12 主族元素及其化合物概述习题 (p400-4702) 参考解答

```
1.解答: 大量的NH4+干扰鉴定。大量的NH4+应在鉴定前加碱煮沸以除去。
2.解答: (1) [CrO_4^{2-}]=2.0\times10^{-3} mol\cdot L^{-1}; (2) [Ba^{2+}]_{min}=1.2\times10^{-10}/2.0\times10^{-3}=6.0\times10^{-8} mol\cdot L^{-1}
3.解答: A—BaCO<sub>3</sub>; B—BaO; C—CaCO<sub>3</sub>; D—BaCl<sub>2</sub>; E—BaSO<sub>4</sub>;
4.解答: 白色固体为KCl和MgSO4的混合物。
5.解答: A—Na; B—NaOH; C—HCl; D—NaCl; E—AgCl; F—NaO2; G—Na2O2;
              H—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; I—O<sub>2</sub>
6.解答: (1) 2IT+Cl<sub>2</sub>=I<sub>2</sub>+2Cl
                 I_2+6H_2O+5CI_2=2IO_3+10CI+12H^+
                 2Br^{-}+Cl_{2}=Br_{2}+2Cl^{-}
             (2) 不一定。电动势大,反应速度不一定快。
7.解答: (1) 3HClO _________ 2HCl+HClO<sub>3</sub>
             (2) HClO<sub>3</sub>加热的反应有:
                  3HClO_3 \xrightarrow{mh} HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O
                                                       8HClO_3 \xrightarrow{\text{Jid}} 4HClO_4 + 3O_2 + 2Cl_2 + 2H_2O
                26HClO<sub>3</sub> — 加热 → 10HClO<sub>4</sub>+15O<sub>2</sub>+8Cl<sub>2</sub>+8H<sub>2</sub>O
            (3) KClO<sub>3</sub>加热的反应有:
                2KClO_3 \xrightarrow{mh} 2KCl+3O_2 (cat.)
                4KClO<sub>3</sub>—加热→3KClO<sub>4</sub>+KCl
            (4) NH_4Cl \xrightarrow{mh} NH_3+HCl
           (5) (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\text{JMA}} 2NH_3 + CO_2 + H_2O
            (6) NH₄NO₂加热的反应有:
                  NH_4NO_2 \xrightarrow{\text{mA}} N_2 + 2H_2O
                2NH_4NO_2 \xrightarrow{\text{mix}} 2NH_2 + 2HNO_2
           (7) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>加热的反应有:
                2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>
低温 NH<sub>3</sub>+HNO<sub>3</sub>
                2NH_4NO_3 \xrightarrow{\text{mix}} N<sub>2</sub>O+2H<sub>2</sub>O (100~300°C)
                2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>—<sup>加热</sup> 2N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>O(突然加热至高温)
                2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>—<sup>加热</sup> N<sub>2</sub>+2NO+4H<sub>2</sub>O (加热)
                                  <sup>™</sup>2N<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+6H<sub>2</sub>O(加热)
                3NH_4NO_3
                4NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>—<sup>加热</sup> 3N<sub>2</sub>+2NO<sub>2</sub>+8H<sub>2</sub>O(加热)
                5NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>—<sup>加热</sup>-4N<sub>2</sub>+2HNO<sub>3</sub>+9H<sub>2</sub>O(加热)
           (8) (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{mh} NH_3 + NH_4HSO_4
```

(9) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ \xrightarrow{mA} $Cr_2O_3+N_2+4H_2O$

