

中科院系统考研参考书

综合化学

—— 要点、习题、例题

张懋森 等编

中国科学技术大学出版社



中科院系统考研参考书

综 合 化 学

——要点·例题·习题

(第二版)

张懋森	王 弘	
尹香莲	朱霄远	编
苏洪轩		

中国科学技术大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

综合化学/张懋森等编. —第二版. —合肥:中国科学技术大学出版社, 1999. 8

ISBN 7-312-01075-X

I. 综… I. 张… II. 化学-硕士-入学考试-习题 IV. 06-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 38369 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026)

合肥远东印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本: 850×1168/32 印张: 12.5 字数: 330 千

1999 年 8 月第 2 版 1999 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1—6000 册

ISBN 7-312-01075-X/O · 218 定价: 16.00 元

再 版 前 言

“综合化学”是化学型硕士研究生入学考试的组成部分,多年来中国科学院化学型各研究所均采用本校的试题。其内容包括概述(张懋森)、无机化学(王弘)、分析化学(尹香莲)、有机化学(朱胄远)、物理化学(苏洪钐)和物质结构(李俊清)。因1985年后取消了物质结构的考题,这次再版不再保留其内容,对其他内容也做了较多更动。

编者衷心感谢读者对初版提出意见和指正,再版中已尽可能作了订正;又从多年积累的考题中选择一些加以补充;符号和单位已尽可能按国际标准加以统一。

虽几经校对,仍难免疏漏,还望读者不吝指正。

再版书中的有机化学部分为许毓所校,谨此致谢。

再版联系人:尹香莲

地址:合肥市中国科学技术大学研究生院

邮编:230026

目 录

第一章 概述.....	(1)
第二章 无机化学.....	(3)
2.1 无机化学基本理论	(3)
2.2 元素和化合物	(11)
2.3 综合应用和基本实验技能	(12)
习题.....	(13)
参考答案.....	(51)
第三章 分析化学.....	(77)
3.1 分析化学实验基本技能	(77)
3.2 误差与数据处理	(85)
3.3 滴定分析法	(89)
3.4 酸碱滴定法	(116)
3.5 络合滴定法	(125)
3.6 氧化还原滴定法	(130)
3.7 重量分析与沉淀滴定法	(137)
3.8 定量分离	(144)
3.9 吸光光度法	(149)
习题.....	(154)
参考答案.....	(182)
第四章 有机化学.....	(185)
4.1 有机化合物系统命名法	(185)
4.2 异构现象和立体化学	(190)
4.3 结构特征与重要特性	(199)
4.4 有机反应历程	(212)

4.5 各类有机物的检定鉴别	(252)
4.6 有机实验的基本知识及基本操作	(264)
习题	(269)
参考答案	(309)
第五章 物理化学	(320)
5.1 化学热力学基础	(320)
5.2 电化学与胶体化学	(333)
5.3 化学动力学及物化实验	(338)
习题	(343)
参考答案	(377)
附录:《综合化学》试题举例	(380)

第一章 概 述

1. 综合化学考试的目的、要求

综合化学考试是化学型硕士研究生入学考试的重要组成部分,其目的是:考查考生在大学阶段在化学方面掌握基础理论,基本知识和基本技能情况,考查考生综合运用所学知识分析问题、初步解决问题的能力以及知识面的广度。

多年以来,中国科学技术大学和中国科学院化学型的各研究所,在招硕士研究生时,采用同样试题,即政治、外语(统考),四大化学单科(选考二门)以及综合化学考试(化学型必考)。

但是高等学校化学类各专业,并没有学过“综合化学”这样一门课程,对其要求、内容、特点有必要作一介绍。

2. 综合化学考试的特点

自从 1984 年国家教委普遍推行综合化学考试以来,试题一般具有下列特点:

(1)**量多** 一般试卷是 100 道题,形式大多以选择,填空为主,少数为是非、问答和简要计算等形式。

(2)**面广** 从学科看,一般以“四大化学”(无机、分析、有机、物化)为核心,从类型看,着重“三基”(基础理论、基本知识、基本操作技能),并注意知识面的广度。

(3)**有综合性和新颖性** 有的问题要综合运用“三基”知识,以及化学各分支学科及其新进展知识,少数信息已经出现在报纸、广播上,但还未反映到教材上。

(4)**内容不深** 有的考生函问:“综合化学中,为什么有些题目

像中学问题?”实际上,在中学遇到的某些较实际的问题,常常就是综合性质的,但中学时未读“四大化学”,又缺实验知识,只要求简要了解。到了大学,学习深入了一步,但又难免只注意问题的一面,把“四大化学”割裂开来看问题(例如,注意某问题的分析化学方面,而忽略其涉及物理化学方面)。综合化学要求把“四大化学”和“三基”知识结合起来考虑问题,比中学进了一步,但其要求是广而不深的。

3. 怎样复习迎考“综合化学”

根据上述特点,“综合化学”复习并不难。考试前,在复试两门“四大化学”单科时,就已涉及了约一半的“综合化学”,再浏览《综合化学》书,只求看懂,不求记忆,适当参看自己读过的教材。据一些师院考生反映,这样可得 65 分~70 分,准备工作费时一月左右。若用太多时间死记硬背《综合化学》书,将影响其它各门复习,得不偿失,对综合化学也会“速背速忘。”

另外,连续几年来,从考硕士生的成绩统计中,低分(50~40 分以下)出现在政治、外语的占比例最大,出现在专业课的占比例较小,出现在综合化学时,占比例常是最小的。

4. 实行综合考试的影响

研究生入学考试要选拔从事创造性研究工作的人才,需要考核考生分析问题,解决问题的能力。对于书籍、文献上的知识、资料,要求能在图书馆中自己查阅得到,不需要死记硬背的能力。

综合考试的内容广大,不适于用背书的方式来准备,这就促使学生在平时注意搞清概念,积累经验,加强动手能力,还要对有关的信息,报导有广泛兴趣,养成密切注意科技情报的习惯,这对于培养新一代科学家和各种专门人才将产生重要影响。

第二章 无机化学

在综合化学考试中,与无机化学有关的内容约占整个试题的25%左右。从考试内容上看,基本上涉及到无机化学的各个部分,考查考生对无机化学的基础理论(如原子分子结构、化学的基本定律、化学平衡、电离平衡、氧化还原平衡、配合平衡等)及周期律等基本概念的理解和掌握情况;对元素及其化合物性质的掌握,并用所学的理论解释其性质变化的规律。同时通过基础课实验和有关专业课实验,应该了解、掌握实验室操作的一些基本技术和有关知识。

在综合化学考试中,要求考生对所学过的无机化学内容有比较全面的了解,同时还应放开眼界,用自己眼光观察我们周围的许多化学现象,并用所学知识去解释。因此,在复习时,不应局限于书本上或课堂上学到的东西,而要随时掌握一些新的信息,扩大知识面。

无机化学本身是一门内容十分丰富的学科,发展到今天,已出现许多分支学科,要在综合考试中全部反映出来是困难的。本章根据历年来考试情况以及编者的理解,将无机化学有关内容用题目的形式罗列出来,供读者复习时参考。

2.1 无机化学基本理论

1. 原子和分子结构

这部分内容主要是用结构的观点讨论无机化合物的性质和结构之间的关系。在基础无机化学中,一般不涉及严格的量子力学处

理,而是运用量子力学的结论,解释各种类型分子结构及原子结构,进而讨论固体、液体、气体的一般性质。在化学中,一般化学反应并不影响原子核,而仅仅是核外电子(价电子)发生了变化。因此了解和掌握核外电子的排布,尤其是价电子排布及各种化学键,是十分重要的。

周期律是贯穿整个无机化学的一条红线。全面地了解周期律是必要的,它对无机化学的学习起很大的作用。

【例 1】下列哪一组数值是原子序数 19 的元素的价电子的四个量子数?

$$(A) n=1, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$$

$$(B) n=2, l=1, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$$

$$(C) n=3, l=2, m=1, m_s=+\frac{1}{2}$$

$$(D) n=4, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$$

解:应选择(D)。本题是指价电子的四个量子数,原子序数为 19 的元素,根据核外电子排布,应该是 $4s^1$,即第四层上的 S 电子。

【例 2】已知 $^{12}_6\text{C}$ 原子质量为 $1.993 \times 10^{-23} \text{g}$, A 原子质量为 $9.296 \times 10^{-23} \text{g}$ 。A 原子中的质子数比中子数少 4 个,则 A 原子量是_____,元素 A 在周期表中位于_____周期,第_____族,元素符号是_____。

解:根据本题所给条件,首先求出 A 原子的原子量,原子量知道后,根据原子量与质子数和中子数的关系,就能够确定该元素。

原子量的求法是把 $^{12}_6\text{C}$ 的原子作为标准的参考原子,其它原子的质量同它相比而得到。因而, A 原子的原子量为:

$$6.02 \times 10^{23} \times 9.296 \times 10^{-23} = 55.96$$

又知,原子量=质子数+中子数,而质子数=核外电子数。据题意很易推知 A 元素原子中有 26 个质子和 30 个中子,这个元素的原子序数(等于核外电子数)为 26,即 26 号元素。它的电子排布

是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, 该元素是铁, 位于周期表中第四周期第八族。

【例 3】 下列分子中, 哪种分子具有偶极矩?

(A) CS_2 (B) H_2S (C) SO_3 (D) CCl_4

解: 应选(B)。分子的极性大小, 通常用偶极矩来表示。分子是否有偶极矩, 是从该分子的组成和它的空间结构加以判断。在上面 4 个分子中, 组成分子的键都具有极性, 但它们的空间构型却不同: CS_2 为线形分子, 键的极性相互抵消, 因而偶极矩为零。 SO_3 分子为平面三角形, 结构对称, 偶极矩亦为零。 CCl_4 分子结构为四面体, 偶极矩亦为零, 即上述 3 个分子都是非极性分子。 H_2S 分子结构为弯曲 V 型结构, 键的极性不能抵消, 因而有偶极矩, 是极性分子。

2. 化学反应速度和化学平衡

【例 1】 一化学反应: $2A + B \rightleftharpoons C$, 是一步完成的。开始 A 的浓度是 2mol dm^{-3} , B 的浓度是 4mol dm^{-3} , 1s 后, A 的浓度下降为 1mol dm^{-3} , 该反应的反应速度应为下列中的那一个?

(A) $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(C) $-1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

解: 应为(A)。根据反应速度的定义:

$$V = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1-2}{1} = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

【例 2】 下列反应:

$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$ 达到平衡后, 若保持体系的体积不变, 加入一定量的稀有气体, 平衡将向那边移动?

(A) 平衡向左移动;
(B) 平衡向右移动;
(C) 总压力不变, 平衡不移动;
(D) 总压力改变, 平衡不移动。

解:应为(D),因为在上述平衡体系中,加入稀有气体,在体积不变的情况下,虽然总压力改变了,但加入的气体对平衡体系不起任何反应,体系中的 H_2O 、 H_2 和 O_2 的压力并未发生变化,因此平衡不移动。

3. 电离平衡和沉淀平衡

无机化学反应很大一部分涉及到在溶液中的离子反应,这些反应包括生成弱电解质、难溶盐沉淀以及配离子的生成等。电离平衡和沉淀—溶解平衡就是化学平衡的一般原理在离子溶液中的具体运用。在复习时,不仅要看到和化学平衡共同的地方,而且要注意到它们的特殊性。

这部分基本概念较多,计算也多,但在综合考试中,主要要求针对一些概念的理解,能尽快做出对问题的回答和判断。

【例 1】在下列物质中,哪一个属于强电解质?

- (A)碳酸钙 (B)醋酸铅
(C)蚁酸 (D)氢硫酸

解:应为(A)。在所列四种物质中,碳酸钙和醋酸铅都是盐。虽然碳酸钙难溶,但溶于水的部分却全部电离成 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} ,而不是以 CaCO_3 形式存在,因而是强电解质。醋酸铅虽然是可溶性的,但在水溶液中主要以 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 或其它形式存在,不是以简单的 Pb^{2+} 和 Ac^- 离子出现,应属于弱电解质。蚁酸和氢硫酸都是弱酸,显然是弱电解质。

【例 2】在下列溶液中,哪一种溶液电度最大和 pH 值最高?

