

分析与解答

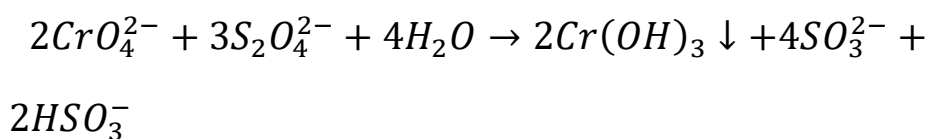
1-1 这是一道元素推断题，考查对前两周期元素基本性质的掌握。题目条件已经指出： A^{n+} 呈四面体构型且由两种原子构成。在大纲要求中，常见的正四面体阳离子只有 NH_4^+ 一种， NH_4^+ 也符合氮为第二周期元素的限制条件。因此，基本可以确定 A^{n+} 离子就是 NH_4^+ 离子。离子化合物整体呈电中性，所以负离子应为 B^{2-} 。由于 B^{2-} 同样是由两种原子构成的正四面体离子，因此可以判断 B^{2-} 应为 XY_4^{2-} 型配离子。由于第二周期元素的最高氧化数为+5(氮元素)，而配离子又只带有两个单位负电荷，所以配体只可能是氧化数为 -1 的 F^- 。由此可以推导出中心原子氧化数应为 +2，第二周期中只有 Be 符合条件；且当阴离子为 BeF_4^{2-} 时，符合化合物由四种元素组成的条件。所以， B^{2-} 离子应为 BeF_4^{2-} ，化合物 A_2B 应为 $(NH_4)_2BeF_4$

1-2 本小题考查元素的性质递变规律及特例。Li、Na、K、Rb 和 Cs 同属第 1 族，熔沸点由上至下逐渐降低，原子半径逐渐增大，第一电离能逐渐降低，均是单调的。然而，晶体密度的递变却不是单调的：Na 的密度 (0.97 g cm^{-3}) 高于 K 的密度 (0.89 g cm^{-3}) [1]。碱金属单质均为体心立方晶体，它们的晶体密度主要取决于其原子质量和原子半径。随着原子序数的增加，碱金属原子的质量和体积均增大，但二者对晶体密度的作用相反：原子质量增大，晶体密度增大；原子半径增大，晶体密

度减小。由于二者增加的速率不一致,因此随原子序数增加,单质的晶体密度递变不是单调的。

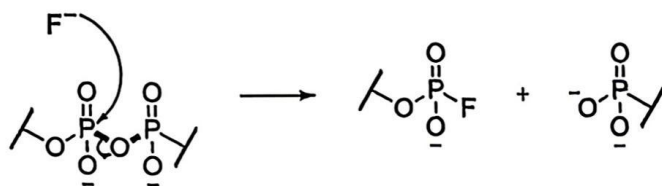
元素 种类	相对原子质量	共价半径 /pm	晶体密度 /(g·cm ⁻³)
Li	6.94	130	0.53
Na	22.99	160	0.97
K	39.10	200	0.89
Rb	85.47	215	1.53
Cs	132.9	238	1.87

1-3 本小题考查反应方程式的书写。这是一个经典的无机氧化还原反应: Cr(VI)具有氧化性,在强还原剂保险粉的作用下还原为 Cr(III)。重点在于确定反应中各物种的主要存在形式。反应初期, pH≈8, Cr(VI)以(CrO_4^{2-} 形式存在, 保险粉则以 $S_2O_4^{2-}$ 形式存在(也可写作 $Na_2S_2O_4$)。再看产物: 亚硫酸为弱酸, pH≈8 时以 HSO_3^-/SO_3^{2-} 缓冲对形式存在, 而 Cr(III)则以 $Cr(OH)_3$ 形式沉淀。最后配平方程: 由于反应过程中 pH 变化不大且始终接近中性, 所以使用 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 而不是 OH^- 配平。

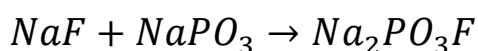


1-4-1 磷氟键强度高于磷氧键。反应物偏磷酸钠中, 偏磷酸根

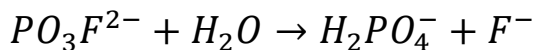
以长链或环状形式存在。其中的 P-O-P 键有酸酐的性质，加入氟离子后长链或环很容易从此处断裂，生成单氟磷酸钠：



反应方程式如下：



1-4-2 A 的阴离子水解生成氟离子和另一种无毒阴离子，由于 PO_3F^{2-} 只含磷、氧和氟三种元素，故可确定另一种阴离子为磷酸根离子的某种形式。依照题意， PO_3F^{2-} 在水解时未额外加入酸碱，由电荷守恒可知，此时磷酸根的存在形式为磷酸二氢根离子，这样就可以写出反应方程式：

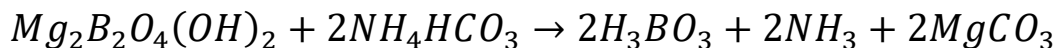


本题考查了化学原理与元素化学知识，其中隐含了对各碱金属单质晶体密度以及弱酸、弱碱在指定 pH 条件下存在形式的考查。在学习过程中，同学们没有必要对一些单质和化合物的性质数据死记硬背，但应对它们的性质规律有定性的认识。对于常见化合物的性质，最好能有半定量的认识(如酸常数、溶解度等数据的量级，电极电势序列等)，这样才能够真正充分地认识这些物质的性质，并在实际应用时胸有成竹。

