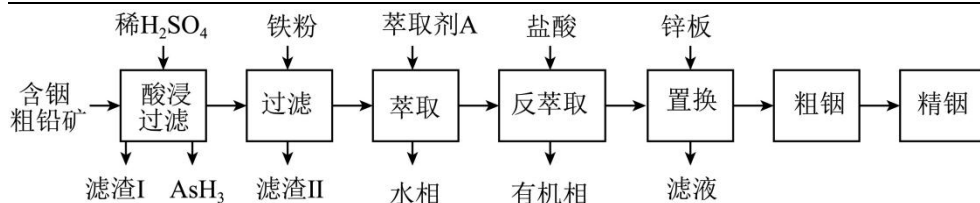
若在滤液中加入等体积萃取剂进行充分萃取, 则  $\text{Zn}^{2+}$  的萃取率为\_\_\_\_\_%(保留两位有效数字)。



(4) “电解”制备  $\text{Ni}$  时, 电解池的阴极电极材料为\_\_\_\_\_ (填化学式)。电解后的溶液可在工艺中循环使用, 利用该电解液的操作单元为\_\_\_\_\_ (填标号)。

A. 氧化酸浸    B. 中和沉淀    C. 调节  $\text{pH}$ 、萃取    D. 反萃取

5. (2026·河南许昌模拟) 铟( $\text{In}$ )是一种稀有金属, 广泛应用于航空航天、太阳能电池等高科技领域。现用含铟的粗铅矿(主要含有  $\text{PbO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{As}$  等)提取金属铟的工艺如下:



已知：①萃取剂 A 对三价金属离子有较好的选择性；

②萃取时发生反应： $\text{In}^{3+} + 3\text{HR}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{InR}_3(\text{有机相}) + 3\text{H}^+$ 。

回答下列问题：

(1)基态 As 原子的价电子排布式为\_\_\_\_\_。

(2)加快酸浸速率的方法有\_\_\_\_\_ (至少两种)。

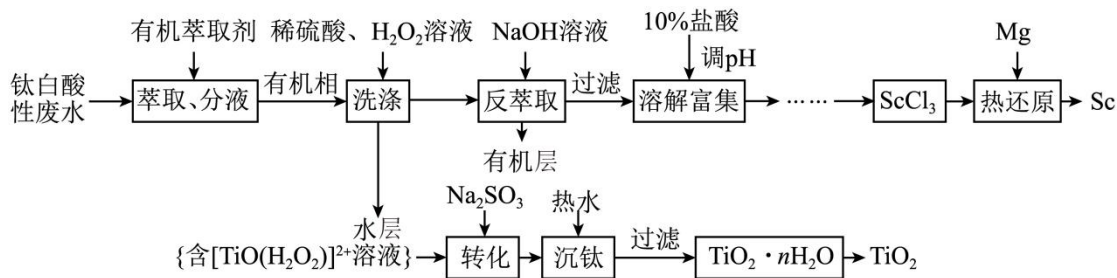
(3)若向滤渣 I 中加入 KOH 溶液，发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(4)该工艺中萃取和反萃取的目的是\_\_\_\_\_。

(5)若某条件下，萃取剂(HR)萃取  $\text{In}^{3+}$  的分配系数( $\frac{\text{有机相中InR}_3\text{的浓度}}{\text{水相中In}^{3+}\text{的浓度}}$ )为 9，则用等体积该萃取剂萃取  $\text{In}^{3+}$  的萃取率( $\frac{\text{有机相中InR}_3\text{的物质的量}}{\text{In的总物质的量}} \times 100\%$ )为\_\_\_\_\_；若将过滤所得滤液均匀分为两等份，其中一份先后用等体积的萃取剂萃取 3 次，其萃取率为  $a$ ，另一份直接用三倍体积的萃取剂萃取 1 次，其萃取率为  $b$ ，则  $a$  \_\_\_\_\_ (填“>”“<”或“=”)  $b$ 。

(6)电解精炼钢时，粗钢连接电源\_\_\_\_\_极。

6. (2026·广东·模拟预测) 2025 年 4 月 4 日，中国商务部会同海关总署发布关于对钷、钆、铽、镱、镱、铈、铈等 7 类中重稀土相关物项实施出口管制措施的公告。钪(Sc)是一种在国防、航空航天、核能等领域具有重要作用的稀土元素。以钛白酸性废水(主要含  $\text{TiO}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ )为原料制备 Sc 及  $\text{TiO}_2$  的工艺流程如图所示。



已知：① 25℃时， $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$ ， $K_{sp}[\text{Sc}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-30}$ 。

②氢氧化钪  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  是白色固体，不溶于水，其化学性质与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  相似； $\text{Sc}^{3+}$  易形成八面体形的配离子。

③常温下，两相平衡体系中，被萃取物在有机层和水层中的物质的量浓度之比称为分配比(D)，如  $D = \frac{c_{\text{有机相}}(\text{Sc})}{c_{\text{水相}}(\text{Sc})}$ ，

Sc 的萃取率 =  $\frac{n_{\text{有机相}}(\text{Sc})}{n_{\text{总}}(\text{Sc})} \times 100\%$ 。

(1)基态钛原子的价电子排布式可表示为\_\_\_\_\_。

(2)“洗涤”时，加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  的目的是\_\_\_\_\_；写出  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  转化的离子方程式\_\_\_\_\_。

(3)“反萃取”时若加入的氢氧化钠溶液过量， $\text{Sc}(\text{OH})_3$  沉淀会溶解。写出  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  与过量  $\text{NaOH}$  溶液反应的化学方程式\_\_\_\_\_。

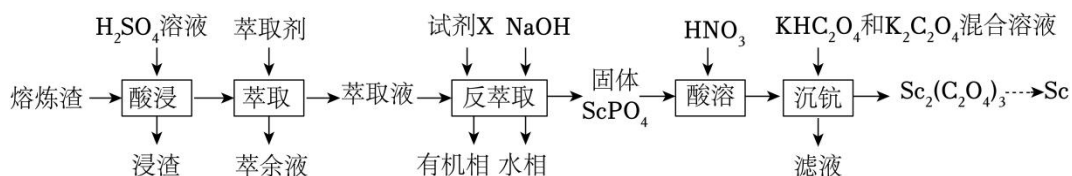
(4)用“10%盐酸调 pH”，调节至  $\text{pH} = 3$ ，过滤，滤液中  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度为\_\_\_\_\_  $\text{mol/L}$ 。

(5)某工厂取  $1000\text{L Sc}^{3+}$  总浓度为  $50\text{mg/L}$  的废酸，加入  $500\text{L}$  某萃取剂，若  $D = 10$ ，则单次萃取率为\_\_\_\_\_ (保留一位小数)。若要提高萃取率，需优化的工艺条件为\_\_\_\_\_ (写一条即可)。

(6)上述工业中的热还原剂镁，可用于制备重要的有机合成试剂一格氏试剂，其通式可表示为  $\text{RMgX}$  ( $\text{R}$  代表烃基， $\text{X}$  代表卤素)，它在乙醚 ( $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ) 的浓溶液中通过  $\text{X}$ 、 $\text{O}$  原子与  $\text{Mg}$  之间的配位键以二聚体

$[\text{RMgXO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  的形式存在，该二聚体的结构可表示为\_\_\_\_\_。

7. (2026·辽宁丹东·一模) 稀土元素钪( $\text{Sc}$ )及其化合物在电子、超导和催化剂领域有重要应用。工业上以赤泥熔炼渣(主要成分为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ ，少量  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )为原料分离  $\text{Sc}$  的一种工艺流程如下：



已知：①  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  在不同温度下的溶解度(100mL)：

70℃	75℃	80℃	85℃	90℃	95℃
0.0200g	0.0215g	0.0230g	0.0255g	0.0280g	0.0300g

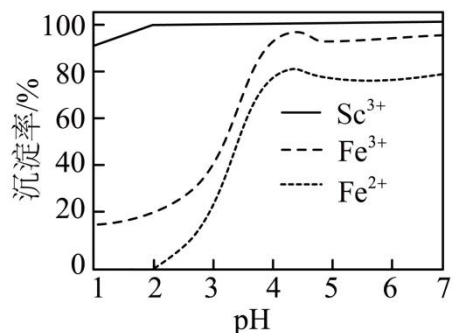
②  $100^\circ\text{C}$  以下  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  不易分解③  $\text{Sc}^{3+}$  的氧化性很弱。

回答下列问题：

(1)基态  $\text{Sc}$  原子价层电子  $d$  能级和  $s$  能级电子个数比为\_\_\_\_\_。

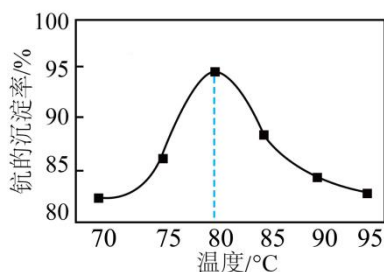
(2)“浸渣”的主要成分为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(3)“反萃取”的目的是分离  $\text{Sc}$  和  $\text{Fe}$  元素。向“萃取液”中加入  $\text{NaOH}$ ， $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$  的沉淀率随  $\text{pH}$  的变化如图，试剂  $\text{X}$  为\_\_\_\_\_ (填  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  或  $\text{NaClO}$ )，应调节  $\text{pH}$  最佳为\_\_\_\_\_。(填标号)



A. 1 B. 2 C. 4 D. 6

(4)“沉钪”时，将  $K_2CO_3$  固体加入草酸( $H_2C_2O_4$ )溶液[配料比  $n(K_2CO_3):n(H_2C_2O_4)=2:3$ ]，制得  $KHC_2O_4$  和  $K_2C_2O_4$  混合溶液，发生反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。“沉钪”时测得相同时间钪的沉淀率随温度的变化如图所示，80℃以后，随温度升高钪的沉淀率降低的原因可能是\_\_\_\_\_。(不考虑  $C_2O_4^{2-}$  的水解)

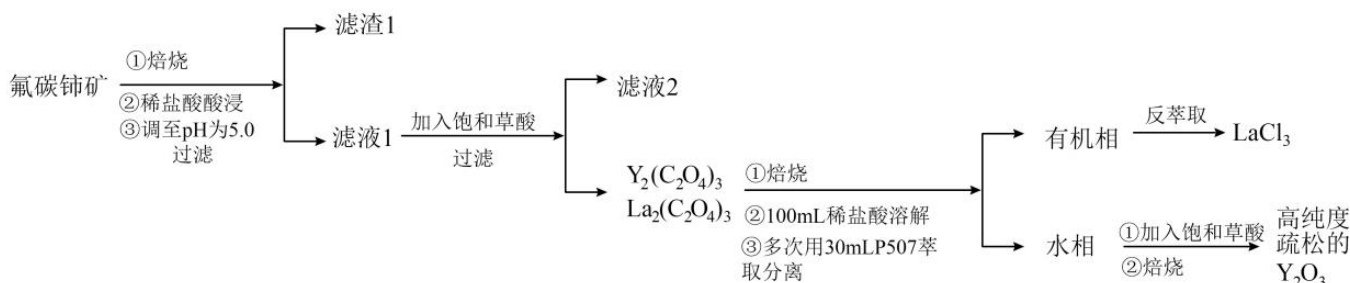


(5)在一定条件下，一种物质在两种互不相溶的溶剂 A、B 中的浓度之比是一个常数(分配系数  $K_d$ )  $K_d = \frac{c(A)}{c(B)}$ ；萃

取率 =  $\frac{n_{\text{有机物}}(X)}{n_{\text{总}}(X)} \times 100\%$ 。萃取 Sc 的过程中，若 Sc 元素的分配系数  $K_d = \frac{c(\text{有机相})}{c(\text{水相})} = 5$ ，取 100mL 含钪的溶液，

一次性加入 60mL 萃取剂，则 Sc 的萃取率为\_\_\_\_\_%。

8. (2026·辽宁大连·一模)某工厂采用如下工艺回收氟碳铈矿(含有  $RFCO_3$  和少量的 Fe、Al、Mg)中的稀土元素钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)，R 代表 Y、La、Ce。



已知：① $R_2O_3$  可溶于稀盐酸， $CeO_2$  不溶于稀盐酸。

②常温下，部分金属离子完全沉淀时的 pH 如下表：

	$Mg^{2+}$	$La^{3+}$	$Y^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$
--	-----------	-----------	----------	-----------	-----------

pH	11.6	9.0	8.3	3.2	4.7
----	------	-----	-----	-----	-----

③某物质萃取达到平衡时，分配系数 $=\frac{c_{\text{有机相}}(X)}{c_{\text{水相}}(X)}$ ；萃取率 $=\frac{n_{\text{有机相}}(X)}{n_{\text{总}}(X)}\times 100\%$ 。

回答下列问题：

(1)元素 Y 比 Sc 的原子序数大 18，其基态原子的价层电子排布式为\_\_\_\_\_。

(2) $\text{CeFCO}_3$  在空气中焙烧，第一步转化为  $\text{CeO}_2$  和  $\text{CeF}_4$ ，第二步  $\text{CeF}_4$  转化为  $\text{CeO}_2$ ，则第一步的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(3)滤渣 1 的主要成分有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(4)滤液 2 的金属离子主要为\_\_\_\_\_ (填离子符号)。

(5)萃取原理： $\text{R}^{3+}(\text{水相})+3\text{H}_2\text{A}_2(\text{有机相})\rightleftharpoons\text{R}(\text{HA}_2)_3(\text{有机相})+3\text{H}^+(\text{水相})$ ， $\text{H}_2\text{A}_2$  代表 P507 二聚体。

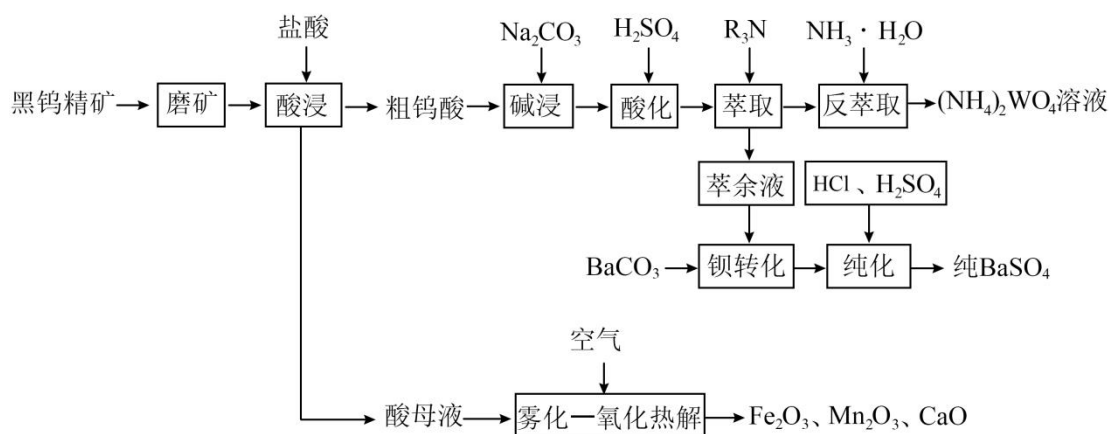
①该技术属于\_\_\_\_\_ (填“阳离子交换”或“阴离子交换”)萃取。

②若  $\text{La}^{3+}$  在两相的分配系数为 10，则  $\text{La}^{3+}$  的单次萃取率为\_\_\_\_\_ % (忽略混合过程中液体体积的变化)。

③反萃取过程中应加入\_\_\_\_\_ 实现 (填物质名称)。

(6)最终能得到高纯度且疏松的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的原因为\_\_\_\_\_。

9. (2026·河北张家口·二模) 钨是一种战略稀有金属，黑钨矿是提取钨的重要原料。合理开发利用黑钨矿资源，对推动我国钨工业可持续发展具有重要意义。一种以黑钨精矿为原料提取  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  的工艺流程如下：