- (A) $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$
(B) $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$
(A) $0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$
(B) $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$

解:(D)。因为对同一弱酸来说,溶液越稀,电离度越大,但 $[\text{H}^+]$ 浓度却减少,因而 pH 值升高。

【例 3】醋酸在下列哪种溶剂中,电离常数最大?

(A)液氨 (B)液态 HF (C)H₂O (D)CCl₄

解:(A)。酸的强弱不仅与酸本身性质有关,而且与溶剂性质有关。在上面四种溶剂中,它们夺取质子的能力各不同,其中以液氨作溶剂时,夺取质子的能力最强,因而醋酸在液氨中电离常数最大。

【例 4】Ag₂CrO₄ 的溶解度是 0.0216g L⁻¹,下列哪一个值为其浓度积 K_{sp}?

(A)0.0216 (B) $\frac{0.0216}{331.8} \times \frac{0.0216}{331.8}$
(C) $0.0216^2 \times 0.0216$ (D) $\left(2 \times \frac{0.0216}{331.8}\right)^2 \times \frac{0.0216}{331.8}$

解:应为(D)。在平衡计算中浓度用摩尔浓度,故须将所给的数据换算成 mol dm⁻³。又 Ag₂CrO₄ 在水中完全电离,其[Ag⁺]=2[CrO₄²⁻],所以

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = \left(2 \times \frac{0.0216}{331.8}\right)^2 \cdot \frac{0.0216}{331.8} \\ &= 1.15 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

4. 氧化还原·电化学

氧化还原是无机化学中的一个重要内容。首先应牢固地掌握氧化、还原、氧化剂、还原剂等基本概念。在学习元素及化合物性质的基础上,应熟练地掌握氧化还原反应方程式的配平。

把氧化还原反应的化学能变为电能的装置叫原电池。它的机理表明了氧化还原反应的实质是电子的传递反应。通过原电池,掌握电对、半电池反应等概念,进而理解电极电位。

电极电位是判断氧化还原反应能否进行的基本依据。标准电极电位 E° 越大,表示电对中氧化型物质获得电子的能力越强,是较强的氧化剂;而共轭的还原型物质越难失去电子,是较弱的还原剂。反之,E° 越小,表示电对还原型物质是越强的还原剂,而共轭

的氧化型物质是越弱的氧化剂。

运用 E^0 可以判断氧化还原反应进行的方向、次序和程度。在实际判断时,还应考虑浓度、酸度等因素的影响。

把电能转化为化学能的装置叫电解池。在电解池中两极上进行的反应是氧化还原反应。在连接时,电解池阳极与电池正极相连,电池负极与电解池阴极相连。

在综合考试中,这部分内容出现的较多,但主要集中在氧化还原反应方程式的配平和电极电位的运用上。

【例 1】 反应 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 中,下列哪一组数应为反应物 Fe_3O_4 和 H^+ 系数?

- (A) 6 和 62 (B) 2 和 31
(C) 6 和 31 (D) 2 和 62

解: (A)。这是一个比较复杂的氧化还原反应方程式的配平,如果掌握了配平方法,问题自然很易解决,配平后的方程为:



【例 2】 下列电对中, E^0 值最大的是:

- (A) $E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^0$ (B) $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0$
(C) $E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}}^0$ (D) $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$

解: (D)。根据奈斯特方程;

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

当有沉淀或配合物生成时,会影响电对的电极电位。对氧化型来说,生成沉淀的 K_{sp} 越小,配合物越稳定,则 E 值减小的越多,在 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ 电对中,氧化型 $[\text{Ag}^+]$ 最大,因而 E^0 值也最大。

5. 配合物及配合平衡

配合物是无机化学的一个基本组成部分,它主要讨论配合物的组成(中心体、配位体及配位数)、配合物的异构现象和配合物中的化学键问题,同时还讨论配合物在水溶液中的平衡以及它和其

它平衡之间的关系。

【例 1】在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 配离子中,配位体 H_2O 分子填入了 Fe^{3+} 的什么杂化轨道?

(A) sp^3d^2 杂化 (B) d^2sp^3 杂化

(C) ds^2p^3 杂化 (D) sp^1d^3 杂化

解:(A)。 Fe^{3+} 的电子层结构是:



由于 H_2O 分子对中心离子的影响不大(弱场),因而 H_2O 分子进入 Fe^{3+} 外面的 6 个空轨道,形成 sp^3d^2 杂化。

【例 2】下列配合物中,哪一种最稳定?

(A) $K_{\text{稳}} = 1 \times 10^{10}$ (B) $K_{\text{不稳}} = 1 \times 10^{-12}$

(C) $\text{p}K_{\text{不稳}} = 9$ (D) $\lg K_{\text{稳}} = 11$

解:(B)。本题是配合物稳定性的几种表示方法。如果我们进行一下简单的换算,例如都用 $K_{\text{稳}}$ 表示稳定性,问题就会一目了然。

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}} = \frac{1}{10^{-12}} = 10^{12}。$$

$$\text{p}K_{\text{不稳}} = 9, \text{即 } K_{\text{不稳}} = 10^{-9}, K_{\text{稳}} = 10^9。$$

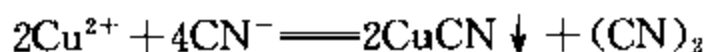
$$\lg K_{\text{稳}} = 11, K_{\text{稳}} = 10^{11}。$$

【例 3】 Cu^{2+} 与 CN^- 形成的配离子,是下式中的哪一个?

(A) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ (B) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$

(C) $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{4-}$ (D) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$

解:(B)。由于 Cu^{2+} 首先与 CN^- 作用,发生氧化还原反应:



生成的 CuCN 溶于过量的 CN^- 中,生成了 Cu(I) 的配离子,

即



6. 化学基本知识和基本定律

这部分内容是化学工作者最基本的知识,它包括范围较广,如原子分子学说;化学基本定律——定组成定律、倍比定律、理想气体定律等;基本概念,如摩尔、原子量、分子量等。这些内容有的在中学课程中已经学过,但就整个内容来说,在化学课的学习中总是反复出现,需要牢牢地掌握,灵活运用各种定律,准确地理解基本概念。

【例 1】Rb 有 85 和 87 两种同位素,其相对丰度分别是 75% 和 25%,下列哪个值为 Rb 的原子量?

- (A)75.5 (B)85.5 (C)86.5 (D)87.5

解:(B)。原子量在数值上等于它的同位素相对丰度的平均值,所以

$$\text{Rb 的原子量} = 85 \times 75\% + 87 \times 25\% = 85.5。$$

【例 2】某主族元素最高价含氧酸的化学式为 HRO_3 ,它能与氢生成氢化物,其中氢的含量为 17.76%,该元素是下列之中哪一个?

- (A)氯 (B)硫 (C)氮 (D)碘

解:(C)。根据题意,只有第五族元素最高价含氧酸具有通式为 HRO_3 ,卤族元素,如氯、溴、碘等也有 HRO_3 的含氧酸,但不是最高价含氧酸,由此可推知该元素氢化物通式为 RH_3 。

$$\therefore \frac{3\text{H}}{\text{RH}_3} \times 100\% = 17.6$$

$R=14$ 。原子量为 14 的元素是氮。

【例 3】在国际单位制中,1 摩尔的定义是下列哪一个?

- (A)0.016kg ^{16}O 所含的原子数
(B)16g ^{16}O 所含的氧原子数
(C)0.012kg ^{12}C 所含的碳原子数
(D)12g ^{12}C 所含的碳原子数。

解:(C)。根据 1971 年 10 月,第十四届国际计量大会批准关于“摩尔”的定义为:摩尔是一系统物质的量,该系统所包含的基本单元数与 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 的原子数相等。因此,1 摩尔定义是 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 所含的碳原子数。

2.2 元素和化合物

这部分内容很广,它涉及了无机化学有关元素及其化合物的相关知识。也讨论了无机化学一些新进展,与其它学科的联系,以及与日常生活等有关的知识等。在学习这一部分内容时,不应该把目光仅局限在课堂上或无机化学书本上,而应注意到周围化学现象和无机化学最新进展等方面。

【例 1】商业上金的纯度用开(或 K)(Carat)表示,目前我国市场上出售的黄金饰品有 14K、18K、24K 等。下列哪个百分数是 18K 金的含金量?

- (A)50% (B)75% (C)90% (D)100%

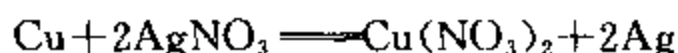
解:(B)。K 表示金的纯度,即在 24 份合金中含金的份数,如 24K 即为纯金,14K 表示在 24 份金合金中含有 14 份金,即 $\frac{14}{24}$,折合为百分含量为 57.5%。18K 含金量为 75%,其余类推。

【例 2】在 AgNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中,加入过量的铜,溶液中金属离子浓度变化符合下列哪一种变化?

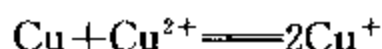
- (A) $[\text{Cu}^{2+}] \approx 0$ $[\text{Ag}^+]$ 增加
(B) $[\text{Cu}^{2+}]$ 减少 $[\text{Ag}^+] \approx 0$
(C) $[\text{Cu}^{2+}]$ 增加 $[\text{Ag}^+]$ 减少
(D) $[\text{Cu}^{2+}] \approx 0$ $[\text{Ag}^+]$ 减少

解:(D)。首先我们分析一下在 AgNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中加入铜片的反应,在此溶液中必然存在以下两个反应:

Cu 片和 AgNO_3 反应置换出 Ag:



但同时有过量铜存在,它和 Cu^{2+} 反应生成 Cu^+



因此,在该混合溶液中,总的趋向是 $[\text{Ag}^+]$ 减少, $[\text{Cu}^{2+}]$ 也大大减少,几乎为零。

【例 3】下列哪一种氧化物不能用作高温材料?

(A) Al_2O_3 (B) ZrO_2 (C) ThO_2 (D) ZnO

解:(D)。用作高温材料的物质必须是熔点高,在高温下稳定。上述四种物质除 ZnO 外,熔点都很高,且较稳定,它们都是比较好的高温耐火材料。而 ZnO 熔点低,在较高的温度下易挥发分解,因此不能用作高温材料。

2.3 综合应用和基本实验技能

作为一个化学工作者,实验是很重要的一部分,通过大学学习并进入研究生学习,应该熟练地掌握化学实验的一些基本操作,如加热过滤、沉淀转化、各种实验仪器的使用;在化学中各种分离和提纯的方法,温度的控制等等。同时还应了解一般化学实验的注意事项,如安全操作方法、危险操作的防护等。只有把所学的知识 and 实验结合起来,才能取得好的成果。

在综合考试中,考试内容一般都是在大学学习阶段遇到或亲手做过的,但往往容易被忽视,这里提出若干问题,供读者复习时参考。

【例 1】在化学实验室中,下列药品各用什么材料的容器存贮?

(A) NaOH 溶液 (B) NH_4F 溶液
(C) AgNO_3 溶液 (D) 水银

解:贮存化学药品的容器首先应注意到该容器是否和试剂发生作用,其次注意该容器是否能防止试剂的分解或逸出。根据这些原则, NaOH 溶液应装在带橡皮塞的玻璃瓶中,因为如果使用玻璃

塞的瓶子,NaOH 对它有腐蚀作用,时间一久,瓶盖将会打不开。

NH_4F 对玻璃有腐蚀作用,一般装在塑料瓶中。

AgNO_3 见光易分解,应装在棕色的玻璃试剂瓶中。

水银比重很大,它的蒸汽有毒,一般装在瓷瓶(或铁罐)中,并在水银上面加水密封,以防其蒸汽逸出。

【例 2】一般可燃性气体的钢瓶瓶身的颜色是下列哪一种?

