

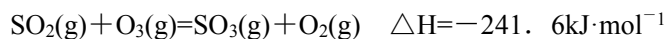
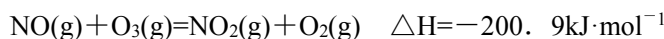
## 专题十 归因分析之浓度（二）

### 【学习要求】

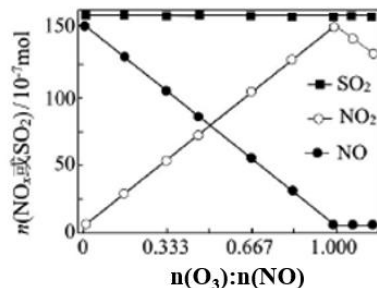
- 1、掌握改变反应条件——浓度的方法和反常现象。
- 2、考察浓度对平衡移动的影响，学会竞争型多重平衡的解题思路。

### 【真题赏析】

**例 1：（2015·江苏高考 20 题节选）**烟气(主要污染物  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ )经  $\text{O}_3$  预处理后用  $\text{CaSO}_3$  水悬浮液吸收，可减少烟气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  的含量。 $\text{O}_3$  氧化烟气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  的主要反应的热化学方程式为：

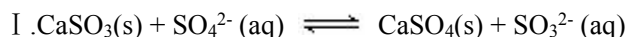


(2) 室温下，固定进入反应器的  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$  的物质的量，改变加入  $\text{O}_3$  的物质的量，反应一段时间后体系中  $n(\text{NO})$ 、 $n(\text{NO}_2)$  和  $n(\text{SO}_2)$  随反应前  $n(\text{O}_3) : n(\text{NO})$  的变化见图所示。



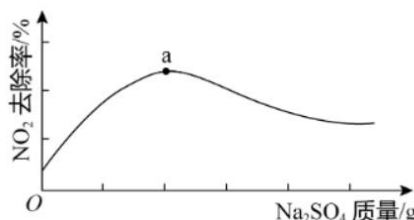
- ① 当  $n(\text{O}_3) : n(\text{NO}) > 1$  时，反应后  $\text{NO}_2$  的物质的量减少，其原因\_\_\_\_\_。
- ② 增加  $n(\text{O}_3)$ ， $\text{O}_3$  氧化  $\text{SO}_2$  的反应几乎不受影响，其可能原因是\_\_\_\_\_。
- (4)  $\text{CaSO}_3$  水悬浮液中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液能提高  $\text{NO}_2$  的吸收速率，其主要原因是\_\_\_\_\_。

**【高考题延伸】**  $\text{CaSO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合浆液可用于脱除  $\text{NO}_2$ ，反应过程为：



浆液中  $\text{CaSO}_3$  质量一定时， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的质量与  $\text{NO}_2$  的去除率变化趋势下图所示。

a 点后  $\text{NO}_2$  去除率降低的原因是\_\_\_\_\_。



**【精炼提分 1】**  $\text{H}_2\text{S}$  的转化是资源利用和环境保护的重要研究课题。

(2) 表面喷淋水的活性炭可用于吸附氧化  $\text{H}_2\text{S}$ ，其原理可用图 2 表示。其它条件不变时，水膜的酸碱性与厚度会影响  $\text{H}_2\text{S}$  的去除率。

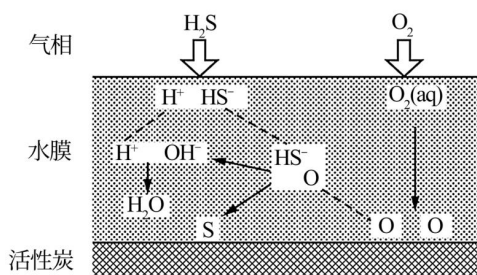


图-2

①图2中表示活性炭催化氧化  $\text{H}_2\text{S}$  的机理可描述为，活性炭吸附喷淋的水后形成一层水膜，溶解在水膜中的  $\text{O}_2$  在活性炭表面形成活性氧  $\text{O}$ ；

②适当增大活性炭表面的水膜 pH， $\text{H}_2\text{S}$  的氧化去除率增大的原因是

③若水膜过厚， $\text{H}_2\text{S}$  的氧化去除率减小的原因是

**例 2：（泰州市 2023 届高三上学期期末检测 14 节选）** 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 可与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$  等离子形成配合物；也可被一定浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  氧化，反应为  $2\text{Cu}^{2+} + 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。

(2)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液可浸取金矿石(含  $\text{FeAsS}$  和  $\text{FeS}_2$ ) 中的  $\text{Au}$ 。 $\text{Au}$  的熔点为  $1064^\circ\text{C}$ ，难被氧化。