已知：①黑钨精矿的主要成分为  $\text{FeWO}_4$ 、 $\text{MnWO}_4$ ，还含有方解石( $\text{CaCO}_3$ )。

②“碱浸”中产生的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  在萃取前经酸化转化为钨聚合阴离子如  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  等，三烷基胺( $\text{R}_3\text{N}$ )遇  $\text{H}_2\text{SO}_4$  转化为胺盐如  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ 。

回答下列问题：

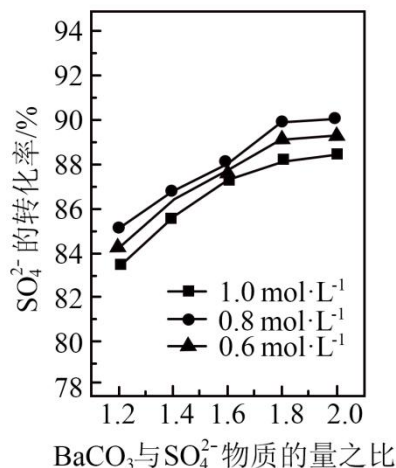
(1)“磨矿”的目的是\_\_\_\_\_，为防止“酸浸”时产生大量气泡，产生“冒槽”现象，需采取的措施是\_\_\_\_\_。

(2)写出“雾化-氧化热解”时生成  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的化学方程式：\_\_\_\_\_。

(3)“萃取”的原理是胺盐与水溶液中的物质发生离子交换，则“反萃取”中发生反应生成 $R_3N$ 的化学方程式是\_\_\_\_\_。

(4)萃余液中加入 $BaCO_3$ 固体可制备 $BaSO_4$ ，调整萃余液中 $SO_4^{2-}$ 的初始浓度，测得相同时间内不同初始 $c(SO_4^{2-})$ 下，

$BaCO_3$ 与萃余液中的 $SO_4^{2-}$ 物质的量之比对 $SO_4^{2-}$ 的转化率的影响如图所示。

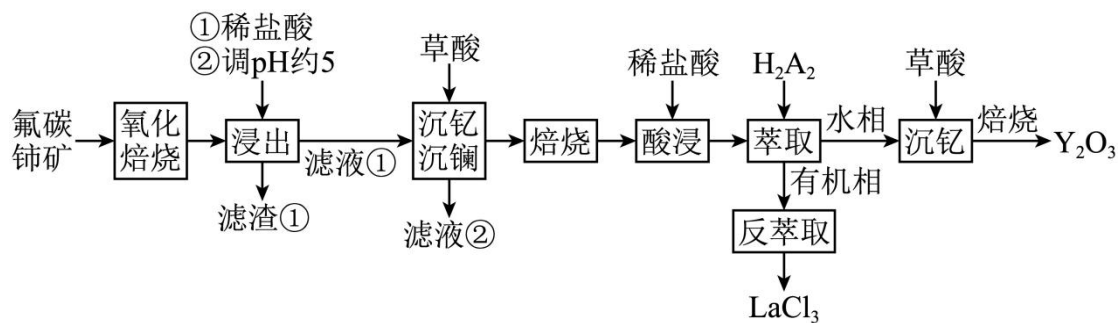


当 $BaCO_3$ 与 $SO_4^{2-}$ 物质的量之比一定时，初始 $c(SO_4^{2-}) = 0.8 mol \cdot L^{-1}$ 对应的 $SO_4^{2-}$ 的转化率最大，试分析原因：\_\_\_\_\_。

(5)“纯化”时加入 $HCl$ 和 $H_2SO_4$ 的作用分别是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(6)此工艺流程实现了多种物质的循环利用，如“雾化—氧化热解”中生成的 $HCl$ 可循环至“酸浸”或“纯化”、\_\_\_\_\_ (再举一例)。

10. (2026·黑龙江哈尔滨·一模)氟碳铈矿是一种重要的稀土矿物，主要成分为 $CeFCO_3$ ，R代表钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)，常伴生有Fe、Al、Mg等杂质。以下是一种综合回收钇、镧、铈的工艺流程：



已知：①稀土氧化物( $R_2O_3$ )可溶于稀盐酸，但 $CeO_2$ 不溶。

②常温下各种金属离子完全沉淀的pH如下表：

	$Mg^{2+}$	$La^{3+}$	$Y^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$
pH	11.6	9.0	8.3	3.2	4.7

③  $\text{H}_2\text{A}_2$  代表 P507 二聚体，萃取达到平衡时，分配系数  $= \frac{c_{\text{有机相}}(\text{X})}{c_{\text{水相}}(\text{X})}$ ；萃取率  $= \frac{n_{\text{有机相}}(\text{X})}{n_{\text{总}}(\text{X})} \times 100\%$ 。

回答以下问题：

(1) 稀土元素 Y 和 Sc 为同族元素，位于 Sc 的下一周期，则基态 Y 原子的价电子排布式为\_\_\_\_\_。

(2)  $\text{CeFCO}_3$  在空气中焙烧第一步转化为  $\text{CeO}_2$  和  $\text{CeF}_4$ ， $\text{CeF}_4$  再转化为  $\text{CeO}_2$ ，写出第一步的化学反应方程式\_\_\_\_\_。

(3) 滤渣 1 中主要成分除了  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  外还有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(4) 萃取过程可简化为： $\text{R}^{3+}(\text{水相}) + 3\text{H}_2\text{A}_2(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{R}(\text{HA}_2)_3(\text{有机}) + 3\text{H}^+(\text{水相})$ 。

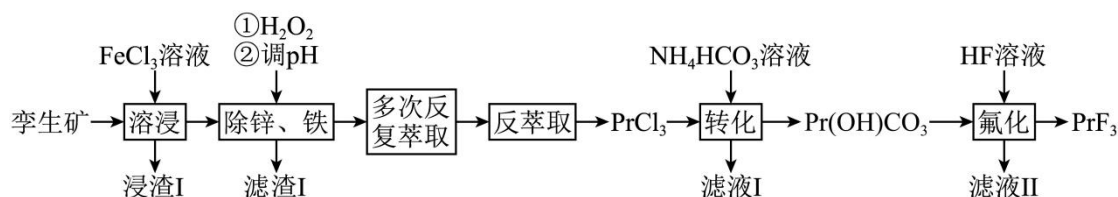
① 该过程属于\_\_\_\_\_ (填“阳离子交换”或“阴离子交换”) 萃取。

② “酸浸”时加 100 mL 稀盐酸，“萃取”时加 30 mL  $\text{H}_2\text{A}_2$ ， $\text{La}^{3+}$  在两相的分配系数为 10，则  $\text{La}^{3+}$  单次萃取率为\_\_\_\_\_ (忽略混合过程中液体体积的变化)。

③ 反萃取过程中应加入\_\_\_\_\_ (写化学式) 来实现。

(5) 最终能得到疏松的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  原因为\_\_\_\_\_。

11. (2026·山西太原·二模) 镨 (Pr) 是重要的稀土元素，氟化镨 ( $\text{PrF}_3$ ) 常用作电弧碳棒添加剂。一种以孪生矿 (主要含  $\text{ZnS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Pr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等) 为原料制备氟化镨的工业流程如下。回答下列问题：



已知：① 该实验条件下，金属离子生成氢氧化物开始沉淀和沉淀完全时的 pH：

金属离子	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Pr}^{3+}$
开始沉淀时的 pH	5.4	2.2	7.5	8.0
沉淀完全时的 pH	6.5	3.1	9.0	8.9

②  $\text{Pr}^{3+}$  较稳定，不易被过氧化氢、 $\text{Fe}^{3+}$  等常见氧化剂氧化。

③ 常温下，两相平衡体系中，被萃取物在有机相和水相中的物质的量浓度之比称为分配比 ( $D$ )  $= \frac{c(\text{有机相})}{c(\text{水相})}$ ，

萃取率 ( $E$ )  $= \frac{n(\text{有机相中的被萃取物})}{n(\text{被萃取物总量})} \times 100\%$ 。

④  $\text{Pr}^{3+}$  可与过量  $\text{F}^-$  形成可溶性氟配合物，如  $[\text{PrF}_6]^{3-}$ 。

(1) 为提高“溶浸”速率，可采取的措施有\_\_\_\_\_ (答一点即可)。

(2)“溶浸”时  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  可被  $\text{FeCl}_3$  氧化，生成淡黄色的沉淀，该反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(3)“除锌、铁”步骤中调节 pH 的范围为\_\_\_\_\_。

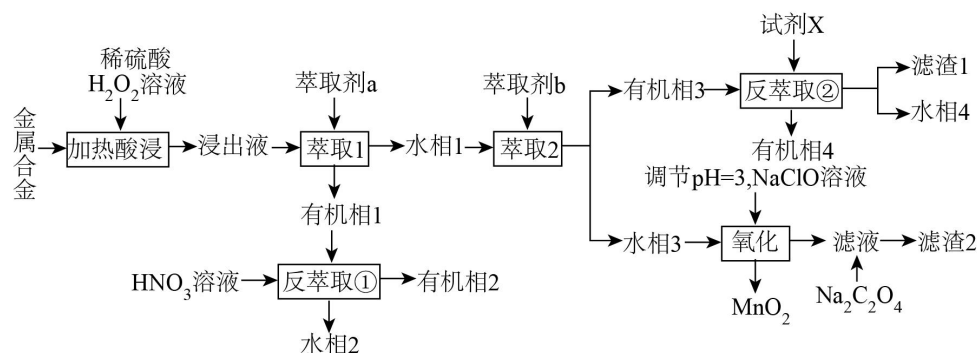
(4)  $\text{Pr}^{3+}$  在某有机萃取剂和水中的分配比  $D = 50$ ，现使用该萃取剂对 1000L  $\text{Pr}^{3+}$  的水溶液进行萃取，单次萃取率  $E \geq 95\%$ ，则至少要加入萃取剂\_\_\_\_\_L。（忽略溶液体积的变化）

(5)萃取的原理为  $3\text{HL} + \text{Pr}^{3+} \xrightleftharpoons[\text{反萃取}]{\text{萃取}} \text{PrL}_3 + 3\text{H}^+$ ，“反萃取”步骤中，应加入的试剂是\_\_\_\_\_（填化学式）。

(6)“转化”过程反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(7)“氟化”步骤中加入 HF 溶液时，反应温度过高会导致\_\_\_\_\_；HF 溶液加入过多会导致\_\_\_\_\_。

12.（2025 威海三模，19）从废锂离子电池还原熔炼产生的金属合金(含 Co、Ni、Cu、Fe、Mn)中，逐一回收各种金属的部分工艺流程如下：



已知：①浸出液中含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ ；

②萃取剂 a 可选择性萃取  $\text{Cu}^{2+}$ ，萃取剂 b 可选择性萃取  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ ； $\text{Co}^{2+}$  可形成稳定配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ， $\text{Cu}^{2+}$  可形成  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  且易溶于有机溶剂；

③  $K_{\text{sp}}(\text{NiC}_2\text{O}_4) = 4.0 \times 10^{-10}$ ，金属离子浓度  $\leq 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时可认为沉淀完全。

回答下列问题：

(1)“加热酸浸”时，金属 Fe 发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2)“反萃取①”时，也可用王水代替  $\text{HNO}_3$  溶液，但随王水浓度的增加，反萃取率会有所下降，原因是\_\_\_\_\_。

(3)“反萃取②”时加入的试剂 X 为\_\_\_\_\_（填字母序号）。

A. NaOH 溶液      B. 氨水      C. 稀盐酸      D.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液

(4)滤渣 1 的成分为\_\_\_\_\_（填化学式）；“氧化”时无气体产生，则反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。已知滤液中  $c(\text{Ni}^{2+}) = 5.2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，若用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  沉淀 1L 该滤液中的  $\text{Ni}^{2+}$ ，至少需要加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  固体 \_\_\_\_\_ mol（不考虑溶液体积变化）。

(5)用碘量法测定经“反萃取①”后水相 2 中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度：

操作步骤为：取 25.00mL 水相 2，向其中加入过量 KI 溶液，滴入几滴淀粉溶液，用  $0.0500 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标

准溶液滴定至终点,消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液 20.00mL。(已知:  $2\text{Cu}^{2+}+4\text{I}^- = 2\text{CuI}+\text{I}_2$ ;  $\text{I}_2+2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^-+\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ )。

①已知有机相 1 中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $0.09\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 若水相 2 和有机相 2 体积比为 2:1, 则  $\text{Cu}^{2+}$  的反萃取率为

\_\_\_\_\_ (保留到小数点后 1 位)。(反萃取率  $= \frac{m_{M_a}}{m_{M_0}} \times 100\%$ ,  $M_a$  代表水相中的金属离子,  $M_0$  代表原有机相

中的金属离子, 忽略萃取过程中两相体积变化)。

②下列关于滴定分析正确的是\_\_\_\_\_ (填标号)

- A. 未用标准液润洗滴定管, 测定反萃取率偏高  
 B. 振荡时锥形瓶中有液体溅出, 测定反萃取率偏高  
 C. 滴定达终点时, 发现滴定管尖嘴部分有气泡, 测定反萃取率偏高

### 第三部分 答案与解析

#### 第一部分 典型例题

1. (2024 江苏, 14)

【答案】(1) ①.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ②. 浸出初期,  $c(\text{H}^+)$  较大,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  溶解使铁的浸出率升高, 一段时间后, 溶液酸性减弱,  $\text{Fe}^{3+}$  水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 使铁的浸出率下降

( 2 ) ①. 随水层 pH 增大,  $\text{H}^+$  的浓度减小,  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} \text{H}^+ + (\text{R}_3\text{NH})_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$  的化学平衡向正反应方向移动,  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2(\text{R}_3\text{NH}\cdot\text{HSO}_4)$  的化学平衡逆向移动, 该平衡逆向移动引起  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$  浓度的增大, 进一步促进萃取平衡向萃取方向移动, 导致  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$  的浓度增大, 因此, 有机层中 Fe 元素含量迅速增多 ②. 2:1

(3) ①.  $\text{Nd}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3 \downarrow + \text{HCO}_3^-$  或  $2\text{Nd}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$

②. 2:1

【解析】

【小问 1 详解】

①由图可知, Fe 的浸出率比 Nd 的浸出率低很多, 因此大多数铁元素在浸取过程中以氧化铁的形式存在, 则含铁滤渣的主要成分是未反应的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

②浸出初期 Fe 浸出率先上升后下降的原因是: 浸出初期,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  溶解, Fe 的浸出率增大, 一段时间后随着 Nd 的浸出率增大, 溶液中的  $\text{H}^+$  的浓度逐渐减小, pH 逐渐增大导致  $\text{Fe}^{3+}$  水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  进入滤渣, Fe 的浸出率又减小。

【小问 2 详解】

①减小生成物浓度，化学平衡向正反应方向移动，因此，其他条件不变，水层初始 pH 在 0.2~0.8 范围内，随水层 pH 增大， $H^+$  的浓度减小， $(R_3NH)_2SO_4 + Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} H^+ + (R_3NH)_2Fe(OH)(SO_4)_2$  的化学平衡向正反应方向移动，又  $H^+$  的浓度减小使平衡  $(R_3NH)_2SO_4 + H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons 2(R_3NH \cdot HSO_4)$  逆向移动，引起  $(R_3NH)_2SO_4$  浓度的增大，进一步促进平衡

$(R_3NH)_2SO_4 + Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} H^+ + (R_3NH)_2Fe(OH)(SO_4)_2$  向萃取方向移动，导致

$(R_3NH)_2Fe(OH)(SO_4)_2$  的浓度增大，因此，有机层中 Fe 元素含量迅速增多。

②由铁酸铋晶胞结构示意图可知，晶胞中体内有 4 个 Fe 原子，面上有 8 个 Fe 原子，根据均摊法可知，Fe 原子的数目为  $4 \times 1 + 8 \times \frac{1}{2} = 8$ ；Bi 原子全部在晶胞的面上，共有  $8 \times \frac{1}{2} = 4$ ，因此，其中原子数目比  $N(Fe):N(Bi) = 2:1$ 。