(A)黑色 (B)黄色 (C)红色 (D)蓝色

解:(C)。根据规定,各种气体钢瓶都涂有不同颜色,以作标志。可燃性气体钢瓶一般都用红色表示,例如甲烷等。使用时应注意,切不可同其它气体钢瓶混用,以防事故发生。

【例 3】溴是_____体,浓 HNO_3 _____色,见光则带有_____色, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是_____色,块状铂是_____色,而细粉状的铂则是_____色。

解:化合物或单质的颜色对化学工作者来说是非常重要的,它帮助我们从颜色上的不同,鉴别和区分物质。为此需要牢记一般常用试剂的颜色。如题中溴是红棕色的液体;浓 HNO_3 本身没有颜色,但见光由于分解而带有棕色; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉红色; CoCl_2 是蓝色。值得指出的是,很多金属在细粉状都呈黑色,而将它们铸成块(或压成片)时,则显出金属本身的颜色。例如,铂粉是黑色,而铂片或铂丝为银白色。

习 题

1. 一个原子的 M 壳层能容纳的电子数是多少?
(A)8 (B)18 (C)32 (D)50
2. 钠原子的 1s 电子能量与氢原子的 1s 电子能量比何者高?
(A)前者高 (B)相等 (C)前者低 (D)符号相反
3. 下列各组中,量子数不合理的是哪一组?
(A) $n=2, l=2, m_l=2, m_s=2$

$$(B) n=3, l=2, m_l=2, m_s=+\frac{1}{2}$$

$$(C) n=1, l=0, m_l=0, m_s=+\frac{1}{2}$$

$$(D) n=2, l=1, m_l=0, m_s=+\frac{1}{2}$$

4. 39 号元素钇的电子排布应是下列各组中的哪一组?

$$(A) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$$

$$(B) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 5p^1$$

$$(C) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4f^1 5s^2$$

$$(D) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 5d^1$$

5. 某元素位于周期表中 36 号元素之前, 失去 3 个电子后, 在角量子数为 2 的轨道上刚好半充满, 该元素是什么?

(A) 铬 (B) 钌 (C) 砷 (D) 铁

6. 下列元素中, 哪一个元素外围电子构型中 3d 全满, 4s 半充满?

(A) 汞 (B) 银 (C) 铜 (D) 镍

7. 外围电子构型为 $4f^7 5d^1 6s^2$ 的元素在周期表中应在什么位置?

(A) 第四周期 VI_B 族 (B) 第五周期 III_B 族

(C) 第六周期 VI_B 族 (D) 第六周期 II_B 族

8. 下列四种元素的电子构型中, 其电子构型的离子状态在水溶液中呈无色的是哪一种?

(A) 2, 8, 18, 1 (B) 2, 8, 14, 2

(C) 2, 8, 16, 2 (D) 2, 8, 18, 2

9. 如果发现 114 号元素, 该元素应属下列的哪一周期的哪一族?

(A) 第八周期 II_A 族 (B) 第六周期 V_A 族

(C) 第七周期 IV_B 族 (D) 第七周期 IV_A 族

10. 第二周期各对元素的第一电离能大小次序如下, 其错误的是哪一组?

(A) $Li < Be$ (B) $B < C$ (C) $N < O$ (D) $F < Ne$

11. 氧原子的第一电子亲和能 E_1 和第二电子亲和能 E_2 的值应是

- 什么值?
(A)都是负值 (B)都是正值
(C) E_1 是正值, E_2 为负值 (D) E_1 是负值, E_2 为正值
12. 下列各组离子或原子中,半径最大的一组是?
(A) Cs^+ 和 Ba^{2+} (B) Cl 和 Cl^-
(C) S^{2-} 和 Cl^- (D) Zn 和 Zn^{2+}
13. 分子的极性可用下列哪个术语来表征?
(A)电离度 (B)溶解度 (C)偶极矩 (D)电离能
14. 鲍林(Pauling)电负性值可以预言元素的下列哪个性质?
(A)配位数 (B)偶极矩
(C)分子的极性 (D)键的极性
15. 下列哪种分子,其几何构型为平面三角形?
(A) ClF_3 (B) BF_3 (C) NH_3 (D) PCl_3
16. CsCl 的晶体中, Cs^+ 的配位数应是多少?
(A)4 (B)6 (C)8 (D)10
17. 下列哪种晶体熔化时,需破坏共价键的作用?
(A) HF (B) Al (C) KF (D) SiO_2
18. 下列各对物质中属于等电子体的是哪一对?
(A) O_2 和 O_3 (B) CO 和 CO_2
(C) NO 和 O_2 (D) N_2 和 CO
19. 下列哪一个是对 ${}^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$ 不正确的说法?
(A)原子序数是 13 (B)电子总数是 13
(C)质量数是 27 (D)中子数是 14
20. 下列哪种物质(假设均处于液态)只需克服色散力就能使之沸腾?
(A) HCl (B) Cu (C) CH_2Cl_2 (D) CS_2
21. 石墨中,层与层之间的结合力是什么?
(A)共价键 (B)金属键 (C)离子键 (D)范德华力
22. 下列哪种元素具有最大的电负性?

- (A) 锂 (B) 硫 (C) 碳 (D) 磷
23. BCl_3 分子空间构型是平面三角形, 而 NCl_3 分子的空间构型是三角锥形, 是由下面哪种杂化所引起的?
 (A) sp^3 杂化 (B) 不等性 sp^3 杂化
 (C) dsp^2 杂化 (D) sp^2 杂化
24. 下列哪一种物质中存在着氢键作用力?
 (A) H_2Se (B) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (C) HCl (D) C_6H_6
25. 甲醇和水之间存在的分子间作用力是什么?
 (A) 取向力 (B) 氢键
 (C) 色散力和诱导力
 (D) 以上几种作用力都存在
26. 下列物质中, 哪一个物质沸点最高?
 (A) N_2 (B) SiH_4 (C) GeH_4 (D) Br_2
27. 第八周期预计将会出现多少个元素?
 (A) 8 个元素 (B) 18 个元素
 (C) 50 个元素 (D) 32 个元素
28. NaF 、 MgO 和 CaO 晶格能大小顺序正确的一组是:
 (A) $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{NaF}$ (B) $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{NaF}$
 (C) $\text{NaF} > \text{MgO} > \text{CaO}$ (D) $\text{NaF} > \text{CaO} > \text{MgO}$
29. 下列哪一种元素其第一电子亲和能最大?
 (A) 氟 (B) 氯 (C) 铯 (D) 铍
30. $[\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_y 2p)^2(\pi_z 2p)^2(\pi_y^* 2p)^2(\pi_z^* 2p)^2]$ 表示的是下列哪一种分子或离子?
 (A) O_2^{2-} (B) O_2^- (C) O_2 (D) O^{2-}
31. 下列物质中, 属顺磁性的是:
 (A) Li_2 (B) Be_2 (C) O_2^- (D) N_2
32. 下列分子中, 键角最小的是:
 (A) H_2S (B) H_2O (C) CH_4 (D) NH_3
33. 下列物质中, 用 sp 和 p 轨道杂化成键的是:

(A)BF₃ (B)BeCl₂ (C)NH₃ (D)H₂O

34. 下列双原子分子中,最不稳定的是:

(A)Li₂ (B)Be₂ (C)B₂ (D)O₂⁻

35. 下列物质中,都具有分子间氢键的一组是:

(A)H₃BO₂,CH₂—O—CH₃,NH₃

(B)H₃BO₃,NH₃

(C)HCO₃⁻,NH₃

(D)N₃BO₃,NH₃,HCO₃⁻

36. 符号 4d 表示电子的主量子数 n 等于_____,角量子数等于_____,该电子亚层最多可能有_____种空间取向,该电子亚层最多有_____个电子。

37. 将氢原子核外电子激发到 2s 或 2p,所需能量_____,如果将氮原子同样激发到 2s 或 2p,所需能量_____。

38. 元素 X、Y 和 Z 的电离能如下:

电离能 KJ	1	2	3	4
X	738	1450	7730	10550
Y	495	4563	6912	9540
Z	800	2427	3658	25024

(1)形成共价氯化物的元素是_____;

(2)形成离子型氯化物的元素是_____;

(3)形成+2 价氧化态的元素是_____。

39. 具有下列组成的微粒,那些是原子? 那些是离子? 哪些是同位素?

(1)26p30n26e (2)35p44n36e;

(3)8p8n8e (4)8p9n8e。

(p 代表质子,n 代表中子,e 代表电子)。

其中属于原子的是_____,属于离子的是_____,属于同位素的是_____。

40. 一个元素的外层电子结构为 ns²np³,它可能出现的价态是

- _____。
41. 化学元素中,第一电离能最小的是_____,最大的元素是_____。
 42. 卤族元素氟、氯、溴、碘分子中,离解能最大的是_____。
 43. 在近似能级图中, $4s < 3d$ 是由于_____之故。
 44. 铬的原子序数是 24,其外层价电子构型是_____, Tl^+ 离子的价电子构型是_____。
 45. 元素的电负性数值越大,则在分子中此元素_____越强。
 46. 离子晶体在水中的溶解度可用_____和_____来衡量。两个离子化合物如果_____相差不大,则_____大的,它在水中的溶解度大。
 47. Cu^+ 的磁子数是_____。
 48. 周期表中所有元素按原子结构的特征,可分为五大区,它们是(A)_____,(B)_____,(C)_____,(D)_____,(E)_____。
 49. 如果第七周期是完全周期,其最终的稀有气体的电子层结构为_____,其原子序数应为_____。
 50. NO^+ 离子的键级为_____,它含有不成对电子数为_____。
 51. Be 的第一电离能大于 B 的第一电离能,这是因为_____。
 52. 离子极化使化学键型从_____向_____过渡,化合物的晶型也相应由_____向_____转化,通常表现出化合物熔、沸点_____。
 53. 按照分子轨道理论, O_2 分子是由一个_____键和两个_____键构成,因而它有_____性。
 54. 干冰是由_____结合的分子晶体;冰是用_____结合的分子晶体,石英砂则是用_____的_____晶体。
 55. 离子型晶体中,晶格能越大,则_____越牢固,该离子化合物的熔沸点也_____。

56. 镧系和锕系元素分属于_____周期和_____周期,它们都建立_____,统称_____元素。

57. 反应: $\text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, 在 100°C 时, 其速率和反应物浓度关系如下:

$[\text{H}_2\text{PO}_3^-]$	$[\text{OH}^-]$	$-\text{d}[\text{H}_2\text{PO}_3^-]/\text{dt}$
$0.1(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.0	3.2×10^{-5}
0.5	1.0	1.6×10^{-4}
0.5	4.0	2.3×10^{-3}

该反应的速率表达式是以下的哪一个?