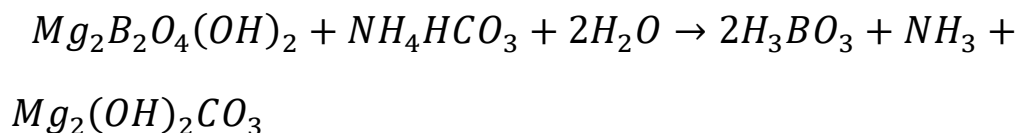
分析与解答

1-1 这是一个非氧化还原反应，我们通过逐步推理分析：

简单对比反应物和产物可知，若镁硼石中的硼酸根离子转化为 H_3BO_3 ，需要从反应体系中获得质子。而体系中可以提供质子的物种有 NH_4^+ 和 HCO_3^- ，其 pK_a 分别为 9.25 和 10.25，相差不大，因此在反应过程中应该同时作为质子供体，反应生成 NH_3 和 CO_3^{2-} 。随后考虑到镁硼石中还含有 Mg^{2+} ，在 NH_3 和 CO_3^{2-} 存在的碱性环境下会以碳酸镁或者碱式碳酸镁的形式沉淀。最后检查：所得的这些物质在题目的条件下确实可以共存。事实上这可以看作沉淀转化反应，镁硼石逐渐转化为镁的氢氧化物或者碱式碳酸盐沉淀。所以最终的方程式写为

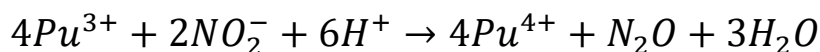


或



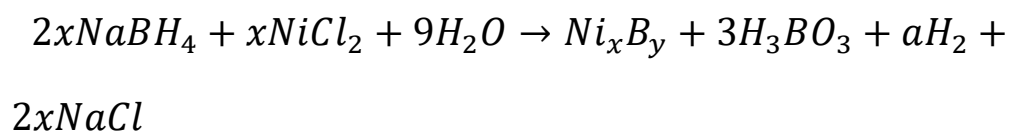
1-2 由题意得，这是一个简单的氧化还原反应：氧化剂为亚硝酸钠，

还原剂为 Pu^{3+} 氧化产物为 Pu^{4+} 还原产物为笑气。产生一分子 Pu^{4+} 失去 1 个电子，产生一分子笑气则需要得到 4 个电子，两者系数比例为 4：1。因此我们可以直接写出方程式并配平：



1-3 这是一个氧化还原反应，除了两种含硼化合物外应该还有氯

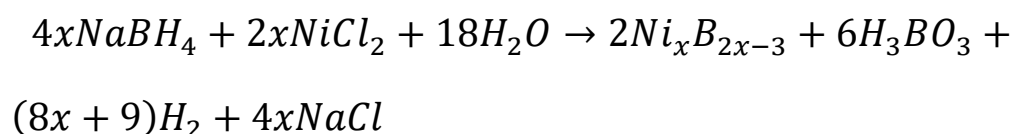
化钠生成，而硼氢化钠中的负氢有可能转化为氢气。对于书写方程式，题目给出了重要的提示：反应物的摩尔比与产物的摩尔比。故假设硼化镍的化学式为 Ni_xB_y ，写出反应式并待定系数求解：



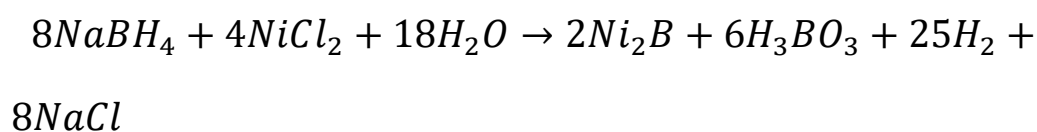
$$2x=y+3 \quad (B)$$

$$8x+18=9+2a \quad (H)$$

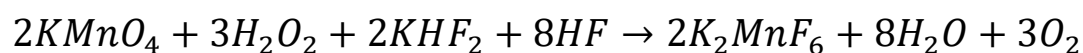
故有



由此可见，理论上这并不是一个可以配平出唯一解的方程式，故需要考虑何种组成可以实际存在。常见的硼化镍有 Ni_3B_2 、 Ni_3B 等。 Ni_2B 和 NiB_2 几种； $x=2$ 时，化学式为 Ni_2B ，其他情况（ Ni_3B_3 、 Ni_4B_5 、 Ni_5B_7 等）均不合理。因此可以写出



1-4 这是一个氧化还原反应，锰的氧化数由+7 变为 +4，容易判断 H_2O_2 在反应中是还原剂，被氧化为 O_2 。1mol $KMnO_4$ 被还原需要 3mol e^- ，1mol H_2O_2 被氧化则失去 2mol e^- 。书写方程式时注意，KF-HF 介质中的 KF 最好写为 KHF_2 形式。最后可以写出



1-5 甲醛在有机反应中常作为亲电试剂，而磷化氢恰好有一对孤对电子，具有强亲核性。需要注意的是，磷原子上质子的结合与解离是可逆的。结合有机化学中的电子效应相关知识可知，羟甲基比氢的给电子能力更强，故该反应的中间产物磷会比底物磷化氢的亲核性更强，因此可以最多与 4 个甲醛分子发生亲核加成反应，得到最终产物。方程式如下：