### 【小问 3 详解】

①向  $NdCl_3$  溶液中加入  $(NH_4)_2CO_3$  溶液， $Nd^{3+}$  和  $CO_3^{2-}$  相互促进对方水解生成  $Nd(OH)CO_3$  沉淀和  $HCO_3^-$  或  $CO_2$ ，该反应的离子方程式为  $Nd^{3+} + 2CO_3^{2-} + H_2O = Nd(OH)CO_3 \downarrow + HCO_3^-$  或  $2Nd^{3+} + 3CO_3^{2-} + H_2O = 2Nd(OH)CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$ 。

②  $8.84\text{mg}$   $Nd(OH)CO_3$  的物质的量为  $\frac{8.84 \times 10^{-3}\text{g}}{221\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \times 10^{-5}\text{mol}$ ，其在氮气氛围中焙烧后，金属元素的质量和化合价均保持不变，因此， $n(Nd^{3+}) = 4 \times 10^{-5}\text{mol}$ ； $550 \sim 600^\circ\text{C}$  时剩余固体的质量为  $7.60\text{mg}$ ，固体减少的质量为  $1.24\text{mg}$ ，由于碱式盐在受热分解时易变为正盐，氢氧化物分解得到氧化物和  $H_2O$ ，碳酸盐分解得到氧化物和  $CO_2$ ，因此，可以推测固体变为  $Nd_aO_b(CO_3)_c$  时失去的质量是生成  $H_2O$  和  $CO_2$  的质量；根据 H 元素守恒可知，固体分解时生成  $H_2O$  的质量为  $4 \times 10^{-5}\text{mol} \times \frac{1}{2} \times 18 \times 10^3\text{mg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.36\text{mg}$ ，则生成  $CO_2$  的质量为  $1.24\text{mg} - 0.36\text{mg} = 0.88\text{mg}$ ，则生成  $CO_2$  的物质的量为  $\frac{0.88\text{mg}}{44 \times 10^3\text{mg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \times 10^{-5}\text{mol}$ ，由 C 元素守恒可知，分解后剩余的  $CO_3^{2-}$  的物质的量为  $4 \times 10^{-5}\text{mol} - 2 \times 10^{-5}\text{mol} = 2 \times 10^{-5}\text{mol}$ ，因此可以确定该产物中

$n(Nd^{3+}):n(CO_3^{2-})$  的比值为  $\frac{4 \times 10^{-5}\text{mol}}{2 \times 10^{-5}\text{mol}} = 2:1$ 。

2. (2025 日照一模, 19)

【答案】(1)  $CaSO_4$ 、 $SiO_2$

(2)  $Na_2SO_3$  2

$$(3) \frac{a^3 b^3}{c}$$



$$(5) \quad 81.8 \quad 6.4$$

【分析】熔炼渣主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ ，少量  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ，其中二氧化硅不溶，氧化钙和硫酸反应生成硫酸钙，故“浸渣”的主要成分为  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  和硫酸反应生成相应的盐，随后用萃取剂萃取，将钪元素和铁元素分类出来，加入试剂 X 将三价铁还原为二价铁，加入氢氧化钠实现钪和铁的分离，过滤后加入硝酸溶解，随后加入草酸沉钪，处理后得到单质钪，以此解题。

【详解】（1）熔炼渣主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ ，少量  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ，其中二氧化硅不溶，氧化钙和硫酸反应生成硫酸钙，故“浸渣”的主要成分为  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ ；

（2）由图可知，二价铁更容易和 Sc 分离，故试剂 X 应该是将三价铁转化为二价铁，则试剂 X 为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ；由图可知，pH 为 2 时，二价铁没有沉淀，Sc 的沉淀率已经很大，故应调节 pH 最佳为 2；

（3）已知  $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=a$ ， $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=b$ ， $K_{sp}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]=c$ ，则结合平衡常数的定义可知反应

$$2\text{Sc}^{3+} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}^+$$
 的平衡常数  $K = \frac{[K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]^3}{K_{sp}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]} = \frac{a^3 b^3}{c}$ ；

（4） $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  沉淀在高温脱水的过程中， $\text{ScCl}_3$  发生了水解反应，方程式为： $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{ScOCl} + 2\text{HCl}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ ；

（5）设 100mL 含 Sc 的溶液中 Sc 的物质的量为 a mol，一次性加入 60mL 萃取剂，其中可以萃取的 Sc 的物质的

$$\text{量为 } x \text{ mol，则 } K_d = \frac{\frac{x}{60 \times 10^{-3}}}{\frac{a-x}{100 \times 10^{-3}}} = 7.5 \text{，解得 } x = 0.818a \text{，Sc 的萃取率} = \frac{n_{\text{有机物}}(\text{X})}{n_{\text{总}}(\text{X})} \times 100\% = \frac{0.818a}{a} \times 100\% = 81.8\%$$
；

若将 60mL 萃取剂分成 3 次萃取，每次用 20mL，设 100mL 含 Sc 的溶液中 Sc 的物质的量为 a mol，一次性加入

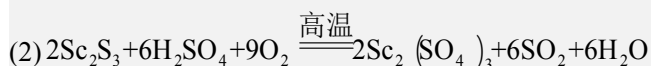
$$20\text{mL 萃取剂，其中可以萃取的 Sc 的物质的量为 } x \text{ mol，则 } K_d = \frac{\frac{x}{20 \times 10^{-3}}}{\frac{a-x}{100 \times 10^{-3}}} = 7.5 \text{，解得 } x = 0.6a \text{，Sc 的萃取率}$$

$$= \frac{n_{\text{有机物}}(\text{X})}{n_{\text{总}}(\text{X})} \times 100\% = \frac{0.6a}{a} \times 100\% = 60\%$$
，钪的残留率为  $1 - 60\% = 40\%$ ，没有每次萃取时，使用的萃取剂体积都是

20mL，则每次的萃取率相同，故最后一次水层中钪的残留率  $= 40\% \times 40\% \times 40\% = 6.4\%$ 。

### 3. （2026·河北沧州·一模）

【答案】(1)  $3d^1 4s^2$



(3) 酸性条件可抑制  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的水解，防止生成氢氧化物沉淀  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$

(4) pH 过低萃取反应： $\text{Sc}^{3+} + 3\text{HR} \rightleftharpoons \text{ScR}_3 + 3\text{H}^+$  平衡左移，不利于  $\text{Sc}^{3+}$  萃取；pH 过高  $\text{Sc}^{3+}$  会水解生成沉淀富集提纯  $\text{Sc}^{3+}$ ，分离  $\text{Sc}^{3+}$  与杂质离子

(5)  $1 \times 10^{-2.46}$

(6) 作保护气，防止高温下 Mg、Sc 被空气中的氧气氧化

【分析】废渣主要成分为  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ ，第一步在空气、硫酸条件下焙烧，将硫化物氧化转化为可浸出的硫酸盐；随后用稀硫酸酸浸，利用酸性抑制  $\text{Sc}^{3+}$  水解，保证钪的浸出率，不溶的  $\text{SiO}_2$ 、过量  $\text{CaSO}_4$  作为浸渣除去。之后经萃取-反萃取，调控 pH 促进萃取平衡正向移动，实现  $\text{Sc}^{3+}$  与杂质的分离和富集，再经草酸沉钪得到草酸钪结晶，滤液可循环回用；煅烧草酸钪得到氧化钪，氯化后在氩气保护下用镁还原即可得到高纯金属钪。

【详解】(1) 钪是 21 号元素，基态原子电子排布为  $[\text{Ar}]3\text{d}^14\text{s}^2$ ，过渡元素价层电子包含 3d 和 4s 电子，因此价层电子排布式为  $3\text{d}^14\text{s}^2$ 。

(2) 焙烧时硫化物被空气中氧气氧化，生成的金属氧化物被硫酸溶解，同时会生成二氧化硫，根据化合价升降守恒配平为  $2\text{Sc}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

(3)  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  是弱碱阳离子，均易水解，酸性条件可抑制  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的水解，防止生成氢氧化物沉淀；原废渣中  $\text{SiO}_2$  不与稀硫酸反应， $\text{CaSO}_4$  微溶于水，二者均留在浸渣中。

(4) 根据萃取平衡  $\text{Sc}^{3+} + 3\text{HR} \rightleftharpoons \text{ScR}_3 + 3\text{H}^+$ ，pH 过低平衡左移，不利于  $\text{Sc}^{3+}$  萃取；pH 过高  $\text{Sc}^{3+}$  会水解生成沉淀，调 pH 至 2.0~3.0 可保证  $\text{Sc}^{3+}$  充分萃取；萃取-反萃取是分离提纯操作，核心作用是富集目标离子，除去杂质。

(5) 由  $K_{\text{sp}}[\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = c^2(\text{Sc}^{3+}) \cdot c^3(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ，代入  $c(\text{Sc}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  得： $c^3(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{1.0 \times 10^{-23}}{(10^{-5.5})^2} = 10^{-12}$ ，

$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由电离常数关系  $K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ ，代入  $c(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、

$K_{\text{a}1}K_{\text{a}2} = 10^{-1.27} \times 10^{-4.27} = 10^{-5.54}$  得： $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{(10^{-2})^2 \times 10^{-4}}{10^{-5.54}} = 1 \times 10^{2.46} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(6) 高温下活泼金属 Mg、Sc 易被氧气氧化，氩气性质稳定，可隔绝空气，避免金属被氧化。

4. (2025 山东, 17)

【答案】(1) ①.  $3\text{MnO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HSO}_4 \xrightarrow{\text{低温焙烧}} 3\text{MnSO}_4 + \text{N}_2 \uparrow + \text{NH}_3 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$  ②.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$

(2) 减小 (3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(4) ①.  $4 \times 10^{-4}$  ②.  $\text{CoS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

(5) 低温焙烧

【解析】

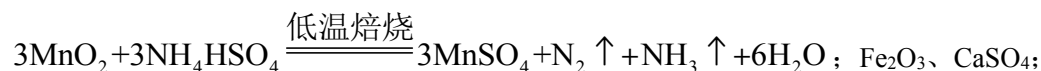
【分析】采用两段焙烧—水浸法从铁锰氧化矿中分离提取 Cu、Co、Mn 等元素，加入硫酸铵低温焙烧，金属氧化物均转化为硫酸盐，如硫酸锰、硫酸铁、硫酸钴、硫酸钙等，产生的气体有氨气，氮气等，氨气用稀硫酸吸收，得到硫酸铵溶液，得到的硫酸盐经 650℃ 高温焙烧，只有硫酸铁发生了分解，产生三氧化硫气体和氧化铁，水浸后，过滤分离出滤渣，滤渣主要为二氧化硅，氧化铁，及硫酸钙，后续萃取分离，将铜元素萃取到有机相中，最终得到硫酸铜溶液，水相主要含有钴元素和锰元素，加入硫化钠，调节 pH，生成硫化钴，过滤分离最终得到硫酸钴溶液，滤液中加入碳酸氢铵，生成碳酸锰沉淀，据此解答。

【小问 1 详解】

低温焙烧，金属氧化物均转化为硫酸盐，二氧化锰与硫酸氢铵反应，转化为硫酸锰和氮气，根据电子得失守恒可知还有氨气生成，化学方程式为：



根据已知条件，高温焙烧的温度为 650℃，只有硫酸铁发生分解，生成三氧化硫气体和氧化铁，二氧化硅，氧化铁，硫酸钙等在水中溶解度都较小，所以“水浸”所得滤渣的主要成分除了 SiO<sub>2</sub> 外还含有，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>；故答案为：



【小问 2 详解】

根据已知条件，硫酸铵低温分解成硫酸氢铵，高温则完全分解成气体，如果直接高温焙烧，则硫酸铵会分解，物质的量减少，导致金属元素的浸出率减小，故答案为：减小；

【小问 3 详解】

根据萃取的化学方程式：2HR(有机相)+Cu<sup>2+</sup>(水相)⇌CuR<sub>2</sub>(有机相)+2H<sup>+</sup>(水相)，加入有机相将铜离子萃取到有机相中，反萃取时需要使平衡逆向移到，生成铜离子，而且为了不引入新的杂质，应加入的试剂为稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，故答案为：H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>；

【小问 4 详解】

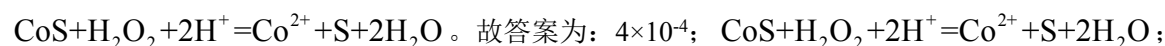
沉钴时，pH=4 时 Co<sup>2+</sup>恰好沉淀完全，其浓度为 c(Co<sup>2+</sup>)=1×10<sup>-5</sup>mol/L，此时 c(H<sup>+</sup>)=1×10<sup>-4</sup>mol/L，根据 K<sub>sp</sub>((CoS)=

$$4 \times 10^{-21}, \text{推出 } c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CoS})}{c(\text{Co}^{2+})} = \frac{4 \times 10^{-21}}{1 \times 10^{-5}} = 4 \times 10^{-16} \text{ mol/L}, \text{ 又因为 } K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-7}, K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-13},$$

$$K_{\text{a1}} \times K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \times \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+) \times c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}, \text{ 则 } c(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$\frac{c^2(\text{H}^+) \times c(\text{S}^{2-})}{K_{\text{a1}} \times K_{\text{a2}}} = \frac{(10^{-4})^2 \times 4 \times 10^{-16}}{10^{-7} \times 10^{-13}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; \text{ 由流程图可知, CoS 溶解时加入了过氧化氢, 稀硫酸, 生}$$

成了 CoSO<sub>4</sub> 和 S，化学方程式为：CoS+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=CoSO<sub>4</sub>+S+2H<sub>2</sub>O，改写成离子方程式为：

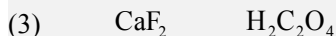
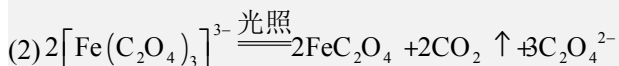


【小问 5 详解】

由分析可知，沉锰过程中，加入碳酸氢铵，生成碳酸锰，二氧化碳，硫酸铵等，过滤后滤液中的硫酸铵可并入吸收液中，经过处理后导入低温焙烧循环使用，故答案为：低温焙烧。

5. (2026·山东潍坊·二模)

【答案】(1)  $\text{SiO}_2$



(4) 盐酸

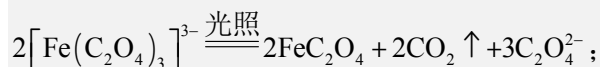


【分析】草酸循环浸出提取锂、铷、铯的工业流程如下： 第一步：低温浸出锂云母的主要成分为氟铝硅酸盐，还含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$  杂质，加入过量草酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  酸性浸出： 锂云母结构被破坏后，

$\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  进入浸出液， $\text{Fe}^{3+}$  与草酸根络合为  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ；硅元素转化为不溶性氧化物二氧化硅，留在滤渣 1 中；第二步：光照沉铁浸出液光照沉铁，完成除铁；第三步：冷却结晶，第一步加入了过量草酸，冷却后草酸溶解度降低结晶析出，滤渣 2 为草酸，回收后可回到第一步循环利用，是流程可循环物质之一。第四步：冷却结晶后的滤液加  $\text{CaO}$  调节 pH： 锂云母浸出的  $\text{F}^-$  与  $\text{Ca}^{2+}$  生成难溶卤化物氟化钙； 第五步： $\text{Na}_2\text{CO}_3$  除钙，净化后滤液中残留过量  $\text{Ca}^{2+}$ ，加入碳酸钠使  $\text{Ca}^{2+}$  转化为  $\text{CaCO}_3$  沉淀过滤除去，完成除钙。第六步：沉锂得到产品除钙后溶液含  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ ，加入碳酸钠， $\text{Li}_2\text{CO}_3$  溶解度较小，沉出  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，提纯后得到最终电池级碳酸锂产品。萃取-反萃取提取铷铯沉锂后滤液含  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{K}^+$ ，萃取时  $\text{K}^+$  留在萃余液， $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  进入有机相；最终蒸发得到  $\text{RbCl}$ 、 $\text{CsCl}$ 。