- (A) $k[\text{H}_2\text{PO}_3^-][\text{OH}^-]^2$ (B) $k[\text{H}_2\text{PO}_3^-][\text{OH}^-]$
 (C) $k[\text{H}_2\text{PO}_3^-]^2[\text{OH}^-]$ (D) $k[\text{H}_2\text{PO}_3^-][\text{OH}^-]^{1/2}$

58. 反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$, 在 25°C 时, k_1 为 k_{-1} 的 100 倍, 若温度升至 35°C , 则 k_1 、 k_{-1} 均增大一倍, 意味着活化能变化是:

- (A) 正向反应的活化能比逆向反应的活化能小得多
 (B) 正向反应的活化能比逆向反应的活化能大得多
 (C) 正向反应的活化能与逆向反应的活化能相等
 (D) 不能说明

59. 升高温度反应速度加快的主要原因是:

- (A) 分子运动速度加快 (B) 活化能增加
 (C) 体系能量增加 (D) 活化分子的百分数增加

60. 反应 $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 4\text{HCl} - Q_1$ ①

$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 3\text{HCl} - Q_2$ ②

若 $Q_1 < Q_2$ 相同温度下, 第一个反应速度比第二个反应速度的关系是:

- (A) 快 (B) 慢 (C) 相同 (D) 不能判断

61. 有两个反应 I 和 II, 反应 I 的活化能 $E_{a,1}$ 比反应 II 的 $E_{a,1}$ 大, 温度升高时, I 的反应速度比 II 的反应速度:

- (A) 增加相同倍数 (B) 增加慢

(C) I 不变, II 加快 (D) I 比 II 增加快

62. 反应 $2AB(g) \rightleftharpoons A_2(g) + B_2(g)$ 正反应的活化能 $E_{\text{正}} = 44.3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ AB 生成热 $\Delta H_f = 1.35 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 逆反应的活化能应是:

- (A) $44.3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $1.35 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $88.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $41.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

63. 反应 $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$, 830°C 时 $K_c = 2$, 将 2 mol 的 CO , 5 mol H_2O , 0.1 mol CO_2 和 0.1 mol H_2 在 1 dm^3 的容器中混合, 830°C 时反应, 此时反应的方向是:

- (A) 无法判断 (B) 不移动方向
(C) 反应向左 (D) 反应向右

64. 1000°C 时, 气体反应 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(g)$ $K_c = 0.719$ 。反应开始时, CO_2 和 H_2 的 mol 数相等, 平衡时, CO_2 和 H_2O 的 mol 数比是:

- (A) $0.848 : 0.848$ (B) $0.719 : 0.719$
(C) $1 : 1$ (D) $0.5 : 0.5$

65. 一定温度和压力下, 一定量的 PCl_5 气体体积为 1 dm^3 , 此时有 50% 的 PCl_5 离解成 PCl_3 和 Cl_2 , 试判断在下列情况下 PCl_5 的离解是否增加?

- (A) 减低压力, 使 PCl_5 体积变为 2 cm^3
(B) 保持压力为 101.3 KPa , 加入 N_2 气使体积变为 2 dm^3
(C) 保持体积不变加入 N_2 气, 使压力变为 202.6 KPa
(D) 保持压力不变, 加入 Cl_2 气, 使体积变为 2 dm^3

66. 1000°C 时, 反应 $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ 的 $K_p = 0.403$, 欲得 1 mol 的 Fe , 需多少 mol 的 CO ?

- (A) 1 (B) 0.403 (C) 0.597 (D) 3.48

67. 反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g) + 2C(g)$ 在 1 dm^3 的容器中进行, 温度 t 时, 反应前体系压力为 20.26 KPa , 反应完毕, 体系总压力为 40.52 KPa , A 的变化百分数是多少?

- (A) 25% (B) 50% (C) 75% (D) 100%
68. 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3%, 当有一催化剂存在时, 其转化率是:
 (A) $> 25.3\%$ (B) $= 25.3\%$
 (C) $< 25.3\%$ (D) 接近 100%
69. 可逆反应达平衡后, 若反应速度常数 k 发生变化, 平衡常数 K 变化是:
 (A) 一定发生变化 (B) 不变
 (C) 不一定变化 (D) 与 k 无关
70. 对反应: $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) - Q$, 将 Cl_2 , H_2O , HCl , O_2 混合, 并在反应达平衡时, 下面哪一种条件的改变, 不能使平衡发生移动?
 (A) 增大容器体积 (B) 降低温度
 (C) 加入氧气 (D) 加入催化剂
71. 已知下列气体反应(在一定温度下)
 反应 I: $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ 平衡常数为 $K_{\text{P}(1)}$
 反应 II: $\text{B} + \text{C} \rightleftharpoons \text{D}$ 平衡常数为 $K_{\text{P}(2)}$
 下列哪种表示为反应 $\text{A} + \text{C} \rightleftharpoons \text{D}$ 的 K_{P}
 (A) $K_{\text{P}(1)} / K_{\text{P}(2)}$ (B) $K_{\text{P}(2)} / K_{\text{P}(1)}$
 (C) $K_{\text{P}(1)} \cdot K_{\text{P}(2)}$ (D) $[K_{\text{P}(1)} \cdot K_{\text{P}(2)}]^2$
72. 某一可逆反应体系采用某种催化剂以增大正反应生成物的产量, 这种催化剂具有下列哪一性质?
 (A) 仅能增大正反应速度
 (B) 同等程度地催化正逆反应, 从而缩短达到平衡时的时间
 (C) 能使平衡常数 K 发生改变, 从而使正反应速度加快
 (D) 使正反应活化能降低, 从而使正反应速度加快
73. 在反应: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) - 171.5\text{KJ}$ 采用下列哪一种方法可使平衡向右移动?
 (A) 降低压力, 降低温度 (B) 降低压力, 增加温度

- (C)增加压力,增加温度 (D)增加压力,降低温度
74. 反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 在 227°C 时,下列哪一个值为 K_c 与 K_p 的比值?
(A)82 (B)41 (C)20.5 (D)1
75. 在 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 平衡中,用铂网作催化剂,当体系达平衡时,如果增加催化剂的量,下面哪种情况是正确的?
(A)更多的 NO 和 H_2O 生成 (B)生成更多的 NH_3 和 O_2
(C)反应物和生成物都增加 (D)体系不变化
76. 勒夏特列(Le Chatelier)原理适用于以下哪种情况?
(A)只适用于气体间的反应 (B)适用于所有的化学反应
(C)平衡状态下的所有体系 (D)所有的物理平衡
77. 10°C 时,一氧化碳与氯发生反应,其反应速率是每小时 5g 一氧化碳被转化。假如反应温度上升到 30°C ,每小时能转化一氧化碳的克数是:
(A)10 (B)5 (C)30 (D)20
78. 对一个化学反应来说,下列说法中正确的是:
(A) ΔG° 越负,反应速度越快
(B) ΔH° 越负,反应速度越快
(C)活化能越大,反应速度越快
(D)活化能越小,反应速度越快
79. 下列哪个条件有利于 $3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}_3$ 转化 $\Delta H = 288.7\text{KJ}$:
(A)高温低压 (B)高温高压
(C)低温低压 (D)低温高压
80. 在一放热反应中,温度升高 10°C ,将发生哪种变化?
(A)平衡常数减小 (B)平衡常数增加一倍
(C)平衡常数减小一半 (D)不改变反应速度
81. 已知下列热化学反应式: $2\text{Zn} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ZnO} + 702.9\text{KJ}$
 $2\text{Hg} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{HgO} + 181.6\text{KJ}$,则下列反应:

$\text{Zn} + \text{HgO} \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{Hg} + Q$ 的反应热是:

- (A) 442.2 KJ (B) 521.3 KJ
(C) 844.5 KJ (D) 260.7 KJ

82. 在 1dm^3 水中, 溶有 0.1mol 的下列物质的溶液中, 沸点最高的是:

- (A) MgSO_4 (B) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
(C) CH_3COOH (D) K_2SO_4

83. $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液 100cm^3 , 其 $\text{pH} = 2.87$, 将其冲稀 1 倍, 该溶液的 pH 值 ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) 变为:

- (A) 2.87 (B) $\frac{1}{2} \times 2.87$
(C) 2×2.87 (D) 3.02

84. 在含有 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 的 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中, $[\text{H}^+]$ 同 $[\text{Ac}^-]$ 关系正确的是:

- (A) $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$ (B) $[\text{Ac}^-] > [\text{H}^+]$
(C) $[\text{H}^+] \gg [\text{Ac}^-]$ (D) 无法知道

85. 下列水溶液中, 酸性最强的是:

- (A) $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 和等体积 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ 混合
(B) $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 和等体积 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$ 混合
(C) $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 和等体积 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$ 混合
(D) 1 体积 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 和 2 体积水混合。

86. $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{S}$ 溶液中, $[\text{S}^{2-}]$ 的正确表示是:

- (A) $[\text{S}^{2-}] \doteq [\text{H}^+]$ (B) $[\text{S}^{2-}] \doteq \frac{1}{2} [\text{H}^+]$
(C) $[\text{S}^{2-}] \doteq K_2$ (D) $[\text{S}^{2-}] = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

87. 根据平衡移动原理, 在 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中, 下列哪种说法是错误的?

- (A) 加入浓 CH_3COOH , 由于增加反应物浓度, 平衡向右移动, CH_3COOH 电离度增大
(B) 用水稀释, 电离度增大

- (C)加入少量 NaOH,平衡向右移动
(D)加入少量 HCl, CH_3COOH 的电离度减小
88. pH=2 的溶液比 pH=6 溶液酸性高多少倍?
(A)4 倍 (B)12 倍 (C)400 倍 (D)10000 倍
89. 等体积的 pH=3 的 HCl 溶液和 pH=10 的 NaOH 溶液混合后,该溶液的 pH 值应是:
(A)1~2 (B)3~4 (C)6~7 (D)11~12
90. 下列哪种混合液能够组成缓冲溶液?
(A)等体积的 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液
(B)等体积的 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液
(C)等体积的 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液
(D) $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$ 和等体积 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaOH}$
91. 在含有 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NH}_3$ 水和 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{Cl}$ 的溶液中,能够同时存在的平衡有多少种?
(A)一种 (B)二种
(C)三种 (D)四种
92. 人体血液的 pH 值总是维持在 7.35~7.45 的范围内,这是由于以下的哪种原因引起的:
(A)人体内有大量的水分(约占体重的 70%)
(B)新陈代谢的 CO_2 部分溶解在血液中
(C)新陈代谢的酸碱物质适量地溶解在血液中
(D)血液中的 HCO_3^- 和 H_2CO_3 只允许一定的比例范围
93. NaHSO_4 溶液酸碱性是:
(A)酸性 (B)碱性 (C)中性 (D)强碱性
94. 下列化合物中,水溶液的 pH 值最高的是:
(A)NaCl (B) Na_2CO_3 (C) NH_4Cl (D) NaHCO_3

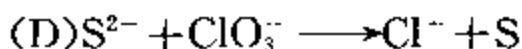
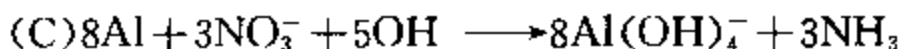
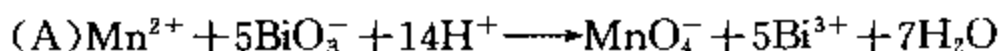
95. 下列离子中,两性电解质离子是:
 (A) CO_3^{2-} (B) SO_4^{2-} (C) HPO_4^{2-} (D) CH_3COO^-
96. 根据路易士酸碱理论,在 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的反应体系中,属于酸的物质是:
 (A) NH_3 (B) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (C) Cu^{2+} (D) 以上都不是
97. 按照软硬酸碱理论,下列物质中属于硬酸的是:
 (A) Na^+ (B) Ag^+ (C) F^- (D) OH^-
98. 根据质子理论,下列水溶液中,碱性最弱的离子是:
 (A) NO_3^- (B) ClO_4^- (C) CO_3^{2-} (D) SO_4^{2-}
99. H_3PO_4 的 pK_1 、 pK_2 和 pK_3 分别是 2.12, 7.21, 13.32。在下列不同 pH 值溶液中, HPO_4^{2-} 离子的分配百分数最大的 pH 值是:
 (A) 7.21 (B) 10 (C) 13.32 (D) 14
100. 将一 $\text{pH}=6$ 的溶液用水稀释 100 倍,其 pH 值应是多少?
 (A) 7 (B) 8 (C) 13.32 (D) 14
101. 某一溶液,加入甲基橙显黄色,加入甲基红也显黄色,该溶液的 pH 值范围是:
 (A) <3.3 (B) >4.4 (C) 5 (D) >6.3
102. 下列反应中能够向右进行是:
 (A) $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{S}^{2-}$
 (B) $\text{HCN} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{CN}^-$
 (C) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$
 (D) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
103. 有下列水溶液:
 (a) $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CH_3COOH
 (b) $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CH_3COOH 溶液和等体积 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液混合
 (c) $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CH_3COOH 溶液和等体积 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液混合