②在空气中， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液与  $\text{Au}$  反应生成  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ，离子方程式为

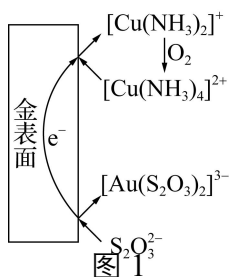


图 1

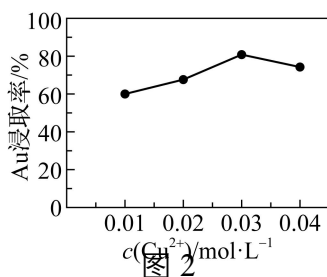


图 2

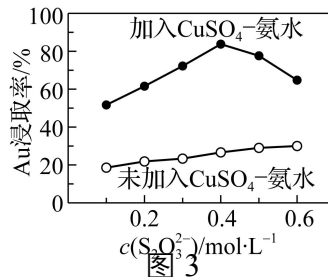


图 3

③ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中加入一定量的  $\text{CuSO}_4$  溶液和氨水溶液，可使单位时间内的  $\text{Au}$  浸取率大幅提高，反应机理如图 1 所示，该过程可描述为

当其他条件相同时， $\text{Cu}^{2+}$  浓度对  $\text{Au}$  浸取率的影响如图 2 所示。随着  $c(\text{Cu}^{2+})$  增大， $\text{Au}$  浸取率先增大后下降的可能原因是

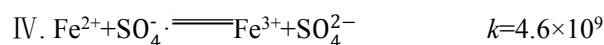
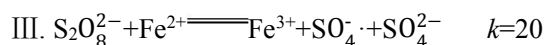
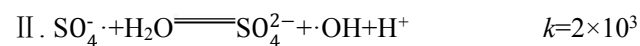
④ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的浓度对  $\text{Au}$  浸取率的影响如图 3 所示。 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) > 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，加入  $\text{CuSO}_4$  氨水的体系中  $\text{Au}$  浸出率下降，且溶液中  $c(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$  未明显增大，其可能原因是

**【精炼提分 2】（常州市 2023 届高三上学期期末检测 17 节选）** 过二硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )

具有强氧化性,常用于处理水体中的有机污染物。

(2)  $\text{Fe}^{2+}$ 可活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,活化后产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化性更强,降解废水中有机污染物的能力更强。

$\text{Fe}^{2+}$ 活化  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 过程中存在下列反应( $k$ 是衡量反应快慢的物理量, $k$ 越大,反应越快):



.....

向含有有机污染物的废水中投放一定量  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,再分批加入一定量  $\text{FeSO}_4$ 。

①若将  $\text{FeSO}_4$  一次性加入废水中,不利于有机污染物降解。原因是\_\_\_\_\_。

②其他条件相同,溶液初始 pH 对有机物降解率的影响如图 2 所示。当  $\text{pH}>3$  时,有机物的降解率随初始 pH 升高而降低的可能原因是\_\_\_\_\_。

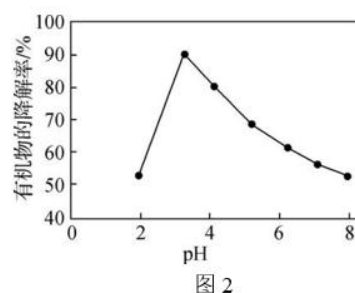


图 2

## 【方法提炼】

### 1. 改变反应条件——浓度的方法和反常现象

(1) 增大反应物浓度方法: 固定体积增加气体物质的量、溶液体积不变增加反应物的量、改变反应物投料比等。

(2) 改变浓度影响反应速率的反常现象

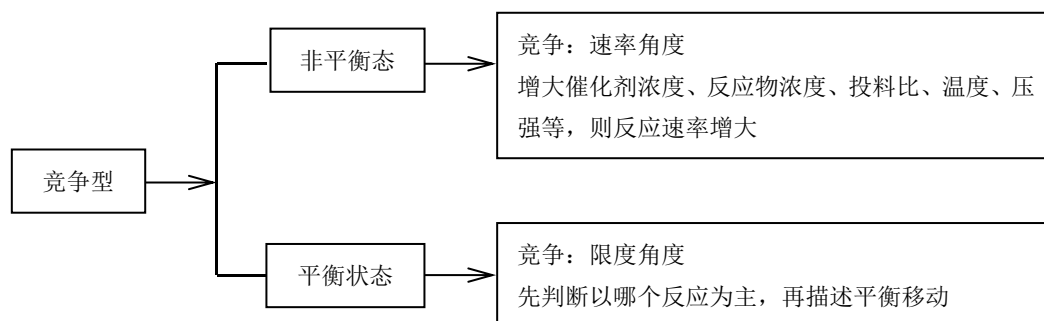
反常: 反应物浓度增加, 速率不变

归因: 需综合考虑动力学控制(速率问题)和热力学控制(平衡问题)