【详解】(1) 锂云母的主要成分是含硅的铝硅酸盐，加过量草酸低温浸出时，硅元素转化为难溶于酸性体系的氧化物  $\text{SiO}_2$ ，因此滤渣 1 的主要成分为  $\text{SiO}_2$ ；

(2) 反应物为  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ， $\text{Fe}$  从 +3 价降为 +2 价（生成  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ），部分  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  中 +3 价的 C 被氧化为  $\text{CO}_2$  中 +4 价的 C，根据化合价升降守恒、电荷守恒、原子守恒配平即可得到该离子方程式为



(3) 锂云母中含有 F 元素，加入  $\text{CaO}$  后， $\text{F}^-$  与  $\text{Ca}^{2+}$  结合生成难溶卤化物  $\text{CaF}_2$ ，因此 X 为  $\text{CaF}_2$ ；流程开头为草酸浸出，题目明确说明是“草酸循环浸出”，因此可循环利用的物质为  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

(4) 萃取反应消耗  $OH^-$  生成有机配合物, 反萃取需要使平衡逆向移动, 因此加入酸消耗  $OH^-$ , 最终蒸发浓缩得到  $RbCl$ 、 $CsCl$ , 因此加入的酸为盐酸。

(5) ①  $Ca^{2+}$  完全沉淀时,  $c(Ca^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 由  $K_{sp}(CaCO_3) = c(Ca^{2+}) \cdot c(CO_3^{2-})$ , 得

$$c(CO_3^{2-}) = \frac{K_{sp}(CaCO_3)}{c(Ca^{2+})} = \frac{2.8 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-5}} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}。 \text{ 要保证 } Li_2CO_3 \text{ 不沉淀, } c^2(Li^+) \cdot c(CO_3^{2-}) < K_{sp}(Li_2CO_3),$$

$$\text{因此 } c^2(Li^+) < \frac{K_{sp}(Li_2CO_3)}{c(CO_3^{2-})} = \frac{8.4 \times 10^{-4}}{2.8 \times 10^{-4}} = 3, \text{ 得 } c(Li^+) < \sqrt{3} = 1.73 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

② 已知  $K_{a1} = \frac{c(H^+)c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}$ ,  $K_{a2} = \frac{c(H^+)c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}$ , 两式相乘得:  $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c^2(H^+) \cdot c(CO_3^{2-})}{c(H_2CO_3)}$ ,  $pH = 12$  时

$$c(H^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}, \text{ 代入得: } c(H_2CO_3) = \frac{c^2(H^+) \cdot c(CO_3^{2-})}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{(1 \times 10^{-12})^2 \times 2.8 \times 10^{-4}}{4.0 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} = 1.25 \times 10^{-11} \text{ mol/L}。$$

6. (2026·湖北十堰·一模)

【答案】(1)13.7

(2)  $SiO_2$

(3)  $Ga_2(Fe_2O_4)_3 + 24H^+ = 2Ga^{3+} + 6Fe^{3+} + 12H_2O$

(4)  $4 \leq pH < 6.7$   $[Ga(OH)_4]^-$

(5)  $GaCl_3 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 \xrightarrow{\Delta} GaCl_3 + 6SO_2 \uparrow + 12HCl \uparrow$

(6)  $\frac{\sqrt{3} \times 1.12 \times 10^{23}}{a^2 c N_A}$  B

【分析】稀硫酸酸浸锌渣后,  $Ga$ 、 $Fe$ 、 $Zn$  元素浸入溶液中,  $SiO_2$  不溶, 进入浸出渣, 得到的滤液利用生石灰调  $pH$ , 得到  $Fe(OH)_3$ 、 $Ga(OH)_3$ 、 $CaSO_4$  沉淀和  $ZnSO_4$  滤液, 稀硫酸酸溶沉淀, 得到含  $Fe^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$  的滤液和  $CaSO_4$  滤渣, 有机萃取,  $Fe^{3+}$  进入水相, 分液后对含  $GaCl_4^-$  的有机相反萃取, 得到含  $Ga^{3+}$  的水溶液, 加入盐酸, 在  $HCl$  氛围蒸发结晶, 得到水合氯化镓晶体, 在  $SOCl_2$  条件下脱水得到  $GaCl_3$ , 与  $NH_3$  反应得到  $GaN$ , 据此分析;

【详解】(1) 98%的浓硫酸的物质的量浓度  $c = \frac{1.83 \times 1000 \times 98\%}{98} \text{ mol/L} = 18.3 \text{ mol/L}$ , 根据稀释定律

$$V = \frac{0.5000 \text{ L} \times 0.5 \text{ mol/L}}{18.3 \text{ mol/L}} \approx 0.0137 \text{ L} = 13.7 \text{ mL};$$

(2) 据分析, “浸出渣”的主要成分是  $SiO_2$ ;

(3) “酸浸”中  $Ga_2(Fe_2O_4)_3$  反应的离子方程式为  $Ga_2(Fe_2O_4)_3 + 24H^+ = 2Ga^{3+} + 6Fe^{3+} + 12H_2O$ ;

(4) 根据溶度积大小, 沉淀顺序  $Fe(OH)_3$ 、 $Ga(OH)_3$ 、 $Zn(OH)_2$ , 根据  $Zn(OH)_2$  的  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-16.6}$ ,  $Ga(OH)_3$  的

$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-35}$ 。pH 最大值：当  $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c(\text{Zn}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-16.6}}{10^{-2}}} \text{ mol/L} = 10^{7.3} \text{ mol/L}$ ，

pH = 6.7；pH 最小值： $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}[\text{Ga}(\text{OH})_3]}{c(\text{Ga}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-35}}{10^{-5}}} \text{ mol/L} = 10^{-10} \text{ mol/L}$ ，故“调 pH”时应控制范围为

$4 \leq \text{pH} < 6.7$ ；Ga 与 Al 化学性质相似，NaOH 过量，发生反应  $\text{Ga}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ，镓的存在形式是  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ；

(5)  $\text{SOCl}_2$  起脱水作用，生成的  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$  抑制水解，方程式： $\text{GaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{GaCl}_3 + 6\text{SO}_2 \uparrow + 12\text{HCl} \uparrow$ ；

(6) 观察晶胞和晶胞参数，镓原子位于面心和体内，氮原子位于体内，该晶胞中含有 Ga 原子数目为  $1 + 2 \times \frac{1}{2} = 2$ ，含有 N 原子数目为 2，晶胞底面为菱形，锐角为  $60^\circ$ ，边长为  $a \text{ nm}$ ，则底面面积

$S = a \times 10^{-7} \text{ cm} \times a \times 10^{-7} \text{ cm} \times \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ，则晶胞体积  $V = Sh = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ ，则其密度

$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2(70+14)}{N_A \times \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \times 10^{-21}} \text{ g/cm}^3 = \frac{1.12 \times \sqrt{3}}{N_A c} \times 10^{23} \text{ g/cm}^3$ ；沿 x、y、z 轴投影，得到图像分别为 A、C、B。

7. (2024 湖北, 16)

【答案】(1)  (2) 快速冷却

(3) 先产生白色沉淀，后白色沉淀快速溶解

(4) ①.  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 4\text{NaA} + 2\text{H}_2\text{O}$  ②. 反萃取


(5) 增强熔融氯化铍的导电性

(6)  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$

【解析】

【分析】本题是化工流程的综合考察，首先铝硅酸盐先加热熔融，然后快速冷却到其玻璃态，再加入稀硫酸酸浸过滤，滤渣的成分为  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ，“滤液 1”中有  $\text{Be}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ，加入含 HA 的煤油将  $\text{Be}^{2+}$  萃取到有机相中，水相 1 中含有  $\text{Al}^{3+}$ ，有机相为  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2$ ，加入过量氢氧化钠反萃取  $\text{Be}^{2+}$  使其转化为  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  进入水相 2 中，分离出含 NaA 的煤油，最后对水相 2 加热过滤，分离出  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，通过系列操作得到金属铍，据此回答。

【小问 1 详解】

基态  $\text{Be}^{2+}$  的电子排布式为  $1s^2$ ，其轨道表达式为 .

【小问 2 详解】

熔融态物质冷却凝固时，缓慢冷却会形成晶体，快速冷却会形成非晶态，即玻璃态，所以从“热熔、冷却”中得到玻璃态，其冷却过程的特点为：快速冷却。

【小问 3 详解】

“滤液 1”中有  $\text{Be}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ，加入含 HA 的煤油将  $\text{Be}^{2+}$  萃取到有机相中，则水相 1 中含有  $\text{Al}^{3+}$ ，则向过量烧碱的溶液中逐滴加入少量水相 1 的溶液，可观察到的现象为：先产生白色沉淀，后白色沉淀快速溶解。

**【小问 4 详解】**

反萃取生成  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  的化学方程式为  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + 4\text{NaA} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，滤液 2 的主要成分为  $\text{NaOH}$ ，可进入反萃取步骤再利用。

**【小问 5 详解】**

氯化铍的共价性较强，电解熔融氯化铍制备金属铍时，加入氯化钠的主要作用为增强熔融氯化铍的导电性。

**【小问 6 详解】**

由题意可知，该配合物中有四个铍位于四面体的四个顶点上，四面体中心只有一个 O，Be 与 Be 之间总共有六个  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ，则其化学式为： $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 。

8. (2025 德州三模, 17)

**【答案】** (1)  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{O}_2$

(2) ①.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 12\text{Cl}^- = 2\text{BiCl}_6^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$       ②. 适当升高温度、搅拌或粉碎滤渣等

(3) 调节  $\text{pH} = 2.6$  时生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀，使生成的  $\text{BiOCl}$  含有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  杂质

(4)  $2\text{BiCl}_3 \cdot n\text{TBP} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2n\text{TBP} + 6\text{HCl}$

(5) ①. 向最后一次洗涤后的滤液中滴加  $\text{BaCl}_2$  溶液不再出现白色沉淀      ②.  $\frac{521b}{466a} \times 100\%$

**【解析】**

**【分析】** 辉铋矿和软锰矿联合焙烧时， $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{MnO}_2$  在空气中反应生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnSO}_4$ ， $\text{FeS}_2$  转化为氧化铁，水浸后过滤，滤渣中加浓盐酸酸浸后过滤，滤渣 1 为不反应的  $\text{SiO}_2$ ，将滤液分成两份，其中一份中加金属铋转化，铋和铁离子发生氧化还原反应生成亚铁离子和  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ，然后调节溶液  $\text{pH} = 2.6$ ，使  $\text{BiCl}_6^{3-}$  水解生成  $\text{BiOCl}$ ；另一份加萃取剂 TBP，使铁离子和  $\text{BiCl}_6^{3-}$  分离，分液，有机相再加草酸溶液反萃取，最终得到超细氧化铋；

**【小问 1 详解】**

“联合焙烧”时， $\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{MnO}_2$  在空气中反应生成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnSO}_4$ ，反应的化学方程式为

$2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{MnO}_2 + 9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{MnSO}_4$ ，反应过程中 O 元素的化合价由 0 价降至 -2 价，二氧化锰中锰元素的化合价由 +4 降低为 +2，则氧化剂是  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{O}_2$ ；

**【小问 2 详解】**

已知： $\text{Bi}^{3+}$  易与  $\text{Cl}^-$  形成  $\text{BiCl}_6^{3-}$ ，则“酸浸”时发生的主要反应为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和盐酸生成  $\text{BiCl}_6^{3-}$  和水，离子方程式为

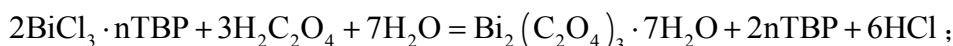
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 12\text{Cl}^- = 2\text{BiCl}_6^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ ；若要提高“酸浸”的金属浸出率，可采取的措施为适当升高温度、搅拌或粉碎滤渣等；

**【小问 3 详解】**

由分析可知，转化加入金属 Bi 的作用是将铁离子转化为亚铁离子，避免形成氢氧化铁沉淀，从而保证 BiOCl 的纯度；若进行“转化”操作不加入金属 Bi 导致的结果是调节  $\text{pH} = 2.6$  时生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀，使生成的 BiOCl 含有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  杂质；

**【小问 4 详解】**

“萃取”时的原理可表示为： $\text{BiCl}_6^{3-}$  (水层) + n TBP (有机层)  $\rightleftharpoons$   $\text{BiCl}_3 \cdot n\text{TBP}$  (有机层) +  $3\text{Cl}^-$  (水层)，则“反萃取”时发生反应为加入草酸，草酸和有机层中  $\text{BiCl}_3 \cdot n\text{TBP}$  反应转化为  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  沉淀而脱离有机层，同时生成 HCl 和 TBP，“反萃取”时发生的化学方程式为：



**【小问 5 详解】**

① 检验沉淀洗涤干净就是检验最后一次洗涤液中是否含有硫酸根离子，硫酸根离子和钡离子生成不溶于酸的硫酸钡沉淀，故操作为：向最后一次洗涤后的滤液中滴加  $\text{BaCl}_2$  溶液不再出现白色沉淀；

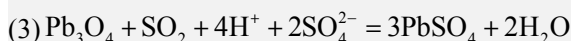
② 已知存在反应  $2\text{BiOCl}(\text{白色}) + 2\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{黄色})$ ，沉淀浸入过量 NaOH 溶液，加热并充分搅拌至固体颜色不再变化后过滤、洗涤、干燥、称量得 bg 产物  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，结合 Bi 元素守恒，BiOCl 粗品中 BiOCl

的纯度为：
$$\frac{\frac{\text{bg}}{466\text{g/mol}} \times 2 \times 260.5\text{g/mol}}{\text{ag}} \times 100\% = \frac{521\text{b}}{466\text{a}} \times 100\%$$

9. (2026·河北承德·一模)

**【答案】**(1)C

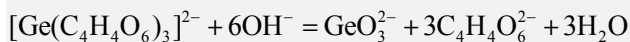
(2) 溶解  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{GeO}_2$ ；将 +4 价 Pb、+3 价 Fe 分别还原为  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ ，并使  $\text{Pb}^{2+}$  转化为  $\text{PbSO}_4$  沉淀而除去



(4)  $\text{pH} < 5$  时， $\text{Ge}^{4+}$  水解不完全，未形成沉淀； $6.2 < \text{pH} \leq 12$  时， $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  会一起沉淀出来； $\text{pH} > 12$  时，Ge 的主要存在形式为  $\text{GeO}_3^{2-}$ ，都会导致沉锗率下降  $10^{-0.6}$

(5)  $\text{CaSO}_4$

(6)  $\text{pH}$  升高， $\text{Ge}^{4+}$  转化为  $[\text{Ge}(\text{OH})_3]^+$  或  $\text{GeO}_2$  或  $\text{GeO}_3^{2-}$ ， $[\text{Ge}(\text{OH})_3]^+$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{GeO}_3^{2-}$  难以与酒石酸形成络合物



【分析】 锌浸渣（含  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  等）在  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用下进行还原浸出， $\text{SO}_2$  作为还原剂，将  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  中的 +4 价  $\text{Pb}$  还原为  $\text{Pb}^{2+}$  并生成  $\text{PbSO}_4$  沉淀，将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中的 +3 价  $\text{Fe}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，同时  $\text{ZnO}$ 、 $\text{GeO}_2$  等与酸反应溶解， $\text{SiO}_2$  不反应进入滤渣 1；随后加入生石灰进行沉锗，控制 pH 在 5~6.2，使  $\text{Ge}^{4+}$  以  $\text{GeO}_2$  形式沉淀，而  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  留在滤液中；沉锗后的沉淀用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸溶，调节 pH 至 1.8，使  $\text{GeO}_2$  转化为  $\text{Ge}^{4+}$ ；再加入酒石酸和有机溶液萃取锗，让  $\text{Ge}^{4+}$  与酒石酸形成络阴离子进入有机相；最后用  $\text{NaOH}$  溶液反萃取，使络阴离子转化为  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ ，再进一步处理得到  $\text{Ge}$ 。