- (d) $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液和等体积 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaAc}$ 溶液混合
其 pH 由大到小的次序, 正确的是:
(A) $(a) > (b) > (c) > (d)$ (B) $(a) > (c) > (b) > (d)$
(C) $(d) > (c) > (b) > (a)$ (D) $(c) > (d) > (a) > (b)$
104. HCl 溶液的浓度为 CH_3COOH 溶液浓度的 2 倍, 则前者的氢离子浓度与后者浓度倍数关系是:
(A) 大很多倍 (B) 2 倍 (C) 10 倍 (D) 相同
105. 根据路易士酸碱理论, 反应:
 $\text{SbF}_5 + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{SbF}_6^- + \text{BF}_2^+$ 是下列反应中的哪一种?
(A) 碱取代反应 (B) 复分解反应
(C) 酸取代反应 (D) 配合反应
106. 将 100cm^3 纯水的 pH 由 7 变到 4, 需用 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 数是:
(A) 0.1 (B) 3 (C) 0.01 (D) 2
107. 某化验室对一样品溶液进行分析, 经煮沸后初步检查溶液呈强酸性, 在下列离子中, 能够存在的是:
(A) S^{2-} (B) SO_4^{2-} (C) CO_3^{2-} (D) CN^-
108. 下列物质中, 哪一个是软酸?
(A) Ag^+ (B) Na^+ (C) F^- (D) NH_3
109. 电解质溶液中, 离子强度 μ , 活度系数 f 和活度 a 之间关系是:
(A) μ 越大, f 越大, a 也越大,
(B) μ 越大, f 越小, a 也越小,
(C) μ 越小, f 越小, a 也越小,
(D) μ 越小, f 越大, a 也越大。
110. $300\text{cm}^3 0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液, 稀释到多大体积时, 其电离度 α 增大一倍?
(A) 600cm^3 (B) 1200cm^3

- (C) 1800cm^3 (D) 2400cm^3
111. 在什么 pH 值下, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中, HC_2O_4^- 浓度最大?
 (A) 1.23 (B) 2.71 (C) 4.19 (D) 7.55
112. 某弱酸 HY 盐 NaY 浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 pH 值 8.3, HY 的电离平衡常数 K_a 值是:
 (A) 1.8×10^{-5} (B) 2×10^{-6}
 (C) 4×10^{-10} (D) 2.5×10^{-4}
113. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积是 1.2×10^{-11} (18°C), 在该温度时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和溶液的 pH 值是:
 (A) 10.16 (B) 7 (C) 5 (D) 3.15
114. 为了除去溶液中杂质铁离子, 用下列哪一种沉淀方式为好?
 (A) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (B) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (C) FeS (D) FeCO_3
115. 25°C 时, AgCl , Ag_2CrO_4 的溶度积分别是 1.56×10^{-10} 和 9.0×10^{-12} , AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 的溶解度大还是小?
 (A) 小 (B) 大 (C) 相等 (D) 2 倍
116. 假定 Sb_2S_3 的溶解度为 x , 则 Sb_2S_3 的溶度积应表示为:
 (A) $K_{\text{sp}} = x^2 \cdot x^3 = x^5$ (B) $K_{\text{sp}} = 2x \cdot 3x = 6x^2$
 (C) $K_{\text{sp}} = x \cdot x = x^2$ (D) $K_{\text{sp}} = (2x)^2(3x)^3 = 108x^5$
117. CaCO_3 在下列哪种溶液中, 溶解度较大?
 (A) H_2O (B) Na_2CO_3 (C) KNO_3 溶液 (D) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
118. BaSO_4 的分子量为 233, $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-10}$, 把 1mmol 的 BaSO_4 配成 10dm^3 溶液, 没有溶解的 BaSO_4 克数是:
 (A) 0.0021g (B) 0.021g (C) 0.21g (D) 2.1g
119. 下列溶解度大小关系中, 正确的一组是:
 (A) $\text{AgF} > \text{AgCl}$ (B) $\text{CaHPO}_4 > \text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$
 (C) $\text{CuS} > \text{MnS}$ (D) $\text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Ba}(\text{OH})_2$
120. $K_{\text{spFe}(\text{OH})_3} = 6.0 \times 10^{-28}$, 为了使 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{FeCl}_3$ 产生沉淀, 溶液的 pH 值最低应是:

(A)8 以上 (B)10 以上 (C)5.2 以上 (D)2.2 以上

121. 下列反应方程中,已经配平的是:



122. 根据元素取代电位序,可以预言下列哪种性质?

(A)氢的电位为零,因而是惰性的

(B)铜从铅盐溶液中置换出铅

(C)锡从铜盐中取代铜

(D)铜从酸中置换氢

123. 在 $11\text{P} + 15\text{CuSO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{Cu}_3\text{P} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 15\text{H}_2\text{SO}_4$ 的反应中,磷起的作用是:

(A)磷被还原

(B)磷被氧化

(C)磷酸根被氧化

(D)磷既被氧化又被还原

124. 在一个氧化还原反应中,如果两个电对的电极电位值相差越大,则该氧化还原反应符合哪一条?

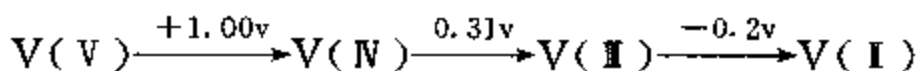
(A)反应速度越大

(B)反应速度越小

(C)反应能自发进行

(D)反应不能自发进行

125. 钒的电势图为:



并知:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76\text{V} \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0.15\text{V}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{V} \quad E_{\text{H}_2\text{S}/\text{S}}^0 = 0.94\text{V}$$

欲将 $\text{V}(\text{V})$ 还原到 $\text{V}(\text{II})$,应选用下列哪种物质?

(A) FeSO_4 (B) FeCl_3 (C) AgNO_3 (D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

126. 下列氧化剂中,哪一种氧化剂随着溶液氢离子浓度增加而氧化性增强?

(A) Cl_2 (B) FeCl_3 (C) AgNO_3 (D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

127. 设有一电池,其反应为:

① $\text{Cu}(\text{S}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}^-(1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{Cu}^{2+}(1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 其电动势为 E_1

② $\text{Cu}(\text{S}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + 2\text{Cl}^-(1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 其电动势为 E_2 , E_1/E_2 的比值是下列值中哪一个?

(A) $\frac{E_1}{E_2} = 1$ (B) $\frac{E_1}{E_2} = \frac{1}{2}$

(C) $\frac{E_1}{E_2} = \frac{1}{4}$ (D) $\frac{E_1}{E_2} = 2$

128. 当马口铁和白铁的镀层破裂后,它们腐蚀的速度应是:

(A) 马口铁比白铁的速度慢

(B) 马口铁比白铁的速度快

(C) 两者速度一样

(D) 两者均不被腐蚀

129. 在电极反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ 中,下列叙述中正确的是:

(A) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 是正极, SO_4^{2-} 是负极

(B) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被氧化, SO_4^{2-} 被还原

(C) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 是氧化剂, SO_4^{2-} 是还原剂

(D) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 是氧化型, SO_4^{2-} 是还原型

130. 在用金属铜作电极、电解稀 CuSO_4 溶液时,阴阳极区溶液颜色的变化是:

(A) 阳极区变深,阴极区变浅

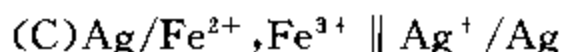
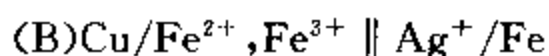
(B) 阳极区变浅,阴极区变深

(C) 阴阳极区都变深

(D) 阴阳极区都变浅

131. 将反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ 组成原电池,下列表示符号正确的是:

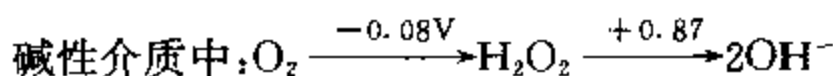
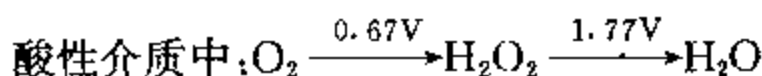
(A) $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \parallel \text{Ag}^+/\text{Ag}$



132. 如果 $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0.52\text{V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337\text{V}$, 则: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ 应为以下数值中的哪一个?



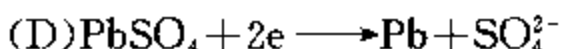
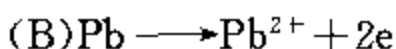
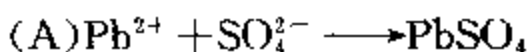
133. 根据 H_2O_2 的电势图:



H_2O_2 的歧化反应在什么介质中易进行?

- (A) 在酸性介质中更易发生
(B) 在碱性介质中亦发生
(C) 无论酸性还是碱性介质都不歧化
(D) 相同程度歧化

134. 铅蓄电池充电时, 在负极发生的是下列那一个反应?



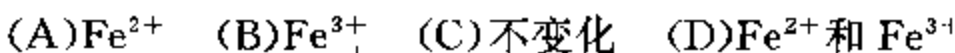
135. 碱金属 Li, Na, K, Rb 中, 元素电极电位值最大的是:



136. 已知电极电位:



将铁片放入 CuSO_4 溶液中, 铁变成什么离子?



137. 反应: $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$, 开始时, $[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 达平衡时, 溶液中

- $[\text{Ag}^+]$ 浓度还剩多少 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
- (A) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 (C) $2 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $2.5 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
138. 有一原电池: $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \parallel \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$, 下列反应中哪一个是该电池的反应?
- (A) $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$
 (B) $\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$
 (C) $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
 (D) $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}$
139. 将一小块铁片浸入 CuSO_4 溶液中一段时间后, 取出洗净烘干称重, 发现铁片增重了 2g, 析出铜的重量应是:
- (A) 2g (B) 10.5g (C) 16.5g (D) 20.5g
140. 电解熔融 ZnCl_2 , 如果将 0.01A 电流通过 1 小时, 在阴极上析出锌的克数是:
- (A) 0.01g (B) 0.012g (C) 0.024g (D) 0.036g
141. 下列配合物中, 中心原子的杂化轨道类型属外轨型的是:
- (A) d^2sp^3 (B) dsp^2 (C) dsp^3 (D) sp^3d^2
142. 乙二胺 $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ 能与金属离子形成下列哪种物质?
- (A) 配合物 (B) 沉淀物 (C) 螯合物 (D) 聚合物
143. 下列具有不同 d^n 电子构型的离子中, 哪一种离子在弱的八面体场中具有最大的晶体稳定化能?
- (A) d^1 (B) d^2 (C) d^3 (D) d^4
144. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中, 中心离子 (Cu^{2+}) 的配位水分子数是:
- (A) 5 (B) 2 (C) 1 (D) 4
145. Fe^{3+} 离子能与下列哪种配位体形成具有五元环的螯合离子?
- (A) 碳酸根离子 (B) 乙酰丙酮
 (C) 丁二酸根 (D) 丙二酸根
146. 下列配离子中, 稳定常数最大的是:

- (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (B) FeF_6^{3-}
 (C) $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ (D) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
147. 在四面体场中, 中心离子的 d 轨道在配位体场的作用下发生分裂其轨道组数是:
 (A) 能量不等的五组轨道
 (B) 能量较高的 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 和能量较低的 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}
 (C) 能量不等的三组轨道
 (D) 能量较高的 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 和能量较低的 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
148. 下列铁化合物或配离子中, 哪一种具有最大的波尔磁子?
 (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (B) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 (C) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D) $[\text{FeF}_6]^{3-}$
149. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 有几种异构体:
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
150. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的几何构型是:
 (A) 正四面体 (B) 正方锥形
 (C) 平面正方形 (D) 变形四面体
151. 下列各电对中, 电对代数值最小的是:
 (A) $\text{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ (B) $\text{E}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}}^0$
 (C) $\text{E}_{\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}/\text{Cu}}^0$ (D) $\text{E}_{\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Cu}}^0$
152. 下列配离子浓度相同时, 离解产生 Zn^{2+} 浓度最小的是:
 (A) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (B) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
 (C) $[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$ (D) $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
153. 元素的定义为: 一种物质, 其所有的原子均具有相同的下述值哪一个?
 (A) 原子量 (B) 中子数 (C) 原子序数 (D) 质子数
154. 32g 氧分子中所含的氧原子数与多少克硫酸中所含氧原子数相等(原子量: $\text{S}=32, \text{O}=16, \text{H}=1$)
 (A) 49g (B) 98g (C) 196g (D) 24.5g
155. 假定空气中有 21% (体积) 氧、79% 的氮, 那么当大气压为