例如: 增大  $c(\text{O}_3)$ ,  $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{SO}_2$  浓度几乎没有变化, 考虑是该反应速率很慢。

### 2. 竞争型多重平衡的解题思路

若改变条件出现两种相反的结论, 要结合问题中的结论抓住矛盾的主要方面解题。



### 【参考答案】

例 1: (2) ①O<sub>3</sub> 将 NO<sub>2</sub> 氧化为更高价态氮氧化物。②SO<sub>2</sub> 与 O<sub>3</sub> 的反应速率慢。

(4) CaSO<sub>3</sub> 转化为 CaSO<sub>4</sub> 使溶液中 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度增大, 加快 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 NO<sub>2</sub> 的反应速率。

【高考题延伸】a 点以后 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度过高时, 以反应 II 平衡向逆反应方向移动为主, 降低 NO<sub>2</sub> 去除率。

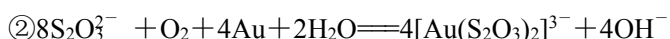
【精炼提分 1】①H<sub>2</sub>S 在水膜中电离产生 HS<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> 被活性氧 O 氧化生成硫单质(沉积在活性炭孔道内), 同时生成 OH<sup>-</sup> 与 H<sup>+</sup> 结合生成 H<sub>2</sub>O

②OH<sup>-</sup> 浓度增大, 使得 H<sub>2</sub>S  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup> + HS<sup>-</sup> 正向进行程度增大, HS<sup>-</sup> 浓度增大

③若水膜过厚, 活性炭表面的溶解氧浓度减小, 产生的 O 减少

例 2: (2) ①分解生成的 As 和 Au 形成合金, 使熔点降低

吸收焙烧时生成的 SO<sub>2</sub>, 防止污染环境



③Au 失去电子后与 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 生成[Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>, CuSO<sub>4</sub> 和氨水反应生成的[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 得到电子生成[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 被 O<sub>2</sub> 氧化重新生成[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 在反应中起催化作用

$c(Cu^{2+}) < 0.03 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时, 随着  $c(Cu^{2+})$  增大, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 的浓度增大, 浸金速率增大;

$c(Cu^{2+}) > 0.03 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时, Cu<sup>2+</sup> 消耗 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>,  $c(S_2O_3^{2-})$  减小, 浸金速率减小(3 分)

④ $c(S_2O_3^{2-})$  增大, Cu<sup>2+</sup> 与 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 络合,  $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$  平衡逆向移动,

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 浓度减小, Au 浸取率下降(2 分)

【精炼提分 2】(2) ①反应 IV 速率远大于反应 III, 若一次性将 FeSO<sub>4</sub> 投放进溶液中, 溶液中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被大量 Fe<sup>2+</sup> 快速消耗而失去氧化性(3 分) ②pH 越大, Fe<sup>2+</sup> 水解程度越大, 不利于反应 III 进行, 生成  $c(SO_4^{2-})$  小; pH 越大, 有利于发生反应 II, 生成  $\cdot OH$ ,  $\cdot OH$  氧化能力比 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 弱

(2) ①由给定的四个反应看出, Fe<sup>2+</sup> 参与反应 III、IV, 根据反应的  $k$  值可知, 反应 IV 的速率远大于反应 III, 若一次性加入 FeSO<sub>4</sub>, 溶液中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 因发生反应 IV 而大量消耗, 从而失去氧化性。②若溶液的 pH 越大, 溶液中  $c(Fe^{2+})$  因水解程度增大而减小, 不利于反应 III 的进行, 生成的  $c(SO_4^{2-})$  太小, 并且当溶液 pH 过大时, 溶液中  $c(OH^-)$  过大, 由于发生反应 II, 生成  $\cdot OH$ , 而  $\cdot OH$  的氧化能力比 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 小, 故有机物的降解速率降低。