【详解】（1）基态  $\text{Ge}$  原子的核外电子排布式为  $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^2$ ，其 4p 轨道的两个电子应分占两个轨道且自旋平行。A、B、D 选项的电子排布符合洪特规则，为基态或能量较低的状态；C 选项中 4s 轨道失去 1 个电子，4p 轨道有 3 个电子，属于电子跃迁后的激发态。

（2）在  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的作用下，一方面溶解  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{GeO}_2$  等金属氧化物；另一方面利用  $\text{SO}_2$  的还原性，将 +4 价  $\text{Pb}$  还原为  $\text{Pb}^{2+}$  并生成  $\text{PbSO}_4$  沉淀除去，将 +3 价  $\text{Fe}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，避免后续沉锗时  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀造成干扰。

（3） $\text{Pb}_3\text{O}_4$  可看作  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ，其中  $\text{PbO}_2$ （+4 价  $\text{Pb}$ ）被  $\text{SO}_2$  还原为  $\text{PbSO}_4$ ， $\text{SO}_2$  被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，结合酸性环境配平得化学方程式为： $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} = 3\text{PbSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

（4） $\text{pH} < 5$  时， $\text{Ge}^{4+}$  水解不完全，未形成  $\text{GeO}_2$  沉淀； $6.2 < \text{pH} \leq 12$  时， $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  会一起沉淀； $\text{pH} > 12$  时， $\text{Ge}$  的主要存在形式为  $\text{GeO}_3^{2-}$ ，都会导致沉锗率下降。当  $\text{pH} = 6$  时， $\text{Zn}^{2+}$  未沉淀，说明  $c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \leq K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 。

由题可知， $\text{Zn}^{2+}$  完全沉淀时  $\text{pH} = 8.2$ ，此时  $c(\text{Zn}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，则

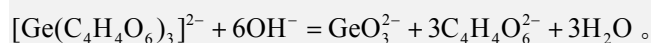
$K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = (1.0 \times 10^{-5}) \times (10^{-(14-8.2)})^2 = 10^{-20.6}$ ，当  $\text{pH} = 6$  时， $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol/L}$ ，为使

$\text{Zn}^{2+}$  不沉淀，则  $c(\text{Zn}^{2+}) \leq \frac{K_{\text{sp}}}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-20.6}}{(10^{-8})^2} = 10^{-0.6} \text{ mol/L}$ 。

（5）“沉锗”时加入生石灰（ $\text{CaO}$ ）， $\text{CaO}$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应生成  $\text{CaSO}_4$ ，故滤渣 2 主要为  $\text{CaSO}_4$ 。

（6）①  $\text{pH}$  升高，锗的萃取率下降的原因： $\text{pH}$  升高时， $\text{Ge}^{4+}$  转化为  $[\text{Ge}(\text{OH})_3]^+$ 、 $\text{GeO}_2$  或  $\text{GeO}_3^{2-}$ ，这些微粒难以与酒石酸形成络合物，导致萃取率下降。

②“反萃取”中，络阴离子  $[\text{Ge}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{2-}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{GeO}_3^{2-}$  和酒石酸根离子，配平离子方程式：



## 10. (2026·山东枣庄·一模)

【答案】(1)适当升高温度、适当提高酸的浓度、搅拌等

(2) 分液漏斗、烧杯 77.27%(或 77.3%)

(3) 加入硫酸, 溶液中  $H^+$  浓度增大, 同时  $Ce^{4+}$  与  $SO_4^{2-}$  结合成  $[CeSO_4]^{2+}$ , 转移至水层, 促使萃取反应平衡向逆反应进行, 提高了 Ce 的反萃取率 还原剂

(4)  $2Ce(OH)_3 + ClO^- + H_2O = 2Ce(OH)_4 + Cl^-$

(5) 15%

【分析】氟碳铈矿(主要含  $CeFCO_3$ ), “氧化焙烧”的目的是将+3价铈氧化成+4价,  $Ce^{4+}$ 能与F结合成 $[CeF_x]^{(4-x)+}$ , 以便后续的提取, 加稀硫酸, 与 $SO_4^{2-}$ 结合成 $[CeSO_4]^{2+}$ , 加萃取剂, 氟洗液, 硫酸体系中 $Ce^{4+}$ 能被萃取剂 $[(HA)_2]$ 萃取, 而 $Ce^{3+}$ 不能, “反萃取”加 $H_2O_2$ , 又将 $Ce^{4+}$ 还原为 $Ce^{3+}$ , 发生反应 $2Ce^{4+} + H_2O_2 = 2Ce^{3+} + O_2\uparrow + 2H^+$ , 加入碱后 $Ce^{3+}$ 转化为沉淀, 加入次氯酸钠将Ce从+3氧化为+4, 加热分解得到产品, 据此分析;

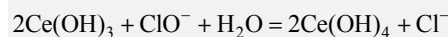
【详解】(1) 提高反应速率, 可将矿石粉碎(或适当升高温度、适当提高酸浓度、搅拌, 任写一种即可);

(2) 萃取分液操作使用的玻璃仪器为分液漏斗、烧杯; 根据分配系数定义  $K_d = \frac{c_{有机}}{c_{水}} = 8.5$ , 设水层浓度为  $c$ , 有机层浓度为  $8.5c$ , 萃取率计算为:

$$\text{萃取率} = \frac{n_{有机}}{n_{总}} \times 100\% = \frac{8.5c \times 20\text{mL}}{8.5c \times 20\text{mL} + c \times 50\text{mL}} \times 100\% \approx 77.3\%$$

(3) 萃取反应为  $Ce^{4+} + n(HA)_2 \rightleftharpoons Ce \cdot (H_{2n-4}A_{2n}) + 4H^+$ , 加入硫酸, 增大  $H^+$  浓度, 同时  $Ce^{4+}$  与  $SO_4^{2-}$  结合成  $[CeSO_4]^{2+}$ , 转移至水层, 促使萃取反应平衡向逆反应进行, 提高了 Ce 的反萃取率; 反萃取后 Ce(IV) 转化为  $Ce^{3+}$ , Ce 被还原, 因此  $H_2O_2$  作还原剂;

(4) 流程中加入  $NaOH$  后体系为碱性,  $ClO^-$  将  $Ce^{3+}$  氧化为  $Ce(OH)_4$  沉淀, 自身被还原为  $Cl^-$ , 离子方程式:

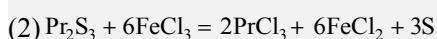


(5) 设  $n(CeO_2) = 4\text{mol}$ ,  $n(Y_2O_3) = 3\text{mol}$ , 则  $n(Ce^{4+}) = 4\text{mol}$ ,  $n(Y^{3+}) = 6\text{mol}$ , 总正电荷 =  $4 \times 4 + 6 \times 3 = 34$ , 因此实际  $n(O^{2-}) = \frac{34}{2} = 17\text{mol}$ ; 总阳离子共  $10\text{mol}$ , 理论纯  $CeO_2$  中对应  $20\text{mol} O^{2-}$ , 因此氧空位数 =  $20 - 17 = 3\text{mol}$ , 空缺率 =  $\frac{3}{3+17} \times 100\% = 15\%$ 。

【点睛】

## 11. (2026·湖北黄石·二模)

【答案】(1)将孪生矿原料粉碎、“溶浸”时搅拌、适当增大  $FeCl_3$  溶液的浓度(答一点即可)



(3)  $6.5 \leq \text{pH} < 8.0$

(4) 380

(5) HCl(稀 HCl、浓 HCl 均可)

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

(7) 温度过高, HF 易挥发 滴加速度过快, 局部浓度过高,  $\text{Pr}^{3+}$  可与  $\text{F}^-$  形成可溶性配合物  $[\text{PrF}_6]^{3-}$ , 降低  $\text{PrF}_3$  的产率

**【分析】** 孪生矿加入  $\text{FeCl}_3$  溶液溶浸, 将金属硫化物中的 S 元素氧化为硫单质, 金属阳离子进入溶液,  $\text{SiO}_2$  和生成的硫单质不溶为滤渣 I, 过滤除去; 滤液中加入双氧水将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为更容易除去的  $\text{Fe}^{3+}$ , 之后调节 pH 除去  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ , 滤渣 II 为氢氧化铁、氢氧化锌沉淀; 过滤后将所得滤液进行多次反复萃取(稀土元素在孪生矿中含量较低), 多次萃取后, 反萃取, 得到  $\text{PrCl}_3$ ;  $\text{PrCl}_3$  与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液反应后转化为  $\text{PrOHCO}_3$ , 再经 HF 溶液“氟化”得到  $\text{PrF}_3$ 。

**【详解】** (1) 根据影响反应速率的因素, 为提高“溶浸”速率, 可采取的措施有: 将孪生矿原料粉碎、“溶浸”时搅拌、适当增大  $\text{FeCl}_3$  溶液的浓度等。

(2) “溶浸”时  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  可被  $\text{FeCl}_3$  氧化, 生成淡黄色的 S 沉淀, 同时生成  $\text{PrCl}_3$  和  $\text{FeCl}_2$ , 根据得失电子守恒和电荷守恒配平反应的离子方程式为:  $6\text{Fe}^{3+} + \text{Pr}_2\text{S}_3 = 2\text{Pr}^{3+} + 6\text{Fe}^{2+} + 3\text{S}$ 。

(3) 调节 pH 的目的是使  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  完全沉淀除去, 而  $\text{Pr}^{3+}$  不沉淀, 因此 pH 要大于等于  $\text{Zn}^{2+}$  沉淀完全的  $\text{pH}=6.5$ , 小于  $\text{Pr}^{3+}$  开始沉淀的  $\text{pH}=8.0$ , 调节 pH 的范围为:  $6.5 \leq \text{pH} < 8.0$ 。

(4) 设加入萃取剂体积为 V, 根据定义  $D = \frac{c(\text{有机})}{c(\text{水})} = 50$ ,  $E = \frac{c(\text{有机}) \cdot V}{c(\text{有机}) \cdot V + c(\text{水}) \cdot 1000} \geq 95\%$ , 代入

$c(\text{有机}) = 50c(\text{水})$ , 化简得  $\frac{50V}{50V + 1000} \geq 0.95$ , 解得  $V \geq 380\text{L}$ 。

(5) 用有机萃取剂 HL 萃取  $\text{Pr}^{3+}$  的原理为  $3\text{HL} + \text{Pr}^{3+} \xrightleftharpoons[\text{反萃取}]{\text{萃取}} \text{PrL}_3 + 3\text{H}^+$ , 反萃取需要增大氢离子浓度使平衡左移, 且后续得到  $\text{PrCl}_3$ , 因此加入 HCl。

(6) “转化”过程中  $\text{Pr}^{3+}$  与  $\text{HCO}_3^-$  发生双水解, 生成  $\text{Pr}(\text{OH})\text{CO}_3$  沉淀和  $\text{CO}_2$ , 配平得到该离子方程式为:  
 $\text{Pr}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- = \text{Pr}(\text{OH})\text{CO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 。

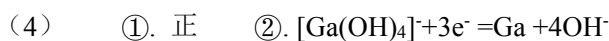
(7) HF 沸点低, 温度过高易挥发, 有毒会污染环境; 根据已知信息, 过量  $\text{F}^-$  会与  $\text{Pr}^{3+}$  生成可溶性配合物  $[\text{PrF}_6]^{3-}$ , 降低产物产率, 因此需要控制温度和滴加速度。

12. (2025 烟台三模, 18)

**【答案】** (1) 防止  $\text{H}_2\text{O}_2$  受热分解

(2) ①.  $4.9 \leq \text{pH} < 5.5$     ②.  $1 \times 10^{-11.6}$     ③. 将  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ , 避免  $\text{Fe}^{3+}$  被萃取

$$(3) \frac{1}{(1+k)^2}$$



【解析】

【分析】炼锌矿渣[主要含铁酸锌  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ，铁酸镓  $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及少量铁]加稀硫酸和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浸出，溶液中主要含有的金属阳离子为： $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ ，难溶性矿渣  $\text{SiO}_2$  经过过滤得到浸出渣，滤液调节 pH 后将  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$  沉淀，过滤后向沉淀中加盐酸和铁粉后，加萃取剂萃取，目的是分离铁元素和镓元素，加 Fe 的目的是将  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ ，便于与  $\text{Ga}^{3+}$  分离，水层含  $\text{Fe}^{2+}$ ；再经过 NaOH 反萃取获得含  $\text{Ga}^{3+}$  的溶液，经电解得到 Ga。

【小问 1 详解】

“酸浸”时加入了  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，温度过高， $\text{H}_2\text{O}_2$  受热分解，因此“酸浸”时温度不宜过高。

【小问 2 详解】

浸出液“调 pH”的目的是将  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  完全转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$  沉淀，而  $\text{Zn}^{2+}$  不沉淀，因此溶液的 pH 范围是  $4.9 \leq \text{pH} < 5.5$ ； $\text{Fe}^{3+}$  恰好沉淀时的浓度为  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时溶液 pH 为 3.2， $c(\text{OH}^-) = 10^{-10.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，可计算出  $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+})c^3(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-10.8})^3 = 1 \times 10^{-37.4}$ ，滤液 pH 为 5.4，

$c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-8.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则此时滤液中残留的  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度为

$$\frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{1 \times 10^{-37.4}}{(1 \times 10^{-8.6})^3} = 1 \times 10^{-11.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

；根据表格信息可知，萃取剂对于  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  的萃取率较高、

而对于  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的萃取率无萃取作用，因此在“转化”过程加入铁粉的目的是将  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ ，避免  $\text{Fe}^{3+}$  被萃取。

【小问 3 详解】

假设 Ga 元素初始浓度为  $c_0$ ，第一次萃取后有机相中 Ga 元素初始浓度为  $c_1$ 、水相中 Ga 元素初始浓度为  $c_2$ ，第二次萃取后有机相中 Ga 元素初始浓度为  $c_3$ 、水相中 Ga 元素初始浓度为  $c_4$ ，由于加入萃取剂体积等于原溶液体积（假设体积为  $V$ ），根据 Ga 物质的量守恒有： $c_0V = c_1V + c_2V$ 、 $c_2V = c_3V + c_4V$ ，则

$$c_0 = c_1 + c_3 + c_4 = kc_2 + c_3 + c_4 = k(c_3 + c_4) + c_3 + c_4 = (1+k)(c_3 + c_4) = (1+k)(kc_4 + c_4) = (1+k)^2 c_4$$

，水层中 Ga 元素

的残留率为  $\frac{c_4}{c_0} = \frac{1}{(1+k)^2}$ 。

【小问 4 详解】

①粗镓在电解中失电子溶解进入溶液，在电解池中作为阳极，与电源正极相连；

②镓溶解生成的  $\text{Ga}^{3+}$  与  $\text{NaOH}$  溶液反应生成  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ，电解池阴极（高纯镓）中  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$  得电子生成  $\text{Ga}$ ，电极反应式为  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$ 。

13. （2026·安徽滁州·一模）

【答案】(1)  $3\text{d}^7$

(2)  $\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 = \text{MnSO}_4$

(3)  $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[200^\circ\text{C}]{\text{高压}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+$  防止形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体，防止其吸附其他金属阳离子，造成产率

下降

(4)  $10^{-1.6}$

(5)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.018

【分析】深海多金属结核经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸浸、 $\text{SO}_2$  还原后，滤液在  $200^\circ\text{C}$  高压、 $\text{pH}=3.2$  条件下通空气“沉铁”得到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ；调节  $\text{pH}=5.0$ “沉铝”得到  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ；余液经两次萃取分离，第一次萃取获得  $\text{CuSO}_4$  溶液，第二次萃取后余液电解得到  $\text{Mn}$ ，最终获得电池级镍钴锰混合溶液，整个流程通过酸浸还原、分步沉淀、萃取分离、电解实现金属资源的分离与回收。

【详解】(1)  $\text{Co}$  的原子序数为 27，核外电子排布为  $[\text{Ar}]3\text{d}^7 4\text{s}^2$ ，失去 2 个  $4\text{s}$  电子形成  $\text{Co}^{2+}$ ，故价层电子排布式为  $3\text{d}^7$ 。

(2)  $\text{SO}_2$  为还原剂，将  $\text{MnO}_2$  还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ，自身被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ，结合酸性环境，反应为：