8.解答: CaCO₃、CaC₂O₄可溶于HAc

```
5SnCl<sub>4</sub>+13H<sub>2</sub>O==(SnO)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>+18HCl (加热)
              (3) PbO_2 + H_2O_2 + 2H^{\dagger} = Pb^{2+} + 2H_2O + O_2 \uparrow
              (4) PbS溶于稀HNO3的反应有:
                   3PbS+8H^{+}+2NO_{3}==3Pb^{2+}+3S+2NO\uparrow+4H_{2}O(加热)
                   3PbS+8H^{+}+8NO_{3}==3Pb^{2+}+3SO_{4}^{2}+8NO\uparrow+4H_{2}O(加热)
15.解答: Si 与 NaOH 的反应:
                          Si+2NaOH+H<sub>2</sub>O==Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+2H<sub>2</sub> ↑
                          Si+4NaOH4==Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>↑ (加热)
              Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>与NH<sub>4</sub>Cl反应:
                          Na_2SiO_3+2NH_4Cl==H_2SiO_3 \downarrow +2NH_3+2NaCl
              Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>与HCl反应:
                          Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+2HCl==H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ↓ +2NaCl
                          Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+2HCl+H<sub>2</sub>O==H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ↓ +2NaCl
              Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>反应:
                          Na_2SiO_3+H_2O+CO_2==H_2SiO_3 \downarrow +Na_2CO_3
                          Na_2SiO_3+2H_2O+2CO_2==H_2SiO_3 \downarrow +2NaHCO_3
16.解答: AgNO3溶液中加入少量Na2S2O3:
                          2Ag<sup>+</sup>+S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2</sup>=Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>↓ (白色)
                          Ag_2S_2O_3+H_2O=+H_2SO_4+Ag_2S ↓ (黑色)
             Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液中加入少量AgNO<sub>3</sub>: Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3</sup>-
                            2Ag<sup>+</sup>+S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2</sup>=Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>↓ (白色)
                           Ag_2S_2O_3+2S_2O_3^2=[Ag_2(S_2O_3)_3]^4
17.解答: 加稀 HCl
                 S^{2}-+2H^{+}==H_{2}S\uparrow
                                           (有臭鸡蛋气味气体生成)
                 S_2^2+2H<sup>+</sup>==H<sub>2</sub>S↑+S↓ (溶液混浊,且臭鸡蛋气味气体生成) SO_3^2+2H<sup>+</sup>==H<sub>2</sub>O+SO<sub>2</sub>↑ (有可使品红溶液褪色的气体生成)
                 SO_4^{2-} + 2H^+ == H_2SO_4
                                                         (无现象发生)
                 S_2O_3^{2-}+2H^+==H_2O+SO_2\uparrow+S\downarrow(溶液混浊,且有可使品红溶液褪色的气体生成)
18 解答: (1) H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 == I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O_4
                               H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O
                (2) 5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2
                               5H_2O_2 + 2MnO_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2
                (3) H_2S + 2FeCl_3 == S \downarrow +2HCl + 2FeCl_2
                               H_2S + 2Fe^{3+} = S \downarrow + 2H^+ + 2Fe^{2+}
                (4) 2Na_2S_2O_3 + I_2 == Na_2S_4O_6 + 2NaI
                                2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^{-}
                (5) Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O == Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl
                                S_2O_3^2 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2SO_4^2 + 10H^+ + 8Cl^-
                (6) AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr
```