## 专题十一 归因分析之 pH (一)

### 【学习要求】

1. 课前请自主完成本学案，划出你认为的难点，将有疑问的题目做好标记。
2. 听讲过程中在笔记本上认真记录知识总结和解题方法等。

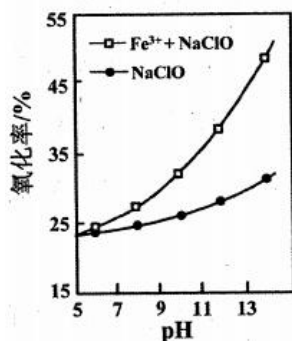
### 【任务一】真题赏析

1. (2021 适应性考试 2)  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  可通过  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{NaClO}$  在碱性溶液中反应制备。 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  和  $\text{NaClO}$  均可用于氧化去除高氯(含高浓度  $\text{Cl}^-$ ) 废水中的有机物。

用  $\text{NaClO}$  处理高氯废水中的有机物时,研究了“ $\text{NaClO}$ ”和“ $\text{Fe}^{3+}+\text{NaClO}$ ”两种体系对高氯废水中有机物的氧化率(废水中被氧化有机物的量占废水中有机物总量的百分率)。

(1) 当废水  $\text{pH}<6$  时,仅使用  $\text{NaClO}$  处理高氯废水,有机物的氧化率较低,其原因是\_\_\_\_\_。

(2) 当  $n(\text{NaClO})$  相同时,使用“ $\text{NaClO}$ ”与“ $\text{Fe}^{3+}+\text{NaClO}$ ”处理高氯废水,废水中有机物的氧化率随废水  $\text{pH}$  的变化如图所示。与“ $\text{NaClO}$ ”体系相比,“ $\text{Fe}^{3+}+\text{NaClO}$ ”体系中有机物氧化率随着废水  $\text{pH}$  升高显著增大的可能原因是\_\_\_\_\_。



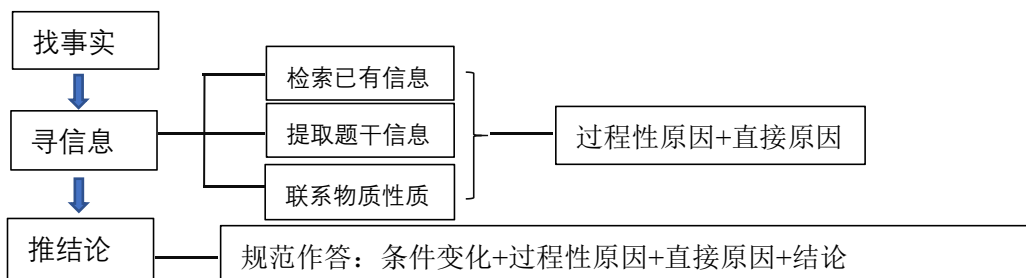
2. (2022 江苏高考 14 题节选) 硫铁化合物( $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$ 等)应用广泛。

(1) 纳米  $\text{FeS}$  可去除水中微量六价铬 [ $\text{Cr(VI)}$ ]。在  $\text{pH}=4\sim 7$  的水溶液中,纳米  $\text{FeS}$  颗粒表面带正电荷, $\text{Cr(VI)}$  主要以  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在,纳米  $\text{FeS}$  去除水中  $\text{Cr(VI)}$  主要经过“吸附→反应→沉淀”的过程。

已知:在弱酸性溶液中,发生反应  $\text{FeS}+\text{H}^+\rightleftharpoons\text{Fe}^{2+}+\text{HS}^-$ 。

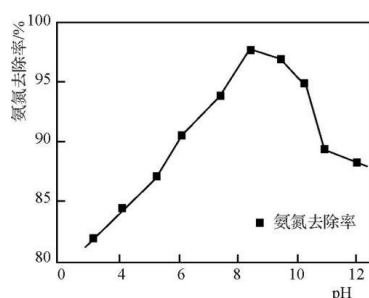
③在  $\text{pH}=4\sim 7$  溶液中, $\text{pH}$  越大, $\text{FeS}$  去除水中  $\text{Cr(VI)}$  的速率越慢,原因是\_\_\_\_\_。

## 【任务二】方法提炼



## 【任务三】精练提分

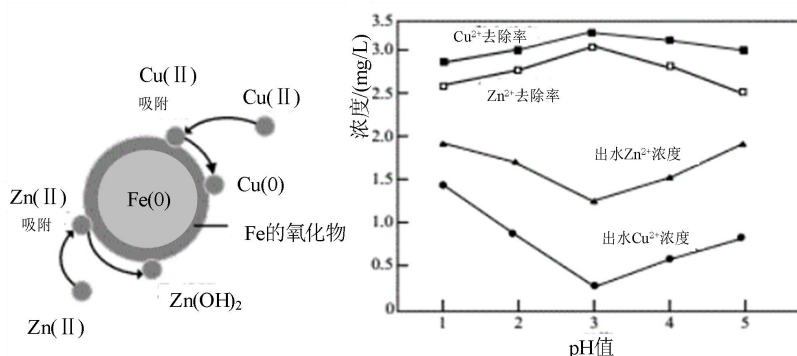
1. 养殖业废水中含有一定量的氨氮(以  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NH}_3$  形式存在)污染物, 通过沉淀法或折点氯化法处理后可使水中氨氮达到国家规定的排放标准。