$\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 = \text{MnSO}_4$ 。

(3) ①在高压、 $200^\circ\text{C}$ 、酸性条件下， $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  并脱水生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，配平得：

$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[200^\circ\text{C}]{\text{高压}} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+$ 。

②已知金属氢氧化物胶体能吸附金属阳离子，加热至高温可防止形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体，避免其吸附其他金属阳离子，造成目标产物产率下降。

(4) “沉铝”时  $\text{pH}=5.0$ ，则  $c(\text{OH}^-) = 10^{-(14-5.0)} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10^{-9} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由表格知， $\text{Cu}^{2+}$  完全沉淀的  $\text{pH}=6.7$ ，此时  $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \times (10^{-(14-6.7)})^2 = 1.0 \times 10^{-19.6}$ ，

pH = 5.0 时, 未产生  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀, 则:  $c(\text{Cu}^{2+}) \leq \frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-19.6}}{(10^{-9})^2} = 10^{-1.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

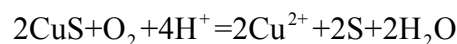
(5) ① 萃取剂 HR 萃取  $\text{Cu}^{2+}$  的反应为:  $2\text{HR}(\text{有机}) + \text{Cu}^{2+}(\text{水}) \rightleftharpoons \text{CuR}_2(\text{有机}) + 2\text{H}^+(\text{水})$ 。要使平衡逆向移动, 析出  $\text{Cu}^{2+}$  得到  $\text{CuSO}_4$  溶液, 需加入酸增大  $c(\text{H}^+)$ , 且不引入杂质, 故试剂为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

② 由题, 分配比  $D(\text{Cu}^{2+}) = \frac{c(\text{Cu}^{2+})_{\text{有机}}}{c(\text{Cu}^{2+})_{\text{水}}} = 16$ 。设平衡后水层中  $c(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则有机层中

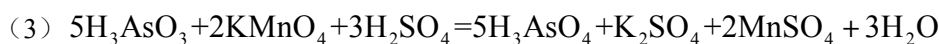
$c(\text{Cu}^{2+}) = 16x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据铜元素守恒, 初始  $n(\text{Cu}^{2+}) = 0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , 平衡时  $0.02x + 0.005 \times 16x = 1.8 \times 10^{-3}$ , 解得  $x = 0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

14. (2025 滨州二模, 18)

【答案】 (1) ①. 空气中氧气可做氧化剂, 将金属硫化物中的 S 氧化为硫单质, 促进硫化物的浸出 ②.



(2)  $\text{CaSO}_4$



(4) ①. B ②. pH 过小,  $\text{AsO}_4^{3-}$  浓度低, 不利于  $\text{FeAsO}_4$  沉淀的形成, pH 过大,  $\text{Cu}^{2+}$  形成沉淀, 入渣率较高 (5) 90.91 (6) BD

【解析】

【分析】烟尘(含  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  等)通入空气, 用废酸(主要含  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )浸取, 过滤得滤渣 S, 滤液主要为,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ , 通入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  得到滤渣  $\text{CaSO}_4$ , 加入  $\text{KMnO}_4$  深度氧化,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  全部被氧化为  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , 加入石灰中和除砷、铁(以  $\text{FeAsO}_4$  形式), 加入有机萃取  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$ ), 反萃取得到硫酸铜, 电解得到铜单质, 据此分析;

【小问 1 详解】

氧化浸出时, 鼓入空气的主要目的是空气中氧气可做氧化剂, 将二价铁氧化成三价铁, 氧化  $\text{CuS}$  生成  $\text{CuSO}_4$ 、S 单质, 促进硫化物的浸出;  $\text{CuS}$  参与反应的离子方程式为  $2\text{CuS} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

【小问 2 详解】

根据分析可知, 滤渣的主要成分是  $\text{CaSO}_4$ ;

【小问 3 详解】

深度氧化中  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  全部被氧化为  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  做氧化剂, Mn 化合价由 +5 降至 +2, As 化合价由 +3 升至

+5, 根据化合价升高总和相等, 该转化的化学反应方程式为



【小问 4 详解】

在 pH=2.0 时, 溶液中的砷、铁质量浓度( $\rho$ )很小, 同时砷、铁的入渣率较高、铜的入渣率较低, 故选 B; 原因是: pH 过小,  $\text{AsO}_4^{3-}$  浓度低, 不利于  $\text{FeAsO}_4$  沉淀的形成, pH 过大,  $\text{Cu}^{2+}$  形成沉淀, 入渣率较高;

【小问 5 详解】

根据已知列三段式:

	$\text{Cu}^{2+}$	+	$2\text{HR}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CuR}_2$	+	$2\text{H}^+$	
起始 $\text{mol/L}$	0.055						0.01	, 铜的萃取率为
改变 $\text{mol/L}$	0.05					0.1		
多次萃取后 $\text{mol/L}$	0.005					0.11		

$$\frac{0.05\text{mol/L}}{0.055\text{mol/L}} \times 100\% \approx 90.91\%;$$

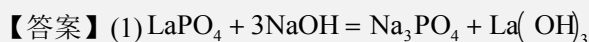
【小问 6 详解】

- A. 反萃取剂可选择稀硫酸以提高反萃取率, 浓硫酸氢离子浓度低, 不利于萃取平衡逆移, A 错误;
- B. 分液漏斗使用前, 上口塞子和活塞有两处需检查是否漏液, B 正确;
- C. 经几次振荡并放气后, 分液漏斗放置在铁架台上静置分层, C 错误;
- D. 萃取是  $\text{Cu}^{2+}$  被转移至有机相, 反萃取后,  $\text{Cu}^{2+}$  被转移至水相, D 正确;

故选 BD。

## 第二部分 练习题

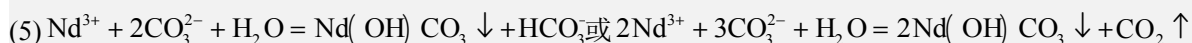
1. (2026·黑龙江齐齐哈尔·二模)



(2)  $\text{SiO}_2$

(3) 4.7

(4) AC



(6) 75% 4

【分析】本题用独居石制备  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 先加入浓 NaOH 进行碱分解将难溶于酸的  $\text{RePO}_4$  转化为可溶于酸的  $\text{Re}(\text{OH})_3$ , “水浸过滤”后的滤渣为  $\text{Re}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 再加入盐酸酸溶过滤, 因为  $\text{SiO}_2$  只溶于氢氟酸, 在盐酸中不溶解, 其他固体均发生酸碱中和反应, 因此滤渣只有  $\text{SiO}_2$ , 然后调节 pH 将  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$

完全沉淀除去，将滤液进行分液，水相里主要为  $\text{LaCl}_3$ ，加入草酸溶液后生成草酸镧沉淀，煅烧得到  $\text{La}_2\text{O}_3$ ；有机相主要为  $\text{NdR}_3$ ，反萃取后加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  生成碱式碳酸铈，煅烧后得到  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ；

【详解】(1) “碱分解”的目的是将难溶于酸的  $\text{RePO}_4$  转化为可溶于酸的  $\text{Re}(\text{OH})_3$ ，“碱分解”时  $\text{LaPO}_4$  发生反应的化学方程式为  $\text{LaPO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{La}(\text{OH})_3$ 。

(2) “水浸过滤”后的滤渣为  $\text{Re}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{SiO}_2$ ，根据分析  $\text{SiO}_2$  不与  $\text{HCl}$  反应，滤渣 1 的成分为  $\text{SiO}_2$ ；

(3) 室温下， $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-33}$ ，调节 pH 时生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀，

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{c(\text{Al}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-33}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 10^{-9.3}, \text{ pH} = 14 - 9.3 = 4.7, \text{ 控制 pH 的最小值为 } 4.7;$$

(4) 提高反萃取率即  $\text{Nd}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{HR}(\text{org}) \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} \text{NdR}_3(\text{org}) + 3\text{H}^+(\text{aq})$  反应平衡向逆向移动；

A. 加入强酸，增大水相中  $c(\text{H}^+)$ ，反应平衡逆向移动，可提高反萃取率，A 正确；

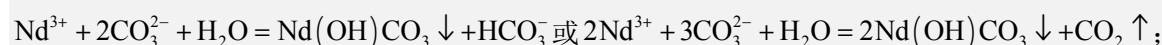
B. 加入弱碱，中和水相中的  $\text{H}^+$ ，反应平衡正向移动，不可提高反萃取率，B 错误；

C. 反萃取为吸热反应，升高温度，可提高反萃取率，C 正确；

D. 反应达到平衡时，无限延长反萃取搅拌时间，不可提高反萃取率，D 错误；

故选 AC；

(5) “沉铈”时加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液将  $\text{Nd}^{3+}$  转化为  $\text{Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$  沉淀，该反应的离子方程式为



(6) 当  $x=1.5$  时， $\text{LaNi}_x$  合金的化学式为  $\text{LaNi}_{1.5}$ ，1 个晶胞中 La 的数目为  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ，则 Ni 的数目为 6，四面体空隙的填充率为  $6/8 = 75\%$ ；由题图可知，该晶胞中由 La 组成的八面体空隙平均有 4 个。

## 2. (2026·浙江·二模)

【答案】C

【分析】铝硅酸盐先加热熔融，然后冷却到其玻璃态，再加入稀硫酸酸浸过滤，滤渣的成分为生成的  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ，“滤液 1”中有  $\text{Be}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ，加入含 HA 的煤油将  $\text{Be}^{2+}$  萃取到有机相中，水相 1 中含有  $\text{Al}^{3+}$ ，有机相为  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2$ ，加入过量氢氧化钠反萃取  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2$  转化为  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  进入水相 2 中，最后对水相 2 加热过滤，分离出  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，通过系列操作得到金属铍。

【详解】A. “萃取”时，加入含 HA 的煤油，HA 浓度增大，利于  $\text{Be}^{2+} + 4\text{HA} \rightleftharpoons \text{BeA}_2(\text{HA})_2 + 2\text{H}^+$  平衡正向进行，A 正确；

B. “水相 2”经加热、过滤除去  $\text{Be}(\text{OH})_2$  后得到的滤液 2 中含有 NaOH，可以循环进入反萃取分液步骤再利用，B

正确；

C. 根据分析，“萃取分液”的目的是分离 Be 和 Al 元素，C 错误；

D. 加入过量氢氧化钠反萃取  $\text{BeA}_2(\text{HA})_2$  转化为  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  进入水相 2 中，则“反萃取”后，Be 元素主要以  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$  形式存在，D 正确；

故选 C。

3. (2024 枣庄一模, 17)

【答案】(1)  $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$

(2) ①.  $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $1.0 \times 10^{2a-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ②. 在酸浸中循环利用  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ③. 变速

④. 变速降温下析出的固体颗粒大小更集中(粒径统一度大)等

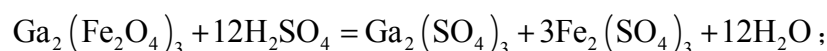
(3) ①. Fe ②.  $\text{Ga}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$  ③.  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$

【解析】

【分析】锌矿渣 [主要成分  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ] 通入空气，加入硫酸进行酸浸，去除浸出渣，再加入氨水调节 pH 为 5.5，得到滤液①， $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  转化为沉淀，固体①加入过量氨水，洗涤得到滤液②和固体②，固体②加入盐酸和物质 A 溶解转化，物质 A 为 Fe，还原出 Ga，镓和铝位于同一主族，性质相似，利用萃取剂萃取去水相，有机相再加入过量氢氧化钠溶液反萃取得到有机相和物质 B 为  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ，经一系列操作得到 GaN；

【小问 1 详解】

“酸浸”过程中  $\text{Ga}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$  与硫酸反应生成硫酸镓和硫酸铁，发生反应的化学方程式为



【小问 2 详解】

根据表中数据可知， $\text{Cu}^{2+}$  开始沉淀时浓度为  $0.22 \text{ mol/L}$ ， $\text{pH}=4.5$ ，则  $c(\text{OH}^-)=10^{-9.5} \text{ mol/L}$ ，

$K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+})c^2(\text{OH}^-) = 0.22 \times (10^{-9.5})^2 = 2.2 \times 10^{-20}$ ，用氨水调节  $\text{pH}=5.5$ ，故滤液①中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度

为： $\frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{(10^{-8.5})^2} = 2.2 \times 10^{-3}$ ；或完全沉淀时  $\text{pH}=a$ ， $c(\text{OH}^-)=10^{a-14} \text{ mol/L}$ ， $\text{Cu}^{2+}$  的浓度

$c \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+})c^2(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{2a-33}$ ，用氨水调节  $\text{pH}=5.5$ ，故滤液①中  $\text{Cu}^{2+}$  的

浓度为： $\frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{1.0 \times 10^{2a-33}}{(10^{-8.5})^2} = 1.0 \times 10^{2a-16}$ ；

从工业经济性考虑，电解滤液①得到的产物，可用于回收金属，还可用于在酸浸中循环利用  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ；

结合图中信息可知，在变速降温的情况下析出的固体颗粒大小更集中（粒径统一度大）等；

**【小问 3 详解】**

根据分析可知，物质 A 的化学式为 Fe；反萃取过程中物质 B 会溶于水相分离，生成物质 B 的离子方程式为

$\text{Ga}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ；若通过电解物质 B 的溶液可以得到单质 Ga，则阴极上  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$  得电子产生 Ga，

电极反应式为  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$ 。

4. （2025 菏泽二模，17）

**【答案】**（1） $\text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Ge}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$

（2） ①. 分液 ②. 若要完全沉淀  $\text{Zn}^{2+}$ ，溶液的 pH 至少需调至 8.2，此时  $\text{Ni}^{2+}$  也接近沉淀完全，所以此方法不正确

（3） ①. 随着 pH 的升高  $\text{H}^+$  被消耗，促进萃取金属离子的反应正向移动 ②. 98

（4） ①. Ni ②. AC

**【解析】**

**【分析】**向锗矿石( $\text{NiS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{GeS}_2$ ，含  $\text{SiO}_2$  等杂质)中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行氧化酸浸，氧化酸浸时，发生

$\text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Ge}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$ 、 $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} \downarrow$ 、

$\text{NiS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} \downarrow$  反应，将 S 元素氧化为 S 单质， $\text{SiO}_2$  不反应，过滤得到滤渣为 S、 $\text{SiO}_2$ ，

过程中得到硫酸锌、硫酸镍，需注意：锗在硫酸中的存在形式： $\text{pH} < 2$  时主要为  $\text{Ge}^{4+}$ ， $2 < \text{pH} < 7$  时主要为  $\text{GeO}_2$

沉淀，加入氧化锌调节 pH，操作 1 为过滤，滤渣为氧化锗，经还原得到锗；滤液含有硫酸锌、硫酸镍，加入稀

硫酸调 pH 后萃取，分液，萃余液为硫酸镍，加入  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  后电解得到 Ni；有机相中经反萃取得到硫酸锌溶液，

结晶得到  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，据此回答。

**【小问 1 详解】**

由信息可知“氧化酸浸”时，控制溶液  $\text{pH} \approx 1.5$ ，锗在硫酸中的存在形式主要为  $\text{Ge}^{4+}$ ，故  $\text{GeS}_2$  反应的离子方

程式为  $\text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Ge}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$ ；

**【小问 2 详解】**

由流程可知，“操作 2”是分液；由  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  (以  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  计)开始沉淀的 pH 分别为 6.2 和 6.9，完全沉淀

时的 pH 分别为 8.2 和 8.9 可知，若要完全沉淀  $\text{Zn}^{2+}$ ，溶液的 pH 至少需调至 8.2，此时  $\text{Ni}^{2+}$  也接近沉淀完全，

所以此方法不正确；

**【小问 3 详解】**

①由萃取原理  $\text{M}^{2+}(\text{水相}) + 2\text{HR}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{MR}_2(\text{有机相}) + 2\text{H}^+(\text{水相})$  可知，随着 pH 的升高  $\text{H}^+$  被消耗，