 $AgBr + 2S_2O_3^{2-} == [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^{-}$

```
(7) S+2HNO<sub>3</sub>(浓)==H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2NO↑
                  (8) 2A_5O_3^{3-} + 3H_2S + 6H^+ == A_{S_2}S_3 \downarrow + 6H_2O
                  (9) 5BiO_3 + 2Mn^{2+} + 14H^{+} = 2MnO_4 + 5Bi^{3+} + 7H_2O_4
                  (10) 4Zn+10HNO<sub>3</sub>(极稀)==4Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O
                                    4Zn + 10H^{+} + NO_{3} = 4Zn^{2+} + NH_{4}^{+} + 3H_{2}O
                  (11) PCl<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O==POCl<sub>3</sub>+2HCl<sup>†</sup>(适量水)
                            PCl<sub>5</sub>+4H<sub>2</sub>O==H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+5HCl<sup>†</sup>(过量水)
                  (12) AsO_4^{3}+5H^{+}+2\Gamma==I_2+H_2O+H_3AsO_3
19.解答: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>可干燥: CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>
                无水CaCl。可干燥: HCl、H2、H2S
                NaOH可干燥: H2、NH3
20.解答: (1) MgCO<sub>3</sub>>Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
                          MgCO<sub>3</sub>===MgO+CO<sub>2</sub>↑
                           Mg(HCO_3)_2 == MgO + 2CO_2 \uparrow + H_2O
                          H_2CO_3 == CO_2 \uparrow + H_2O
                 (2) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>CaCO<sub>3</sub>>ZnCO<sub>3</sub>> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>
                           K_2CO_3==K_2O+CO_2\uparrow
                          CaCO_3 == CaO + CO_2 \uparrow
                          ZnCO_3 == ZnO + CO_2 \uparrow
                          (NH_4)_2CO_3==2NH_3\uparrow +H_2O+CO_2\uparrow
                          NH_4HCO_3==NH_3 \uparrow +H_2O+CO_2\uparrow
               (3) MgSO_4 > MgCO_3 > Mg(ClO_3)_2
                           MgSO4很难分解
                           MgCO_3 === MgO + CO_2 \uparrow
                          4Mg(ClO_3)_2 == 3Mg(ClO_4)_2 + MgCl_2
                           或Mg(ClO_3)_2 === 3O_2 \uparrow + MgCl_2
21.解答: (1) NaClO>NaClO<sub>2</sub>>NaClO<sub>3</sub>>NaClO<sub>4</sub>
                (2) NaClO<NaBrO<NaIO
22.解答: (1) HClO<HClO<sub>2</sub><HClO<sub>3</sub><HClO<sub>4</sub>
               (2) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><HClO<sub>4</sub>
               (3) HClO>HBrO>HIO
23.解答: (1) Sn<sup>2+</sup>和Fe<sup>2+</sup> 可以共存;
                                                                             Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}
                 (2) Sn<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>不可以共存:
                 (3) Pb<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup> 可以共存:
                 (4) SiO<sub>3</sub><sup>2</sup>-和 NH<sub>4</sub>+不可共存:
                                                                   SiO<sub>3</sub><sup>2</sup>+2NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ==H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+2NH<sub>3</sub> ↑
Pb<sup>2+</sup>+[Pb(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ==2Pb(OH)<sub>2</sub> ↓
                 (5) Pb<sup>2+</sup>和[Pb(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>不可共存:
                 (6) [PbCl<sub>4</sub>]<sup>2</sup>-和[SnCl<sub>6</sub>]<sup>2</sup>-可以共存。
```

24.解答:
$$He_2^+$$
的分子轨道 $\stackrel{1s}{\overset{1s}{\leftrightarrow}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leftrightarrow}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\bowtie}} \stackrel{1s}{\overset{+}{\leftrightarrow}}$, 键级=0.5 HeH $^+$ 的分子轨道 $\stackrel{1s}{\overset{+}{\leftrightarrow}} \stackrel{+}{\overset{+}{\leftrightarrow}} \stackrel{+}{\overset{+}{\leftrightarrow}} \stackrel{+}{\overset{+}{\bowtie}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\bowtie}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\bowtie}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\bowtie}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\bowtie}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\bowtie}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}}} \stackrel{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\overset{+}{\leadsto}}}} \stackrel{+}{\overset{+}$

- 25.解答: VA族氢化物的键角分别为NH₃107.3°, PH₃93.6°, AsH₃91.8°, SbH₃91.3° 主要原因: NH₃在形成时N原子轨道发生了不等性sp³杂化,其中 1 个杂化轨道填入 1 对孤对电子,由于孤对电子对键电子的排斥作用,导致∠HNH小于109°28′, 变为 107.3°。而在形成PH₃、AsH₃、SbH₃分子时,发生的是sp²d杂化,四个轨道伸展于正方形的四个顶点上,其中有一个是空轨道,遇有键电子之间的排斥作用,使键角稍大于90°,且P、As、Sb的半径逐渐增大,键电子之间的的排斥力逐渐减小,键角也逐渐接近于90°。
- 26.解答:在 s_2 分子中存在的是s==s双键,而在 s_8 分子中是s-s单键。所以 s_2 分子中s-s原子间距离(189pm)明显小于 s_8 分子中是s-s原子间距离(206pm)。
- 27.解答: 略