(2) 折点氯化法: 向废水中加入  $\text{NaClO}$  溶液, 将氨氮最终转化为  $\text{N}_2$  除去。

废水的 pH 对氨氮去除率的影响如图所示。氨氮去除率在  $\text{pH} > 10$  后迅速下降、 $\text{pH} > 11$  后下降变缓, 其原因可能是\_\_\_\_\_。

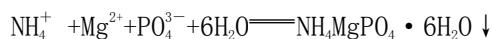
2. 利用纳米铁粉可以有效处理废水中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 去除机理如图所示。



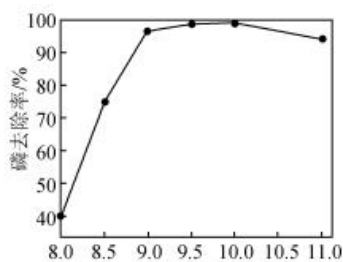
纳米铁粉去除污水中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  机理不同, 由图可知,  $\text{pH} < 3$  时, 随 pH 减小,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  去除率减小的原因是\_\_\_\_\_。

3. 过量含磷物质的排放会致使水体富营养化, 因此发展水体除磷技术非常重要。常用的除磷技术有化学沉淀法, 吸附法等。

(1) 磷酸铵镁结晶法回收废水中的磷是近几年的研究热点。其原理如下:

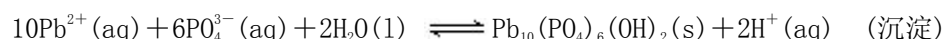


$n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$  一定, 磷去除率随溶液初始 pH 变化如图所示,  $\text{pH} > 10$  磷去除率下降, 原因是\_\_\_\_\_。



4.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (羟基磷酸钙, 简写 HAP) 是一种新型的环境功能矿物材料, 可用于除去水体中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  等。

(2) HAP 脱除  $\text{Pb}(\text{II})$  包括物理吸附和溶解-沉淀吸附。物理吸附时, HAP 的特定位可吸附溶液中某些阳离子; 溶解-沉淀吸附的机理为:



已知  $\text{Pb}(\text{II})$  的分布分数如图 1 所示; 一定条件下 HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  平衡吸附量与 pH 的关系如图 2 所示。

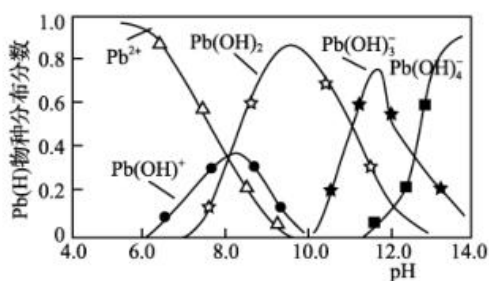


图 1

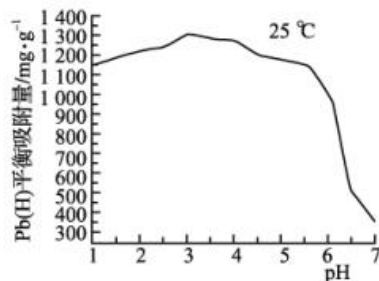


图 2

①当  $\text{pH} < 3.0$  时, pH 越小 HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  平衡吸附量稍减小, 其原因是

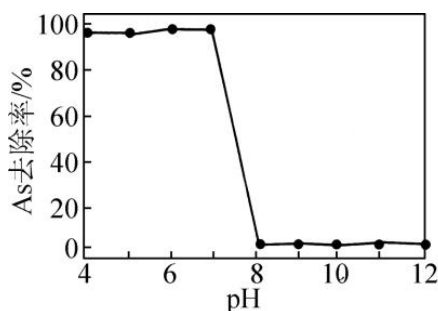
②当  $\text{pH} > 7.0$  时, 生成的沉淀为\_\_\_\_\_ (填化学式); 此时 pH 越大 HAP 对  $\text{Pb}(\text{II})$  平衡吸附量越小, 其原因是\_\_\_\_\_。