促进萃取金属离子的反应正向移动；

②设滤液中  $\text{Zn}^{2+}$  初始物质的量为  $n_0$ ，加入等体积萃取剂后，设水相体积和有机相体积均为  $V$ ，已知

$$\frac{c_{\text{有机相}}(\text{ZnR}_2)}{c_{\text{水相}}(\text{Zn}^{2+})} = 48, \text{ 设萃取后水相中 } n(\text{Zn}^{2+}) = x, \text{ 则有机相中 } \text{ZnR}_2 = n_0 - x, \text{ 根据}$$

$$\frac{c_{\text{有机相}}(\text{ZnR}_2)}{c_{\text{水相}}(\text{Zn}^{2+})} = \frac{\frac{n_0 - x}{V}}{\frac{x}{V}} = 48, \text{ 即 } \frac{n_0 - x}{x} = 48, \text{ 解得 } x = \frac{n_0}{49}, \text{ 萃取率}$$

$$= \frac{n_0 - x}{n_0} \times 100\% = \frac{n_0 - \frac{n_0}{49}}{n_0} \times 100\% = \frac{48}{49} \times 100\% \approx 98\% ;$$

【小问 4 详解】

电解制备 Ni 时，阴极发生还原反应， $\text{Ni}^{2+}$  得到电子生成 Ni，阴极电极材料一般为待制备金属，所以阴极电极材料为 Ni；由分析知，加入稀硫酸调 pH 后萃取，分液，萃余液为硫酸镍和稀硫酸，加入  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  后生成硫酸镍，

电解硫酸镍溶液，发生  $2\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \uparrow$  反应，得到 Ni 和硫酸，可以返回到氧化酸浸

和调节 pH、萃取中循环使用，故选 AC。

5. (2026·河南许昌模拟)

【答案】(1)  $4s^2 4p^3$

(2)适当增大稀硫酸的浓度、适当升高温度、将粗铅矿粉碎(言之有理即可)

(3)  $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(4)富集铟元素，除去杂质  $\text{Fe}^{2+}$

(5) 90% >

(6)正

【分析】酸浸加入稀硫酸溶解金属氧化物，实现可溶性金属离子与难溶杂质的分离，其反应原理为

$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ；滤渣 I 有

$\text{PbSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ ；加铁粉还原  $\text{Fe}^{3+}$ 、避免  $\text{Fe}^{3+}$  干扰后续萃取，滤渣 II 有铁粉；利用萃取剂 A 的选择性，分离  $\text{In}^{3+}$  与

$\text{Fe}^{2+}$ ，富集  $\text{In}^{3+}$ ， $\text{InR}_3$  易溶于有机相， $\text{Fe}^{2+}$  不参与萃取，留在水相；反萃取将  $\text{In}^{3+}$  从有机相转移回水中，获得高浓度的含铟溶液；加锌板，利用锌的金属活动性强于铟，置换出金属铟，获得粗铟；电解过程除去粗铟中的杂质，获得精铟。由此解题。

【详解】(1) As 为第四周期第 VA 族元素，核外电子排布式为  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$ ，其价电子排布式为  $4s^2 4p^3$ 。

(2) 加快酸浸速率可通过适当增大稀硫酸的浓度、适当升高温度、将粗铅矿粉碎等实现。

(3) 酸浸时,  $\text{SiO}_2$  不与稀硫酸反应, 进入滤渣 I;  $\text{SiO}_2$  是酸性氧化物, 可与强碱  $\text{KOH}$  反应, 其反应的化学方程式为  $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 已知萃取剂 A 对三价金属离子有选择性, 且萃取反应为  $\text{In}^{3+} + 3\text{HR}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{InR}_3(\text{有机相}) + 3\text{H}^+$ 。萃取: 将  $\text{In}^{3+}$  从水相转移到有机相, 实现  $\text{In}^{3+}$  与其他杂质离子的分离; 反萃取: 加入盐酸使平衡逆向移动, 将  $\text{In}^{3+}$  从有机相重新转移到水相, 富集  $\text{In}^{3+}$ , 提高纯度。

(5) 分配系数  $(\frac{\text{有机相中InR}_3\text{的浓度}}{\text{水相中In}^{3+}\text{的浓度}})$  为 9, 说明在平衡时, 有机相中的  $\text{InR}_3$  的浓度是水相中的  $\text{In}^{3+}$  的 9 倍, 设初始水相中  $\text{In}^{3+}$  的浓度为  $c$ , 因为是等体积萃取, 萃取后水相中  $\text{In}^{3+}$  的浓度为  $\frac{c}{10}$ , 有机相中  $\text{InR}_3$  的浓度为  $\frac{9c}{10}$ , 萃取率为  $\frac{9}{10} \times 100\% = 90\%$ ;

单次萃取的萃取率为 90%, 残留率为 10%, 经过 3 次萃取后水相中  $\text{In}^{3+}$  的浓度为  $0.001c$ , 萃取率  $a = 99.9\%$ , 而如果一次性用三倍体积的萃取剂萃取, 则萃取后水相中  $\text{In}^{3+}$  的浓度为  $\frac{c}{10}$ , 有机相中  $\text{InR}_3$  的浓度为  $\frac{9c}{10}$ , 萃取率

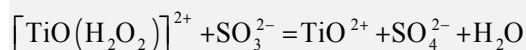
$$b = \frac{\frac{9}{10}c \times 3V}{\frac{9}{10}c \times 3V + \frac{1}{10}cV} \times 100\% = \frac{27}{28} \times 100\%, \text{ 因此, } a > b。$$

(6) 电解精炼钢时, 粗钢作阳极, 连接电源正极; 纯钢作阴极, 连接电源负极。

6. (2026·广东·模拟预测)

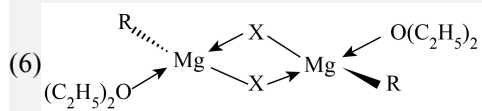
【答案】(1)  $3d^2 4s^2$

(2) 提供配体, 生成稳定的配离子  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  进入水层, 便于分离出钛



(4)  $2.8 \times 10^{-6}$

(5) 83.3% 提高分配比 D 或增大相比 V 或增加萃取级数



【分析】钛白酸性废水(含  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{TiO}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等离子)加入有机萃取剂, 有机层含有:  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{TiO}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ , 用稀硫酸和  $\text{H}_2\text{O}_2$  洗涤,  $\text{TiO}^{2+}$  转化为  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  进入水相中, 经过亚硫酸钠转化, 用热水沉钛得到  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 加热分解得到  $\text{TiO}_2$ ; 有机层再经过用  $\text{NaOH}$  溶液(过量)反萃取并过滤, 得到  $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$ , 滤渣用 10% 的盐酸溶解富集, 得到  $\text{ScCl}_3$  溶液, 最后得到  $\text{ScCl}_3$  用  $\text{Mg}$  热还原得到  $\text{Sc}$ 。

【详解】(1) Ti 是 22 号元素，基态原子电子排布为  $[Ar]3d^24s^2$ ，故价电子排布式为  $3d^24s^2$ 。

(2)  $H_2O_2$  作为配体，与  $Ti^{4+}$  形成稳定的配离子  $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$ 。该配离子易溶于水，使钛元素进入水层，从而实现与有机层的分离；转化过程中  $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$  中 -1 价 O 被  $SO_3^{2-}$  还原， $SO_3^{2-}$  被氧化为  $SO_4^{2-}$ ，配平得到离子方程式为  $[TiO(H_2O_2)]^{2+} + SO_3^{2-} = TiO^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$ 。

(3)  $Sc(OH)_3$  与  $Al(OH)_3$  类似，具有两性。 $Al(OH)_3$  在过量强碱中会溶解生成  $[Al(OH)_4]^-$ ，已知  $Sc^{3+}$  易形成八面体的配离子，因此  $Sc^{3+}$  的配位数为 6， $Sc(OH)_3$  在过量强碱中溶解，生成六羟基合钪酸钠  $Na_3[Sc(OH)_6]$ ，化学方程式为： $Sc(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Sc(OH)_6]$ 。

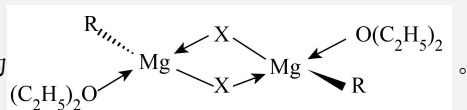
(4) 已知  $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 2.8 \times 10^{-39}$ ，pH = 3 时， $c(H^+) = 10^{-3} mol/L$ ，因此  $c(OH^-) = 10^{-11} mol/L$ 。

根据溶度积公式  $K_{sp} = c(Fe^{3+}) \cdot c^3(OH^-)$ ，代入数值计算  $c(Fe^{3+}) = \frac{K_{sp}}{c^3(OH^-)} = 2.8 \times 10^{-6} mol/L$ 。

(5) 萃取率  $E = \frac{D \cdot V_{有机}}{D \cdot V_{有机} + V_{水}} \times 100\%$ 。代入  $D = 10$ ， $V_{水} = 1000L$ ， $V_{有机} = 500L$ ，得

$E = \frac{10 \times 500}{10 \times 500 + 1000} = \frac{5000}{5000 + 1000} = \frac{5000}{6000} \approx 83.3\%$ 。提高萃取率可通过增大 D（如调节 pH 或换萃取剂），增大有机相体积或多级萃取。

(6) 格氏试剂  $RMgX$  在乙醚中以二聚体存在，乙醚氧原子与镁配位，镁的配位数为 4，两个  $RMgX$  单元通过氯桥连接，形成环状结构，其结构为



7. (2026·辽宁丹东·一模)

【答案】(1) 1: 2

(2)  $SiO_2$        $CaSO_4$

(3)  $Na_2SO_3$       B

(4)  $3H_2C_2O_4 + 2CO_3^{2-} = 2HC_2O_4^- + C_2O_4^{2-} + 2H_2O + 2CO_2 \uparrow$       温度高于  $80^\circ C$  后，随着温度的升高，草酸钪的溶解度增大，致使钪的沉淀率下降

(5) 75

【分析】熔炼渣硫酸酸浸后过滤，浸渣为二氧化硅和硫酸钙，滤液中主要含  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Sc^{3+}$  等，萃取剂萃取三种离子形成萃取液，加入亚硫酸钠和氢氧化钠经反萃取分离铁元素和钪元素，使钪元素沉淀，经硝酸酸溶后，加草酸氢钾和草酸钾混合溶液沉钪，形成草酸钪沉淀，再经过一系列处理得到钪，据此分析。

【详解】(1) Sc 是 21 号元素，基态原子价层电子排布式为  $3d^14s^2$ ，价层电子中 d 能级共 1 个电子，s 能级共 2

个电子，故比值为1:2；

(2) 赤泥熔炼渣用硫酸酸浸， $SiO_2$ 不与硫酸反应，沉淀析出； $CaO$ 与硫酸反应生成微溶的 $CaSO_4$ ，因此浸渣主要成分为 $SiO_2$ 和 $CaSO_4$ ；

(3) 根据沉淀率图像，要分离 Sc 和 Fe，需要将 $Fe^{3+}$ 还原为 $Fe^{2+}$ ，可使二者在较低 pH 下完全分离，因此 X 需要选还原剂 $Na_2SO_3$ ；要实现分离，需要 Fe 沉淀率最小，同时 Sc 沉淀率接近 100%，pH=2 符合要求，故选 B；

(4) 按 $n(K_2CO_3):n(H_2C_2O_4)=2:3$ 反应，生成 $KHC_2O_4$ 、 $K_2C_2O_4$ 、 $CO_2$ 和水，配平得离子方程式  
 $3H_2C_2O_4 + 2CO_3^{2-} = 2HC_2O_4^- + C_2O_4^{2-} + 2H_2O + 2CO_2 \uparrow$ ；根据题干已知信息， $Sc_2(C_2O_4)_3$ 的溶解度随温度升高而增大，因此 80℃后温度升高，草酸铈的溶解度增大，致使铈的沉淀率下降；

(5) 设 Sc 总物质的量为  $n$ ，有机相 Sc 物质的量为  $n_{有}$ ，水相为  $n - n_{有}$ ，水相体积 100mL，有机相体积 60mL，

根据分配系数： $K_d = \frac{c(\text{有机})}{c(\text{水})} = \frac{\frac{n_{有}}{60}}{\frac{n - n_{有}}{100}} = 5$ ，解得  $\frac{n_{有}}{n} = 0.75$ ，因此萃取率为 75%。

8. (2026·辽宁大连·一模)

【答案】(1) $4d^15s^2$

(2) $4CeFCO_3 + O_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 3CeO_2 + CeF_4 + 4CO_2$

(3) $Al(OH)_3$ 、 $CeO_2$

(4) $Mg^{2+}$

(5) 阳离子交换      75      盐酸(填“稀盐酸”、“浓盐酸”均可)

(6) 多次萃取，使  $Y^{3+}$  和  $La^{3+}$  得到充分的分离，水相中  $Y^{3+}$  纯度高；焙烧  $Y_2(C_2O_4)_3$  的过程中有大量气体生成，导致生成的  $Y_2O_3$  为疏松的结构

【分析】该工艺以氟碳铈矿为原料，先焙烧将稀土转化为氧化物，再经稀盐酸浸出、调 pH 除去  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  杂质和不溶的  $CeO_2$ ，得到含  $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$  的滤液，之后经草酸沉淀、焙烧、稀盐酸酸浸后，通过萃取法分离 Y 和 La，水相沉钇后焙烧得到  $Y_2O_3$ ，有机相反萃取得到  $LaCl_3$ ，实现了钇、镧的综合回收。

【详解】(1) Sc 的原子序数为 21，Y 原子序数为  $21+18=39$ ，Y 位于第五周期第 III B 族，基态价层电子排布式为  $4d^15s^2$ 。

(2)  $CeFCO_3$  中 Ce 为 +3 价，焙烧后被  $O_2$  氧化为 +4 价的  $CeO_2$  和  $CeF_4$ ，同时生成二氧化碳，根据原子守恒和得失电子守恒配平得到反应方程式为  $4CeFCO_3 + O_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 3CeO_2 + CeF_4 + 4CO_2$ 。

(3) 调  $pH=5$ ，根据完全沉淀  $pH$  可知， $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  均完全沉淀；结合已知信息， $CeO_2$  不溶于稀盐酸，因此

滤渣 1 除  $Fe(OH)_3$  外, 还有  $Al(OH)_3$  和  $CeO_2$ 。

(4)  $Fe$ 、 $Al$  已经在调 pH 时沉淀除去,  $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$  和草酸反应生成草酸盐沉淀, 杂质中剩余未沉淀的金属离子只有  $Mg^{2+}$ , 因此滤液 2 的主要金属离子为  $Mg^{2+}$ 。

(5) ①该过程水相中的阳离子  $R^{3+}$  进入有机相, 有机相交换出阳离子  $H^+$  到水相, 属于阳离子交换萃取。

②分配系数  $K = \frac{c_{有机}(La^{3+})}{c_{水}(La^{3+})} = \frac{\frac{n_{有机}}{V_{有机}}}{\frac{n_{水}}{V_{水}}} = 10$ , 结合流程信息可得到本次萃取的体积: 水相为 100mL 稀盐酸溶解体系,

即  $V_{水} = 100\text{mL}$ , 单次萃取用 30mL 有机相, 即  $V_{有} = 30\text{mL}$ 。代入  $V_{水} = 100\text{mL}$ 、 $V_{有机} = 30\text{mL}$ , 得  $n_{有机} = 3n_{水}$ , 萃

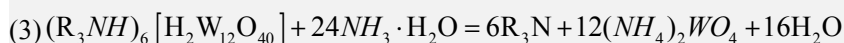
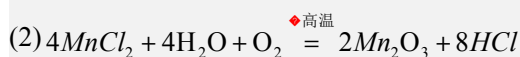
$$\text{取率} = \frac{n_{有机}}{n_{总}} \times 100\% = \frac{3n_{水}}{3n_{水} + n_{水}} \times 100\% = 75\%。$$