98. 64KPa, 氧的分压最接近的数值是:
 (A) 20. 71KPa (B) 41. 32KPa
 (C) 77. 3KPa (D) 98. 64KPa
156. 下列哪一个值为摩尔气体常数值:
 (A) $22. 4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (B) $0. 082\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $1. 987\text{L} \cdot \text{atmK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (D) $8. 314\text{KPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
157. 原子半径最接近下列哪个数值?
 (A) $1 \times 10^{-4}\text{mm}$ (B) $1 \times 10^{-8}\text{mm}$
 (C) $1 \times 10^{-8}\text{\AA}$ (D) $1 \times 10^{-12}\text{cm}$
158. 在 101. 3KPa 下, 某气体在 900g 水中溶解 0. 03mol, 在 202. 6KPa 下溶解 mol 数为:
 (A) 0. 03mol (B) 0. 04mol
 (C) 0. 05mol (D) 0. 06mol
159. 标准状况下, 气体 A 的密度为 $0. 09\text{gdm}^{-3}$, 气体 B 的密度为 $1. 43\text{gdm}^{-3}$, 气体 A 对气体 B 相对扩散速率是:
 (A) 1 : 16 (B) 1 : 4 (C) 4 : 1 (D) 16 : 1
160. 如果一个容器中充满氢气, 另一个同样大小的容器中充满二氧化碳, 两个容器中下列哪一数值是相同的? (同温, 同压下)
 (A) 分子数 (B) 原子数 (C) 电子数 (D) 重量
161. 化合物 A 其组成为 40% 的 X 和 60% Y, 在化合物 B 中, 其组成为 25% 的 X 和 75% 的 Y, Y 在化合物 A 中和化合物 B 中质量比是:
 (A) 4 : 5 (B) 2 : 3 (C) 1 : 2 (D) 2 : 1
162. 20℃ 时, 氧在水中的溶解度是 $3. 1\text{cm}^3/100\text{cm}^3$ 水, 100cm^3 雨水中溶解氧的克数是多少?
 (A) 3. 1g (B) 0. 2g (C) 0. 83g (D) 1. 2g
163. 某温度和压力下 2. 00g CO_2 体积为 1120cm^3 , 同样温度和压力下, 2. 00g 某气体体积为 770cm^3 , 该气体的分子量是:

($M_{\text{CO}_2} = 44.0$)。

(A)44 (B)34 (C)24 (D)64

164. 一根 120cm 长的玻璃管,一端放入 NH_3 气,另一端放入 HCl 气,让其自由扩散,两气体在什么位置相遇?

(A)距 HCl 端 100cm (B)距 HCl 端 72cm

(C)距 NH_3 端 48cm (D)距 NH_3 端 72cm

165. 25°C 时, 1.5dm^3 容器,抽真空到 $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时,容器中剩余的气体分子数是:

(A) 4.86×10^{14} 个 (B) 6.02×10^{23} 个

(C) 1.33×10^{-3} 个 (D) 8.07×10^7 个

166. 常压下, 1dm^3 的气体从 0°C 变为 273°C , 体积将变为原来的多少?

(A)0.5 (B)1 (C)1.5 (D)2

167. 某放射性同位素的半衰期 $t_{1/2} = 20$ 天,那么 40 天后剩余量是原来的多少? (A) $\frac{1}{2}$ (B) $\frac{1}{3}$ (C) $\frac{1}{4}$ (D) $\frac{1}{8}$

168. ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$ 是以下反应类型中的哪种反应?

(A)裂变 (B)化合 (C)聚变 (D)热反应

169. 下列元素中密度最小的是:

(A)镁 (B)铍 (C)锂 (D)硼

170. 下列金属中,熔点最高的是:

(A)钛 (B)铬 (C)金 (D)钨

171. 黄铜是以下哪两种金属的合金?

(A)铜和锡 (B)铜和锌 (C)铜和铝 (D)铜和铅

172. 下列元素中密度最大的是:

(A)固体氢 (B)铅 (C)铂 (D)钨

173. 下列金属中哪一种金属和汞不能形成汞齐?

(A)铁 (B)钠 (C)锌 (D)镍

174. 保险丝的成分是下列哪一种合金?

- (A) 铈中含铈合金 (B) 锡中含铈合金
(C) 铈中含铅锡合金 (D) 铅中含铈锡合金
175. 下列金属中,最硬的是:
(A) 银 (B) 钠 (C) 钛 (D) 铬
176. 有一金属在手中可以使它熔化,而液态范围是所有金属中最宽的,这个金属的名称是:
(A) 汞 (B) 锡 (C) 锂 (D) 镓
177. 液态空气分馏时,哪一个元素最后被分馏出来?
(A) 氩 (B) 氧 (C) 氮 (D) 氦
178. 导电性导热性最好的金属是:
(A) 铜 (B) 铝 (C) 银 (D) 铅
179. 下面金属中延展性最好的是:
(A) 金 (B) 铜 (C) 钠 (D) 锡
180. 地壳中丰度最高的元素是:
(A) 铁 (B) 硅 (C) 氧 (D) 氮
181. 下列物质中容易升华的是:
(A) 冰 (B) 氯化钠 (C) 石墨 (D) 碘
182. 下列哪种物质是当前研究较多的高效储氢材料?
(A) Nb_3Sn (B) InSb (C) SmCo_5 (D) LaNi_5
183. 普通录音磁带所用磁性材料主要是下列氧化物中的哪一种:
(A) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (B) ZnO (C) MgO (D) MnO
184. 地方性甲状腺肿大是由于下列哪种原因引起的?
(A) 氟过多 (B) 碘过多 (C) 碘不足 (D) 维生素不足
185. 在我国某些地方以及世界一些地区,时有“酸雨”降落,这是由于环境中什么气体污染造成的?
(A) CO_2 (B) CH_4 (C) SO_2 (D) O_3
186. 化学常用基本单位中,物质的量的单位符号用下列哪种符号表示?
(A) kg (B) mg (C) mol (D) μg

187. 下列设备中,哪一种最适宜于测定原子量?
(A)威尔逊云室 (B)电子显微镜
(C)X-射线衍射线 (D)质谱仪
188. 欲测定离子未成对电子数,宜采用下列哪种设备?
(A)磁天平 (B)电位计 (C)电导仪 (D)红外光谱仪
189. 将 CO_2 , NO_2 , NO , SO_2 分别通过 NaOH 溶液,不能被吸收的气体是:
(A) NO_2 (B) NO (C) CO_2 (D) SO_2
190. 气体分析中,吸收 CO 的一种试剂是:
(A) NaOH (B) CuCl_2 (C) CaCl_2 (D) CuCl
191. 致冷剂氟利昂能对大气层中的臭氧造成破坏,这是由于以下元素中的哪一种所引起的?
(A)氟 (B)氯 (C)溴 (D)碘
192. 激光视盘中通常使用的半导体激光材料(波长 780—790nm)是:
(A) GaAlAs (B) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
(C) ZnS (D) CaNb_2O_6
193. 区分晶体与非晶体常用的方法是:
(A)差热分析法 (B)分光光度法
(C)X 射线衍射法 (D)色谱法
194. 将 SO_2 通入 CuSO_4 和 NaCl 的混合溶液中时,产物应是:
(A) CuCl_2 (B) CuCl
(C) CuSO_3 (D)无反应
195. 80 年代以来,市场上出现的一种磁性强的新型永磁材料是:
(A) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (B) $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
(C) $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (D) SmCo_5
196. 近年来研制成功已实用化发蓝光的材料又可作为晶体管使用的一种新型材料是
(A) InSb (B) GaAs (C) CdS (D) GaN

197. 市场上出售的变色镜片,变色是由于在玻璃中加入以下那种成分所引起的?
(A)卤化银 (B)钨酸 (C)硫化锌 (D)氟化钾
198. PTC 陶瓷发热元件是由以下那种化合物为主构成?
(A) Al_2O_3 (B) SiO_2 (C) CaCO_3 (D) BaTiO_3
199. 90 年代以来,市场上出现了一种容量高,无污染的所谓当代绿色电源的电池是:
(A)Cd-Ni 电池 (B)MH-Ni 电池
(C)碱性锌锰电池 (D)铅酸电池
200. 目前元素周期表上已确定名称的元素共有多少个?
(A)103 个 (B)105 个 (C)107 个 (D)109 个
201. 下列物质中,剧毒的物质是:
(A)甘汞 (B)汞 (C)芒硝 (D)雄黄
202. 氦核是下列哪一种组成的核?
(A)两个中子加一个质子
(B)含有一个中子和二个质子的核
(C)氦的核
(D)含有一个中子和一个质子的核
203. 氢原子核俘获中子时,形成什么粒子?
(A) α 粒子 (B)氦 (C)正电子 (D)氚
204. 在野外加水能方便地制取氢气的物质是哪种?
(A) CaC_2 (B) SiH_4 (C) CaH_2 (D) PH_3
205. 如将 26cm^3 氢气和 24cm^3 氧气充入量气管中,使其点燃爆炸,则剩余未反应的气体是:
(A) 2cm^3 氢气 (B) 14cm^3 氢气
(C) 11cm^3 氧气 (D) 12cm^3 氧气
206. 下列盐类中,都能溶于水的是:
(A)硝酸盐 (B)硫酸盐 (C)氯化物 (D)碳酸盐
207. 氢与下列哪一类元素生成离子型的氢化物?

- (A)绝大多数元素 (B)活泼金属
(C)活泼的非金属 (D)过渡元素
208. 商业上用的氢气是由什么方法制取的?
(A)水电解 (B)发生炉煤气 (C)空气液化 (D)水煤气
209. 氙的核外电子数是多少?
(A)1 (B)2 (C)3 (D)4
210. 金属钠在空气中燃烧生成下列哪种氧化物?
(A) NaO_2 (B) Na_2O (C) Na_2O_2 (D) Na_2O_3
211. 下列哪种气体不能被苛性钠溶液吸收?
(A) H_2S (B) Cl_2 (C) H_2 (D) CO_2
212. 实验室中熔化苛性钠,选用下列哪种坩埚?
(A)石英坩锅 (B)瓷坩埚 (C)玻璃坩埚 (D)镍坩埚
213. 下列碱金属碳酸盐中溶解度最小的是:
(A)碳酸锂 (B)碳酸钠 (C)碳酸铷 (D)碳酸铯
214. 如果锶和硫化合,产物的分子式最可能是:
(A) Sr_2S_3 (B) Sr_2S (C) SrS (D) SrS_2
215. 下列哪一组试剂可以从铈离子中分离出钡离子?
(A) Na_2CO_3 和 HCl (B) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 NH_4NO_3
(C) K_2CrO_4 和 CH_3COOH (D) H_2S 和 HCl
216. 钙在空气中燃烧的产物是:
(A) CaO (B) CaO_2 (C) Ca_2O_3 (D) CaO 及 Ca_3N_2
217. 下列物质中热稳定性最小的是:
(A) MgCO_3 (B) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
(C) CaCO_3 (D) Na_2CO_3
218. MgCl_2 溶液中加入 Na_2CO_3 生成产物的分子式是:
(A) MgCO_3 (B) $\text{Mg}(\text{OH})_2$
(C) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (D) $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$
219. 将 CO_2 通入 CaCl_2 溶液中,发生以下哪种现象?
(A)生成 CaCO_3 沉淀