5. 以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  作为铁源制备高铁酸钾 ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ), 可用于去除水体中的  $\text{As}(\text{III})$ 。

已知:  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  微溶于水。在酸性或中性溶液中迅速氧化  $\text{H}_2\text{O}$  产生  $\text{O}_2$ , 在碱性溶液中较稳定。在  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  催化作用下发生分解。

(3)  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  的应用。某水样中 As 元素主要以  $\text{As}(\text{III})$  存在,  $\text{As}(\text{III})$  可被  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  氧化为  $\text{As}(\text{V})$ , 再通过  $\text{Fe}(\text{III})$  吸附去除。

①  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  对水中 As 元素的去除率随 pH 变化如图所示。当 pH 大于 7 时, As 去除率迅速下降的原因是\_\_\_\_\_。



### 【参考答案】

### 【真题赏析】

1. (1) 酸性条件下  $\text{ClO}^-$  与  $\text{Cl}^-$  反应生成  $\text{Cl}_2$  逸出；  
(2) 随着废水 pH 的增大， $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{ClO}^-$  反应生成的  $\text{FeO}_4^{2-}$  浓度增大， $\text{FeO}_4^{2-}$  氧化废水中有机物的反应速率更大。
2.  $c(\text{OH}^-)$  越大，FeS 表面吸附的 Cr(VI) 的量越少，FeS 溶出量越少，Cr(VI) 中  $\text{CrO}_4^{2-}$  物质的量分数越大。

### 【精练提分】

1. 当  $\text{pH} > 10$  时，随着 pH 增大，NaClO 氧化能力明显减弱，氨氮去除率迅速下降；当  $\text{pH} > 11$  时，随着 pH 增大， $\text{NH}_4^+$  转化为  $\text{NH}_3$  逸出，氨氮去除率下降变缓。
2.  $c(\text{H}^+)$  增大，抑制  $\text{Zn}^{2+}$  水解， $\text{Zn}(\text{OH})_2$  生成量减少，去除率降低； $\text{H}^+$  在纳米铁表面得电子（或反应）增多，被还原的  $\text{Cu}^{2+}$  减少， $\text{Cu}^{2+}$  的去除率降低。
3. pH 增大， $c(\text{OH}^-)$  增大， $\text{OH}^-$  与  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  反应，导致  $c(\text{Mg}^{2+})$  和  $c(\text{NH}_4^+)$  减小，不利于生成磷酸铵镁。
4. (2) ① 溶液中  $c(\text{H}^+)$  大，大量  $\text{H}^+$  占据 HAP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附位，物理吸附能力减弱。  
②  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  和  $\text{Pb}(\text{OH})_2$   
 $c(\text{H}^+)$  减小，会减少 HAP 在溶液中的溶解量，使生成的  $c(\text{PO}_4^{3-})$  减小，溶解—沉淀吸附能力减弱
5. (3) ① 碱性条件下， $\text{K}_2\text{FeO}_4$  氧化 As(III) 的速率减慢；溶液中用于吸附的 Fe(III) 的量减少。



## 专题十二 归因分析之 PH (二)

### 【学习要求】

1. 课前请自主完成本学案，划出你认为的难点，将有疑问的题目做好标记。
2. 听讲过程中在笔记本上认真记录知识总结和解题方法等。

### 【任务一】真题赏析

1. (2020 江苏卷) 吸收工厂烟气中的  $\text{SO}_2$ ，能有效减少  $\text{SO}_2$  对空气的污染。氨水、 $\text{ZnO}$  水悬浊液吸收烟气中  $\text{SO}_2$  后经  $\text{O}_2$  催化氧化，可得到硫酸盐。

已知：室温下， $\text{ZnSO}_3$  微溶于水， $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$  易溶于水；溶液中  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  的物质的量分数随 pH 的分布如图 1 所示。

$\text{O}_2$  催化氧化：其他条件相同时，调节吸收  $\text{SO}_2$  得到溶液的 pH 在 4.5~6.5 范围内，pH 越低  $\text{SO}_4^{2-}$  生成速率越大，其主要原因是