③萃取平衡为可逆反应, 增大  $H^+$  浓度可使平衡逆向移动, 实现反萃取, 目标产物为氯化物, 因此加入盐酸。

(6) 草酸钪焙烧分解时, 草酸根分解生成  $CO$ 、 $CO_2$  等大量气体, 气体逸出后使  $Y_2O_3$  疏松多孔, 且流程中经过多次萃取, 使  $Y^{3+}$  和  $La^{3+}$  得到充分的分离, 水相中  $Y^{3+}$  纯度高, 最终得到高纯度疏松的  $Y_2O_3$ 。

## 9. (2026·河北张家口·二模)

【答案】(1) 增大反应物接触面积, 加快酸浸速率, 使酸浸更充分 控制盐酸的加入速率 (或分批缓慢加入盐酸, 合理即可)



(4) 初始  $c(SO_4^{2-})$  过低时, 反应速率慢, 相同时间内反应不完全, 转化率低; 初始  $c(SO_4^{2-})$  过高时, 沉淀转化过快, 生成的  $BaSO_4$  会覆盖在  $BaCO_3$  表面, 阻碍反应继续进行, 转化率降低, 因此初始  $c(SO_4^{2-}) = 0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时转化率最高

(5) 除去未反应的  $BaCO_3$  杂质 将溶液中的  $Ba^{2+}$  转化为  $BaSO_4$ , 提高  $BaSO_4$  的产率

(6) 反萃取生成的  $R_3N$  (三烷基胺) 可循环至“萃取”工序 (合理即可)

【分析】该工艺流程以黑钨精矿为原料, 经磨矿、盐酸酸浸分离得到粗钨酸和含金属氯化物的酸母液, 粗钨酸依次经碳酸钠碱浸、硫酸酸化、三烷基胺萃取、氨水反萃取得到目标产物  $(NH_4)_2WO_4$  溶液, 萃余液经碳酸钡转化、加盐酸和硫酸纯化得到纯硫酸钡, 酸母液通入空气经雾化-氧化热解得到  $Fe_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $CaO$  副产物, 过程中还可实现  $HCl$  等物料的循环利用。

【详解】(1) 磨矿的目的是增大接触面积, 加快反应速率, 使反应更充分; 黑钨精矿中的  $CaCO_3$  会和盐酸快速

反应生成大量  $CO_2$ ，控制加酸速率可避免短时间生成过多气体，防止冒槽。

(2) 酸浸后  $Mn$  以  $MnCl_2$  形式存在于酸母液中，被空气中  $O_2$  氧化热解生成  $Mn_2O_3$ ，根据得失电子守恒，每个  $Mn$  升 1 价，1 个  $O_2$  降 4 价，化学方程式为  $4MnCl_2 + 4H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2Mn_2O_3 + 8HCl$ 。

(3) 萃取后  $R_3NH^+$  结合钨聚合阴离子进入有机相，反萃取时  $R_3NH^+$  与  $NH_3 \cdot H_2O$  提供的  $OH^-$  反应生成  $R_3N$ ，钨转化为钨酸铵，化学方程式为  $(R_3NH)_6[H_2W_{12}O_{40}] + 24NH_3 \cdot H_2O = 6R_3N + 12(NH_4)_2WO_4 + 16H_2O$ 。

(4) 初始  $c(SO_4^{2-})$  过低时，反应速率慢，相同时间内反应不完全，转化率低；初始  $c(SO_4^{2-})$  过高时，沉淀转化过快，生成的  $BaSO_4$  会覆盖在  $BaCO_3$  表面，阻碍反应继续进行，转化率降低，因此初始  $c(SO_4^{2-}) = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时转化率最高。

(5) 钡转化后产物中还有未反应的  $BaCO_3$ ， $HCl$  可将未反应的  $BaCO_3$  溶解除去；溶解产生的  $Ba^{2+}$  加硫酸转化为  $BaSO_4$ ，提高产率。

(6) 流程中反萃取再生的萃取剂  $R_3N$  可返回萃取步骤循环使用。

#### 10. (2026·黑龙江哈尔滨·一模)

【答案】(1)  $4d^1 5s^2$



(3)  $Al(OH)_3$        $CeO_2$

(4) 阳离子交换      75%       $HCl$

(5) 焙烧  $Y_2(C_2O_4)_3$  的过程中有大量的  $CO$ 、 $CO_2$  生成，导致生成的  $Y_2O_3$  为疏松的

【分析】该工艺以氟碳铈矿为原料，先氧化焙烧将稀土转化为氧化物，再经稀盐酸浸出、调  $pH$  除去  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  杂质和不溶的  $CeO_2$ ，得到含  $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$  的滤液，之后经草酸沉淀、焙烧、稀盐酸酸浸后，通过萃取法分离  $Y$  和  $La$ ，水相沉钇后焙烧得到  $Y_2O_3$ ，有机相反萃取得到  $LaCl_3$ ，实现了钇、镧、铈的综合回收。

【详解】(1)  $Sc$  是第四周期第ⅢB族元素， $Y$  位于  $Sc$  下一周期即第五周期第ⅢB族，第ⅢB族元素价电子排布通式为  $(n-1)d^1 ns^2$ ，故  $Y$  的价电子排布为  $4d^1 5s^2$ 。

(2)  $CeFCO_3$  中  $Ce$  为 +3 价，焙烧后被  $O_2$  氧化为 +4 价的  $CeO_2$  和  $CeF_4$ ，同时生成二氧化碳，根据原子守恒和得失电子守恒配平得到反应方程式为  $4CeFCO_3 + O_2 \xrightarrow{\text{培烧}} 3CeO_2 + CeF_4 + 4CO_2$ 。

(3) 调  $pH \approx 5$ ，根据完全沉淀  $pH$  可知， $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  均完全沉淀；结合已知信息， $CeO_2$  不溶于稀盐酸，因此滤渣 1 除  $Fe(OH)_3$  外，还有  $Al(OH)_3$  和  $CeO_2$ 。

(4) ①该过程水相中的阳离子  $R^{3+}$  进入有机相，有机相交换出阳离子  $H^+$  到水相，属于阳离子交换萃取。

$$\textcircled{2} \text{分配系数 } K = \frac{c_{\text{有机}}(La^{3+})}{c_{\text{水}}(La^{3+})} = \frac{\frac{n_{\text{有机}}}{V_{\text{有机}}}}{\frac{n_{\text{水}}}{V_{\text{水}}}} = 10, \text{ 代入 } V_{\text{水}} = 100\text{mL}、V_{\text{有机}} = 30\text{mL}, \text{ 得 } n_{\text{有机}} = 3n_{\text{水}}, \text{ 萃取率}$$

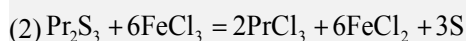
$$= \frac{n_{\text{有机}}}{n_{\text{总}}} \times 100\% = \frac{3n_{\text{水}}}{3n_{\text{水}} + n_{\text{水}}} \times 100\% = 75\%。$$

③萃取平衡为可逆反应，增大  $H^+$  浓度可使平衡逆向移动，实现反萃取，目标产物为氯化物，因此加入  $HCl$ 。

(5) 草酸钇焙烧分解时，会生成  $CO$ 、 $CO_2$  大量气体，气体逸出后留下空隙，因此最终得到疏松的  $Y_2O_3$ 。

### 11. (2026·山西太原·二模)

**【答案】** (1) 将孪生矿粉碎、搅拌、增大  $FeCl_3$  溶液的浓度、升高温度 (答一点即可)



(3)  $6.5 \leq pH < 8.0$

(4) 380



(7)  $HF$  挥发 局部  $HF$  浓度过高， $Pr^{3+}$  可与  $F^-$  形成可溶性配合物  $[PrF_6]^{3-}$ ，降低  $PrF_3$  的产率

**【分析】** 孪生矿加入  $FeCl_3$  溶液溶浸，将金属硫化物中的  $S$  元素氧化为硫单质，金属阳离子进入溶液， $SiO_2$  和生成的硫单质不溶为滤渣 I，过滤除去；滤液中加入双氧水将  $Fe^{2+}$  氧化为更容易除去的  $Fe^{3+}$ ，之后调节  $pH$  除去  $Fe^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ ，滤渣 II 为氢氧化铁、氢氧化锌沉淀；过滤后将所得滤液进行多次反复萃取 (稀土元素在孪生矿中含量较低)，多次萃取后，反萃取，得到  $PrCl_3$ ； $PrCl_3$  与  $NH_4HCO_3$  溶液反应后转化为  $Pr(OH)CO_3$ ，再经  $HF$  溶液“氟化”得到  $PrF_3$ 。

**【详解】** (1) 提高浸出速率的常见方法为将矿石粉碎或适当升高温度、搅拌、适当提高  $FeCl_3$  溶液浓度等；

(2) 淡黄色沉淀为  $S$  单质， $Fe^{3+}$  被还原为  $Fe^{2+}$ ， $Pr^{3+}$  不被氧化，根据氧化还原反应得失电子守恒配平：



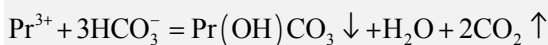
(3) 调节  $pH$  的目的是使  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  完全沉淀除去，而  $Pr^{3+}$  不沉淀，因此  $pH$  需要大于等于  $Zn^{2+}$  沉淀完全的  $pH$ ：6.5，小于  $Pr^{3+}$  开始沉淀的  $pH$ ：8.0；

(4) 设加入萃取剂体积为  $V$ ， $D = \frac{c(\text{有机})}{c(\text{水})} = 50$ ， $c(\text{有机}) = 50c(\text{水})$ ，萃取率

$$E = \frac{c(\text{有机})V}{c(\text{有机})V + c(\text{水}) \times 1000} \times 100\% = \frac{50V}{50V + 1000} \times 100\% \geq 95\% \quad c(\text{有机}) = 50c(\text{水}), \text{ 解得: } V \geq 380 \text{ L};$$

(5) 根据平衡方程式可知： $3HL + Pr^{3+} \xrightleftharpoons[\text{萃取}]{\text{反萃取}} PrL_3 + 3H^+$ ，增大  $c(H^+)$  使平衡逆向移动实现反萃取，为不引入杂质，选择盐酸；

(6)  $Pr^{3+}$  与碳酸氢铵反应发生双水解生成  $Pr(OH)CO_3$  沉淀，同时放出  $CO_2$ ，根据电荷、原子守恒配平：



(7) ① HF 沸点低易挥发，温度过高会加速 HF 挥发；② 根据已知信息，过量  $F^-$  会与  $Pr^{3+}$  形成可溶性配合物  $[PrF_6]^{3-}$ ，降低产物  $PrF_3$  产率。

12. (2025 威海三模, 19)

【答案】(1)  $2Fe + 3H_2O_2 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

(2)  $Cu^{2+}$  与  $Cl^-$  形成  $[CuCl_4]^{2-}$  易溶于有机溶剂(萃取剂 a)，导致反萃取率有所下降 (3) B

(4) ①.  $Fe(OH)_3$  ②.  $Mn^{2+} + ClO^- + H_2O = MnO_2 + Cl^- + 2H^+$  ③.  $5.24 \times 10^{-3}$

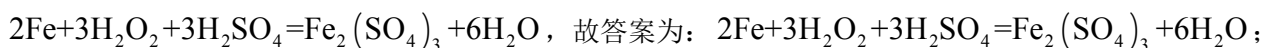
(5) ①. 88.9% ②. A

【解析】

【分析】由题干流程图信息可知，向金属合金(含 Co、Ni、Cu、Fe、Mn)中加入稀硫酸和  $H_2O_2$  将它们分别转化为含  $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Mn^{2+}$ ，过滤除去不溶性杂质，向浸出液中加入萃取剂 a，萃取出  $Cu^{2+}$ ，分离出有机相 1，再向其中加入  $HNO_3$  溶液进行反萃取①分离得到有机相 2 主要含萃取剂 a 和水相 2 主要含  $Cu^{2+}$ ，向水相 1 中加入萃取剂 b 进行萃取出  $Fe^{3+}$  和  $Co^{2+}$ ，分离出有机相 3，向其中加入试剂 X 进行“反萃取②”时将  $Fe^{3+}$  转化为  $Fe(OH)_3$  沉淀进入滤渣 1， $Co^{2+}$  转化为稳定配离子  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  进入水相 4，向水相 3 中加入试剂调节  $pH=3$ ，再加入  $NaClO$  将  $Mn^{2+}$  氧化为  $MnO_2$  而除去，过滤得到滤液主要含有  $Ni^{2+}$ ，向滤液中加入  $Na_2C_2O_4$  得到沉淀  $NiC_2O_4$ ，过滤得到滤渣 2 主要成分是  $NiC_2O_4$ ，据此分析解题。

【小问 1 详解】

由分析可知，“加热酸浸”时，金属 Fe 转化为  $Fe^{3+}$ ，则 Fe 发生反应的化学方程式为：



【小问 2 详解】

由题干信息可知， $Cu^{2+}$  可形成  $[CuCl_4]^{2-}$  且易溶于有机溶剂，则“反萃取①”时，也可用王水即浓盐酸和浓硝酸按照体积比为 1:3 混合，代替  $HNO_3$  溶液，但随王水浓度的增加， $Cu^{2+}$  与  $Cl^-$  形成  $[CuCl_4]^{2-}$  易溶于有机溶剂(萃取剂 a)，导致反萃取率有所下降，故答案为： $Cu^{2+}$  与  $Cl^-$  形成  $[CuCl_4]^{2-}$  易溶于有机溶剂(萃取剂 a)，导致反萃取率有所下降；

## 【小问 3 详解】

由题干信息可知,  $\text{Co}^{2+}$  可形成稳定配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , “反萃取②”时将  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀进入滤渣 1,  $\text{Co}^{2+}$  转化为稳定配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  进入水相 4, 则加入的试剂 X 为氨水, 故答案为: B;

## 【小问 4 详解】

由分析可知, 滤渣 1 的成分为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; “氧化”时将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_2$  且无气体产生, 则反应的离子方程式为  $\text{Mn}^{2+} + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ , 已知滤液中  $c(\text{Ni}^{2+}) = 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 当  $\text{Ni}^{2+}$  完全沉淀时溶液中  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

的浓度为:  $\frac{K_{\text{sp}}[\text{NiC}_2\text{O}_4]}{c(\text{Ni}^{2+})} = \frac{4.0 \times 10^{-10}}{10^{-5}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 若用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  沉淀 1L 该滤液中的  $\text{Ni}^{2+}$ , 至少需要加

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  固体  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1\text{L} + 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1\text{L} = 5.24 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , 故答案为:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;

$\text{Mn}^{2+} + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ ;  $5.24 \times 10^{-3}$ ;

## 【小问 5 详解】

操作步骤为: 取 25.00mL 水相 2, 向其中加入过量 KI 溶液, 滴入几滴淀粉溶液, 用  $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定至终点, 消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液 20.00mL。(已知:  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ ;  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ )。

①由反应方程式  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ ;  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  可找到关系式为:  $2\text{Cu}^{2+} \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 故有

$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.0500 \text{ mol/L} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , 则水相 2 中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为:  $\frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.04 \text{ mol/L}$ ,

已知有机相 1 中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $0.09 \text{ mol/L}$ , 若水相 2 和有机相 2 体积比为 2:1, 则  $\text{Cu}^{2+}$  的反萃取率

$= \frac{m_{\text{M}_a}}{m_{\text{M}_0}} \times 100\% = \frac{0.04 \text{ mol/L} \times 2\text{VL}}{0.09 \text{ mol/L} \times \text{VL}} \times 100\% = 88.9\%$ , 故答案为: 88.9%;

②

A. 未用标准液润洗滴定管, 导致标准液的浓度偏小, 消耗标准液的体积偏大, 测定水相中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度偏大, 则测定反萃取率偏高, A 符合题意;

B. 振荡时锥形瓶中有液体溅出, 导致消耗标准液的体积偏小, 测定水相中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度偏小, 测定反萃取率偏低, B 不合题意;

C. 滴定达终点时, 发现滴定管尖嘴部分有气泡, 导致消耗标准液的体积偏小, 测定水相中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度偏小, 测定反萃取率偏低, C 不合题意;

故答案为: A。