- (B)首先生成 CaCO_3 沉淀,随后由于生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 沉淀消失
- (C)生成了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- (D)不产生任何反应
220. 下列分子式中,哪一个是石膏的分子式?
- (A) CaSO_4 (B) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (C) $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
221. 下列元素中,哪一个和铝在某些性质上相似?
- (A)硼 (B)铬 (C)铍 (D)锡
222. 下列物质中,哪一种在有机溶剂中溶解度最大?
- (A) NaCl (B) MgCl_2 (C) AlCl_3 (D) CaCl_2
223. 以下哪种方法用来由 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备无水氯化镁?
- (A)加热脱水 (B)用 CaCl_2 脱水
- (C)用浓 H_2SO_4 脱水 (D)在 HCl 气流中加热脱水
224. 用铝盐制备氢氧化铝常用下列哪种试剂?
- (A) NH_3 水 (B) Na_2CO_3 (C) Na_2S (D) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
225. 硼酸性质的描述,不正确的是:
- (A)硼酸是三元酸
- (B)硼酸是一元弱酸
- (C)硼酸与多元醇反应生成配合酸使酸性增加
- (D)硼酸的酸性是由于它在水中加合氢氧根离子,而不是给出质子
226. 下面哪一个是冰晶石的化学式?
- (A) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B) NaAlF_6
- (C) AlCl_3 (D) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
227. 下列氯化物中,哪一种不能水解?
- (A)四氯化碳 (B)四氯化硅
- (C)四氯化锡 (D)四氯化锗

228. 在以下哪种条件下, CO_2 在水中的溶解度最大?
(A) 高压和高温 (B) 高压和低温
(C) 低压和低温 (D) 低压和高温
229. $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 碳酸氢钠溶液的 pH 值是:
(A) 5.6 (B) 7.0 (C) 8.4 (D) 13.0
230. 检验碳酸盐常用的试剂是:
(A) H_2S (B) NaOH (C) HCl (D) MgCl_2
231. 铅最易溶于下列哪种稀酸中?
(A) 醋酸 (B) 硫酸 (C) 磷酸 (D) 盐酸
232. 实验室配制 SnCl_2 , SbCl_3 , BiCl_3 等溶液必须先用少量盐酸溶解, 才能配成澄清溶液, 这是由于以下哪种原因引起的?
(A) 同离子效应 (B) 盐效应
(C) 缓冲溶液 (D) 盐类水解
233. 在下列氧化物中, 哪一个具有最强氧化性?
(A) SiO_2 (B) GeO_2 (C) SnO_2 (D) PbO_2
234. 有一种白色硝酸盐固体, 溶于水后, 用下列几种试剂分别处理: ①加 HCl 生成白色沉淀; ②加稀 H_2SO_4 析出白色沉淀; ③加氨水亦析出白色沉淀, 但不溶于过量氨水, 这种硝酸盐的阳离子是:
(A) Ag^+ (B) Ba^{2+} (C) Hg_2^{2+} (D) Pb^{2+}
235. PbO_2 和 HCl 的反应产物是以下哪一种?
(A) $\text{PbCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (B) $\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(C) $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{PbCl}_2 + \text{HClO}$
236. 金属锡和浓 HNO_3 反应的产物是:
(A) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ (B) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$
(C) $\text{SnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (D) 不起反应
237. 铅蓄电池放电时电解液有何变化?
(A) 密度不变 (B) 密度变大
(C) 生成更多的硫酸 (D) 密度变小

238. O_2 和 O_3 是下述哪类物质的典型?
 (A)同位素 (B)类质同晶型体
 (C)同素异形体 (D)同分异构体
239. 氨氧化制硝酸的反应如下:
 $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$ ①
 $NO + O_2 \longrightarrow NO_2$ ②
 $NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + NO$ ③
 如将氨全部氧化得 2mol 硝酸,下列哪个值是理论上需氧的摩尔数?
 (A)2 (B)3 (C)4 (D)5
240. 一种钠盐可溶于水,该盐溶液加入稀 HCl 溶液后,有刺激性气体产生,同时有黄色沉淀生成。该盐是:
 (A) Na_2S (B) Na_2CO_3 (C) Na_2SO_3 (D) $Na_2S_2O_3$
241. 下列各酸中,哪一个属于二元酸?
 (A) H_3PO_3 (B) H_3PO_2 (C) H_3PO_4 (D) $H_4P_2O_7$
242. 五氧化二磷溶于水得磷酸,1mol 五氧化二磷溶解得磷酸需水的摩尔数是:
 (A)2 (B)4 (C)3 (D)6
243. 用浓硝酸处理砷时,得到下列哪种产物?
 (A) $As(NO_3)_3$ (B) As_2O_3
 (C) H_2AsO_3 (D) H_3AsO_4
244. $AgNO_3$ 的水溶液分别加入 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_3PO_4 的溶液中,生成下列哪种磷酸盐?
 (A) Ag_3PO_4 (B) Ag_2HPO_4
 (C) AgH_2PO_4 (D)无反应
245. 王水的成分是下列哪一种混合液?
 (A) $HNO_3 + H_2SO_4$ (1 : 3) (B) $H_2SO_4 + HCl$ (3 : 1)
 (C) $HNO_3 + HCl$ (3 : 1) (D) $HCl + HNO_3$ (3 : 1)
246. 在 H_2O_2 水溶液中,加入少量 MnO_2 固体时,发生以下哪种

反应?

- (A) H_2O_2 被氧化 (B) H_2O_2 分解
(C) H_2O_2 被还原 (D) 复分解

247. 亚磷酸溶液呈什么性?

- (A) 强酸 (B) 中强酸 (C) 弱酸 (D) 中性

248. 下列哪种物质的沸点最低?

- (A) AsH_3 (B) PH_3 (C) NH_3 (D) SbH_3

249. 工业上用来贮存浓硫酸的容器是用以下哪种材料制造的?

- (A) 不锈钢 (B) 铝 (C) 铁 (D) 高纯铜

250. 酸性溶液中亚硝酸盐和碘化钾作用,产物是:

- (A) NO (B) NO_3^- (C) NO_2 (D) N_2

251. PCl_4^+ 离子的空间构型是:

- (A) 平面正方形 (B) 正八面体
(C) 三角双锥 (D) 正四面体

252. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 热分解的产物是:

- (A) $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$ (B) $\text{Pb} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$
(C) $\text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (D) $\text{PbO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$

253. H_2O_2 同 HNO_2 水溶液反应的主要产物是:

- (A) O_2 和 HNO_3 (B) O_2 和 NO
(C) H_2O 和 HNO_3 (D) H_2O 和 NO

254. 下列盐的水溶液哪一种能够用来清洗金属表面?

- (A) Na_2SO_4 (B) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
(C) $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (D) NH_4Cl

255. 下列硫化物中,哪一种难溶于水而易溶于稀酸中?

- (A) HgS (B) ZnS (C) Na_2S (D) Bi_2S_3

256. 下列哪种沉淀易溶于 NH_4Cl 中?

- (A) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (B) $\text{Cr}(\text{OH})_3$
(C) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (D) $\text{Al}(\text{OH})_3$

257. 硫化铵溶液放置久了变成黄棕甚至红棕色,其原因是生成了

以下哪种物质?

- (A) S 和 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (B) NO_2
(C) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ (D) S 和 NH_4OH

258. 下列含氧酸中,哪一种酸性最弱?

- (A) 氯酸 (B) 碳酸 (C) 碲酸 (D) 亚磷酸

259. 下列氢卤酸中,哪一种酸性最强?

- (A) 氢氟酸 (B) 盐酸 (C) 氢溴酸 (D) 氢碘酸

260. 卤素相互间形成的化合物 AX_3 中的 ClF_3 是最活泼的,但是液态 BrF_3 有较高的导电性,这是由于:

- (A) BrF_3 的分子量大
(B) ClF_3 较易挥发
(C) BrF_3 比较容易离解成 BrF_2^+ 和 BrF_4^-
(D) 导电性与浓度无关

261. 室温下被氯饱和的水溶液中,哪种质点数最多?

- (A) Cl^- (B) ClO^- (C) H^+ (D) Cl_2

262. 从海水中提取溴时,海水的酸碱性必须控制在以下哪个范围?

- (A) 酸性 (B) 碱性 (C) 中性 (D) 微碱性

263. 欲从 NaI 加酸制备纯的 HI ,应加下列哪种酸?

- (A) 浓 H_2SO_4 (B) 浓 HCl (C) CH_3COOH (D) H_3PO_4

264. 加热容易生成少量氯气的一组物质是:

- (A) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (B) $\text{NaCl} + \text{MnO}_2$
(C) $\text{HCl} + \text{KMnO}_4$ (D) $\text{HCl} + \text{Br}_2$

265. 下列哪种试剂能将 I^- 和 IO_3^- 反应生成 I_2 ?

- (A) C_6H_6 (B) H_2O (C) NaOH (D) 以上全不能

266. 往碘化物溶液中加入氯水和四氯化碳,并振荡之,产生颜色是:

- (A) 棕色 (B) 黄色 (C) 紫色 (D) 橙色

267. 下列哪一种分子的偶极矩最大?

(A)HF (B)HI (C)HCl (D)HBr

268. 将碘溶液加到硫酸亚铁溶液中,可能会生成的产物是:

(A) I^- 和 Fe^{3+} (B) IO_3^- 和 Fe^{3+}
(C) 不反应 (D) Fe 和 IO^-

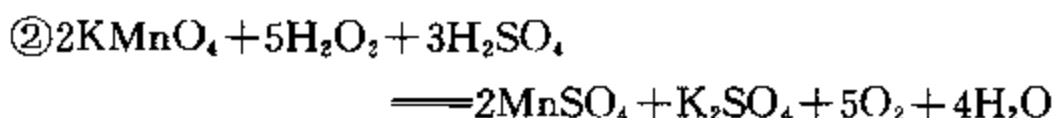
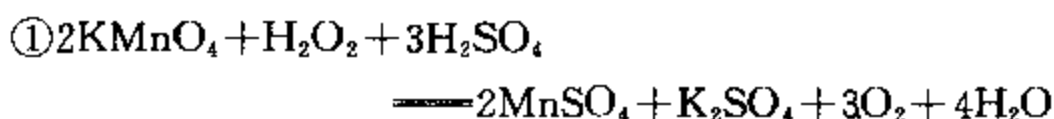
269. 某金属可从稀酸中置换出氢,在加热条件下与水蒸汽反应,此金属是:

(A)Fe (B)K (C)Cu (D)Ba

270. 下列离子对中,用浓 NaOH 溶液处理后能进行分离的是:

(A) Al^{3+} , Cr^{3+} (B) Cr^{3+} , Fe^{3+}
(C) Zn^{2+} , Al^{3+} (D) Mg^{2+} , Ag^+

271. $KMnO_4$ 与 H_2O_2 反应,可写出下列两个反应:



(A) ①式对 (B) ②式对 (C) 两式都对 (D) 两式都不对

272. 欲除去 $CuSO_4$ 溶液中的少量 Fe^{3+} 离子,加入下列哪种试剂效果较好?

(A) NH_3 水 (B) NaOH (C) $Cu_2(OH)_2CO_3$ (D) H_2S

273. 下列化合物中,哪一种是杂多酸盐?

(A) $(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40}) \cdot 6H_2O]$
(B) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
(C) $Na_{10}Mo_{12}O_{41}$
(D) $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$

274. 以下矿物中,哪一种可作为提取稀土元素的矿物?