\_\_\_\_\_；随着氧化的进行，溶液的 pH 将\_\_\_\_\_（填“增大”、“减小”或“不变”）。

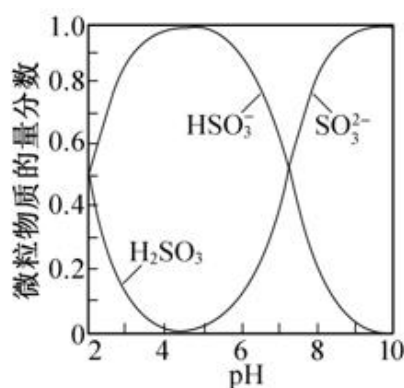


图 1

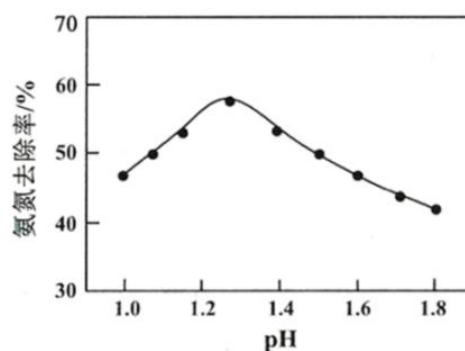


图 2

2. (2021 适应性考试 1) 皮革厂的废水中含有一定量的氨氮（以  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$  形式存在），通过沉淀和氧化两步处理后可使水中氨氮达到国家规定的排放标准。

沉淀：向酸性废水中加入适量  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液，废水中的氨氮转化为  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  沉淀。

①该反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

②废水中氨氮去除率随 pH 的变化如图 2 所示，当  $1.3 < \text{pH} < 1.8$  时，氨氮去除率随 pH 升高而降低的原因是\_\_\_\_\_。

### 【任务二】方法提炼

1. 构建“事实→信息→结论”的思维模型；

## 2. 考虑角度 (pH 变化)

	考虑角度
调节溶液 pH	稳定性、氧化性、还原性、微粒形式、水解、电离平衡、化学反应、吸附能力等

### 【任务三】精练提分

1. 国家规定, 排放的废水中氟的含量不得超过 10.0 mg/L, 砷的含量不得超过 0.5 mg/L。硫酸工厂废水中除含有稀硫酸外, 还含有  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  等物质。工业上常通过化学沉淀和氧化、吸附沉降处理废水, 实现水体达标排放。

氧化、吸附沉降: 利用  $\text{NaClO}$  和  $\text{FeSO}_4$  进一步处理废水中残余的 As(III)。

已知: ①  $\text{NaClO}$  能将 As(III) 氧化为 As(V)、Fe(II) 氧化为 Fe(III)。形成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体吸附废水中的 As(V) 物种而沉降。

② 溶液的 pH 对  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体表面所带电荷有影响。pH>7 时,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体表面带负电荷, pH 越高, 表面所带负电荷越多。

③ As(III) 和 As(V) 水溶液中含砷的各物种的分布分数(平衡时某物种的浓度占各物种浓度之和的分数)与 pH 的关系如图 1 所示。

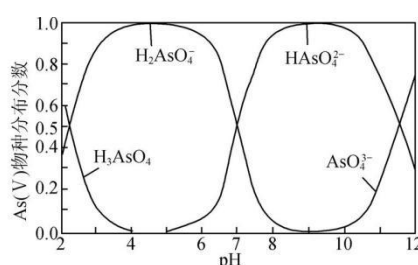
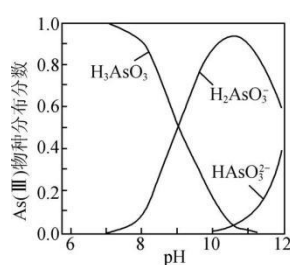


图 1

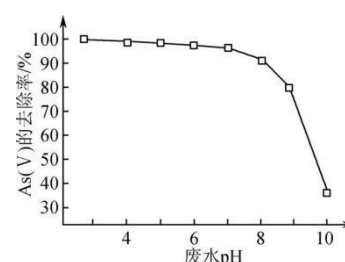


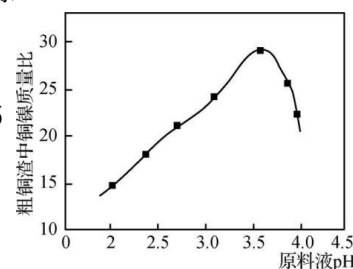
图 2

废水的 pH 对 As(V) 的去除率的影响如图 2 所示。pH>8 时, 随着废水的 pH 增大, As(V) 的去除率发生如图所示变化的原因是\_\_\_\_\_。

2. 电解法制取高纯镍的原料液中含 Cu(II) (主要以  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{CuCl}^+$ 、 $\text{CuCl}_2$  等形式存在) 杂质, 为保证高纯镍产品的纯度, 电解前须将 Cu(II) 除去, 方法如下。

(2) NiS 除铜: 向原料液中加入活性 NiS 粉末, 将 Cu(II) 转化为 CuS 沉淀除去。过滤后的滤渣即为粗铜渣(含 NiS、CuS 等)。

③ 粗铜渣中铜镍质量比随原料液 pH 的变化如图所示, 实验测得溶液 pH=3.5 时粗铜渣中铜镍质量比最大, 其原因可能是\_\_\_\_\_。



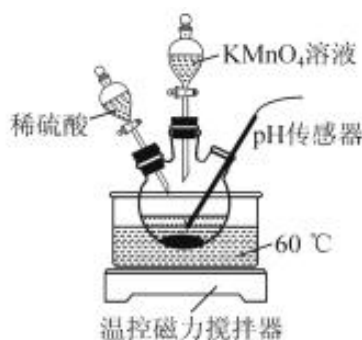
3. 一种以磷铁渣(主要含  $\text{FeP}$ , 以及少量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等杂质)、 $\text{KMnO}_4$  为原料

制备磷酸锰 $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2]$ 的实验过程如下：

(1) 溶解。将一定量的磷铁渣加入如图装置所示的三颈烧瓶中，维持温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，边搅拌边向三颈烧瓶中加入一定量的硫酸和  $\text{KMnO}_4$  溶液，反应后有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  生成。反应后过滤。

① 写出  $\text{FeP}$  反应的离子方程式：\_\_\_\_\_。

④ 实验中需不断补充稀硫酸控制溶液的 pH。pH 过大会降低 Fe 的浸出率和消耗过多的  $\text{KMnO}_4$ ，原因是\_\_\_\_\_。



4. 研究去除水体中的  $\text{NO}_3^-$  污染是环境保护的重要课题。

(1) 一种活性炭载纳米铁粉吸附剂去除废水中  $\text{NO}_3^-$  的可能反应机理如图 1 所示。图中 “\*” 表示微粒处于吸附状态。

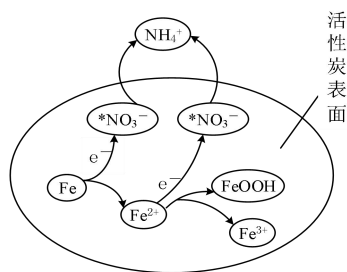


图1

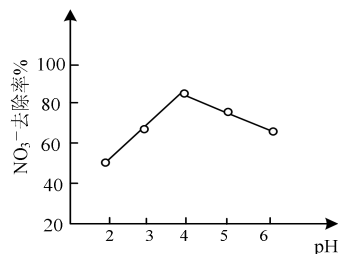


图2

② 实验测得反应相同时间，初始 pH 对  $\text{NO}_3^-$  去除率影响如图 2 所示。pH  $< 4.0$  时，pH 越小， $\text{NO}_3^-$  去除率越低的原因是\_\_\_\_\_。

### 【参考答案】

### 【真题赏析】

1. 随着 pH 降低， $\text{HSO}_3^-$  浓度增大；减小

2. ①  $\text{NH}_4^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \downarrow + 6\text{H}^+$

② pH 有所增大，氢氧根离子浓度增大，不利于  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  沉淀生成，则氨氮去除率随 pH 升高而降低

【精练提分】

1. pH>8 时, 随着废水 pH 的增大, 溶液中 As(V) 由  $\text{HAsO}_4^{2-}$  转化为  $\text{AsO}_4^{3-}$ , 所带负电荷增大, 且  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体表面负电荷也在增多, 静电斥力增大, 不利于吸附。
2. ③pH<3.5 时, 随着 pH 的减小, 溶液中的  $\text{H}^+$  结合  $\text{S}^{2-}$  生成更多的  $\text{HS}^-$  或  $\text{H}_2\text{S}$ , 降低了  $\text{S}^{2-}$  的有效浓度, 导致生成  $\text{CuS}$  沉淀的量减少, 粗铜渣中铜镍质量比降低; pH>3.5 时, 随着 pH 的增大, 溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  生成更多的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉淀, 使粗铜渣中 Ni 含量增大, 从而降低了铜镍质量比。
3. (1) ①  $5\text{FeP} + 8\text{MnO}_4^- + 39\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + 8\text{Mn}^{2+} + 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$   
④ pH 过大,  $\text{Fe}^{3+}$  水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或转化为  $\text{FePO}_4$  沉淀造成 Fe 的浸出率低,  $\text{KMnO}_4$  转化为  $\text{MnO}_2$ , 氧化等量的 FeP 消耗的  $\text{KMnO}_4$  更多。
4. (1) ② pH 低于 4.0, 纳米铁粉易与  $\text{H}^+$  反应放出氢气, 被还原的  $\text{NO}_3^-$  数目减少。