(A) 孔雀石 (B) 锆英石 (C) 独居石 (D) 重晶石

275. 在 $Cr_2(SO_4)_3$ 溶液中,加入 Na_2S 溶液,反应产物是:

(A) $Cr + S$ (B) $Cr(OH)_3 + H_2S$
(C) $Cr_2S_3 + Na_2SO_4$ (D) $CrO_2^- + S^{2-}$

276. 欲从含少量 Cu^{2+} 的 ZnSO_4 溶液中除去 Cu^{2+} , 最好加入下列哪种试剂?
(A) NaOH (B) Na_2CO_3 (C) H_2S (D) Zn 粉
277. 下列镧系元素中, 哪一个可呈 +2 价态?
(A) 铈 (B) 镨 (C) 铕 (D) 镱
278. 有四种未知液, 全部呈酸性, 其中不合理的一组是:
(A) Fe^{2+} , Na^+ , NO_2^- (B) NH_4^+ , Zn^{2+} , Cl^-
(C) Fe^{3+} , Na^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (D) Ca^{2+} , K^+ , NO_3^-
279. 下列镧系元素中, 哪一个离子的 4f 轨道达半充满状态?
(A) La^{3+} (B) Lu^{3+} (C) Gd^{3+} (D) Nd^{3+}
280. 白色的 NH_4VO_3 加热后颜色变棕, 其原因是生成了下列哪种物质?
(A) VO_2^+ (B) VO_3^- (C) V_2O_5 (D) VO_2^-
281. 对比镧系元素和锕系元素的性质, 下列哪种说法是对的?
(A) 它们最稳定的氧化态都是 (+Ⅱ)
(B) 锕系元素的配合物比镧系更多更稳定
(C) 镧系和锕系的单质都是很活泼的
(D) 镧系元素的原子核都是稳定的, 锕系都是放射性的
282. 用 NaBiO_3 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 时, 要用浓 HNO_3 酸化而不能用 HCl , 这是因为:
(A) HNO_3 是氧化性酸, NO_3^- 参加反应有助于将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^-
(B) HNO_3 的酸性比 HCl 的强
(C) Cl^- 能被强氧化剂 MnO_4^- 所氧化
(D) NO_3^- 离子催化 NaBiO_3 对 Mn^{2+} 的氧化作用
283. 酸性溶液中, FeCl_3 与 H_2S 反应的产物是:
(A) Fe_2S_3 (B) $\text{FeS} + \text{S}$ (C) $\text{FeS}_2 + \text{S}$ (D) $\text{FeCl}_2 + \text{S}$
284. KMnO_4 和浓 HCl 的反应中, 和 1mol KMnO_4 起氧化还原反应的 HCl 的摩尔数是多少?

- (A)16 (B)10 (C)8 (D)5
285. 下列各对物质中,能够反应的一对是:
(A) FeSO_4 和 I_2 (B) BaSO_4 和浓 HNO_3
(C) Ag 和 HI (D) H_2S 和 AlCl_3
286. 1962 年加拿大科学家 Bartlett 发现的第一个稀有气体化合物是以下哪一个?
(A) XeOF_3 (B) XePtF_6 (C) XeF_6 (D) XeO_4
287. 下列物质中,哪一种能溶于氢氟酸?
(A) 铂 (B) Nb_2O_5 (C) 塑料 (D) 橡胶
288. 王水溶解贵金属时, HCl 的主要作用是;
(A) 增加氢离子浓度
(B) 提供比 HNO_3 更好的氧化性
(C) 提供 Cl^- 作配合剂
(D) 将金属转化为易溶于 HNO_3 状态
289. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 均为难溶氢氧化物,分离它们必须利用它们的以下哪种性质?
(A) 配合性 (B) 溶解性
(C) 催化性 (D) 酸碱性和氧化还原性
290. 实验室中制取硫化氢时,常用下列哪种酸?
(A) HNO_3 (B) HCl (C) H_2SO_4 (D) H_3PO_4
291. 水浴锅加热方法是属于以下哪种情况?
(A) 利用热水 (B) 水蒸汽
(C) 热水和蒸汽 (D) 空气和蒸汽
292. 欲使滤纸紧贴于布氏漏斗内,滤纸的大小应服从下列哪一原则?
(A) 大于漏斗内径 (B) 和漏斗内径相同;
(C) 略小于漏斗内径 (D) 随便只要压紧漏斗即可
293. 启普发生器的自控作用主要是以下哪种作用?
(A) 加酸量的多少 (B) 生成气体的压力

- (C)固液两种试剂接触的时间 (D)固体颗粒的大小
294. 四氯化碳作为灭火剂是较好的,但有缺点,因为它在使用时会产生一种有毒气体,该气体是:
(A) CHCl_3 (B) CH_2Cl_2 (C) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (D) COCl_2
295. 使用氢氟酸时,下列哪一个操作是不正确的?
(A)操作应在通风橱中进行
(B)用量筒称取氢氟酸,倒入烧杯中
(C)操作时应戴上橡皮手套
(D)使用时应采用塑料或铂制器皿
296. 气体发生器不适用于制备下列哪种气体?
(A) CO_2 (B) H_2 (C) Cl_2 (D) H_2S
297. 用布氏漏斗和吸滤瓶接抽水泵过滤沉淀后,正确的操作是哪一种?
(A)先关水龙头,拔下抽滤瓶上的橡皮管,再取下布氏漏斗
(B)先取下布氏漏斗,再关上水龙头
(C)先将沉淀和滤纸一起取出,再关上水龙头
(D)先拔下抽滤瓶上橡皮管,关上水龙头,再取下布氏漏斗
298. 杜瓦(Dewar)瓶常用于下列哪种用途?
(A)测量已知量的气体 (B)盛液氮
(C)盛高纯水 (D)精确测量液体的比重
299. 为了制得比较稳定的 FeSO_4 溶液,需在 FeSO_4 溶液中加入什么物质?
(A)加酸 (B)加碱 (C)加铜片 (D)加酸并加入铁片
300. 实验室中常用的马福炉,使用最高温度应是多少?
(A) 800°C (B) 950°C (C) 1350°C (D) 1700°C
301. 通常商品化学纯试剂 H_2O_2 的百分含量是:
(A)3% (B)30% (C)75% (D)98%
302. 1:1(体积)盐酸的摩尔浓度是:
(A) $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B) $4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

- (C) $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (D) $8\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
303. 如需得 1.33Pa 的真空,应采用下列哪种泵?
(A)水泵 (B)机械泵 (C)扩散泵 (D)钛泵
304. 水银温度计最高可测下列哪种温度范围?
(A) 37°C 以下的温度 (B) 100°C 以下的温度
(C) 400°C 以下的温度 (D) 500°C 以下的温度
305. 下列实验室常用干燥剂中,哪一种最有效?
(A)浓 H_2SO_4 (B)无水 CaCl_2
(C) P_2O_5 (D)变色硅胶
306. 试管内壁上附着的少量硫,用水不能洗去时,可选用下列哪种试剂洗掉?
(A) HCl (B) HNO_3 (C) H_3PO_4 (D) NH_3 水
307. 下列各组物质中,哪一组有比较好的低温效果?
(A)冰 (B)冰+食盐
(C)冰+食盐+ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D)冰+食盐+ CaCl_2
308. 用离子交换树脂分离和提纯 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 溶液,除去少量的 Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} 等杂质离子,应采用下列哪种树脂?
(A)阴离子交换树脂 (B)阴阳混合树脂
(C)阳离子交换树脂 (D)以上各种树脂都不能提纯
309. 区域熔融法是用于以下哪种过程的技术?
(A)纯化 (B)烧结 (C)回火 (D)电解
310. 在水溶液中欲得到较好的结晶,宜采下列哪种条件?
(A)溶液浓度很大 (B)迅速冷却
(C)用力搅拌 (D)浓度适宜,缓慢降温
311. 处理含汞离子的废水,可加入下列哪种试剂使其沉淀、过滤而净化水质?
(A) NaCl 溶液 (B)铁粉
(C) Na_2SO_4 溶液 (D)通入氯气
312. 干燥 H_2S 气体,最好让它通过下列哪种物质?

- (A)浓 H_2SO_4 (B)无水 CuSO_4
(C)无水 CaCl_2 (D)任何一种干燥剂
313. 氮气中含有少量的氧气,下列哪种方法能够除去氧?
(A)气体通过赤热的焦炭 (B)气体通过干燥的硅胶
(C)气体通过 -196°C 的低温 (D)气体通过活性铜
314. 分子筛能优先吸附下列哪种气体分子?
(A)比它的窗口直径小的非极性分子
(B)比它的窗口直径大的非极性分子
(C)比它的窗口小的极性分子
(D)比它的窗口大的极性分子
315. 氢是重要的能源,可做成燃料电池,氢氧燃料电池正极反应是_____,负极反应是_____。
316. 我国长征三号运载火箭第三级,火箭燃料是_____和_____。
317. 在高空约 25km 附近有一层_____,它阻止了_____,而对地面动植物有保护作用。如果大气被_____等污染,它们和该层物质反应,致使_____,而对地球上的生命有严重影响。
318. 人体血液的 pH 值为_____,它是靠_____,_____等的缓冲作用以维持恒定。
319. 叶绿素是以_____离子为中心的复杂配合物,它能进行_____,将太阳能转化为化学能。人体中输送氧的血红蛋白是_____的配合物。煤气中毒可能是_____与血红蛋白中的_____形成更稳定的配合物,从而失去输送氧的能力。
320. 含有_____等离子的水称硬水。实验室中纯水可用_____或_____等方法制取。
321. 实验室中 1000°C 以下温度可由_____电炉取得; 1350°C 以下温度可由_____炉取得, 1400°C 以上者由_____电炉取得。

322. 日常的金属器皿中,用焊锡可焊补_____制器皿,而不能焊补_____制品。
323. 化学试剂中,GR 表示_____,AR 表示_____,CP 表示_____。
324. 实验室中如果没有商品化的温度控制仪,比较简单的控温办法是用_____来控制。
325. 不用仪器检查煤气管道或钢瓶漏气最简单的方法是_____。
326. 测量 800℃左右的温度常_____热电偶,1000℃以上用_____热电偶。
327. 电器着火首先应_____,然后用_____灭火器进行灭火,不能用_____灭火器灭火。
328. 煤气灯火焰分_____,_____和_____三层。其中_____层温度最高。
329. 溶液与沉淀分离的方法常用_____,_____和_____。
330. 粗食盐中含有可溶性杂质,先用_____试剂除去_____,然后用_____试剂除去_____等。最后用_____除去_____。
331. 固体 AgNO_3 呈_____,应存放在_____色瓶中。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 呈_____色。无水 CuSO_4 _____色。 NiSO_4 是_____色,而摩尔盐是_____色。
332. 腐蚀性药品进入眼睛内时,应_____,然后送医急诊。
333. 氧气钢瓶是_____色,氮气钢瓶是_____色,氢气钢瓶是_____色,氨气钢瓶是_____色,不可混用。
334. 易燃溶剂,切不可_____加热,封闭体系应注意_____。
335. 有机溶剂或化学药品起火时,应用_____,不可用_____灭火。
336. 实验室制得的二氧化碳气常带有酸雾和水汽,需要进行净化

- 和干燥,使气体通过_____,最后用_____法收集。
337. 金属钠应保存在_____中,白磷应保存在_____中,四氯化钛应_____。
338. 汞能使人慢性中毒,若不慎把汞洒在地面上或桌面上,应首先_____,然后用_____处理。
339. 实验室中浓硫酸的摩尔浓度是_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,浓盐酸是_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,浓硝酸的摩尔浓度是_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
340. 为了使块状的无机物(能溶于水的物质)较快地溶解,可采用_____,_____和_____办法。
341. 铂器皿可用来_____的物质,但不能处理含_____的物质。
342. 各种玻璃砂漏斗的烧结玻璃片的孔隙大小不同,其规格以_____表示。其中_____玻璃砂漏斗的孔隙最大。
343. 干燥器中常放置一种蓝色固体,它的名称叫_____。如果它变成_____,则表示它_____应重新处理。
344. 实验室中常用的玻璃温度计有_____和_____两种。_____温度计只能测 100°C 以下的温度。
345. 过滤的方法有_____,_____和_____。_____不适用于过滤胶状沉淀和颗粒很细的沉淀。

参考答案

1. (B)
2. (C)
3. (A) $n=2$ l 只能为 0 或 1, $m_s \neq 2$
4. (A) 外围电子构型为 $4d^1 5s^2$
5. (D) 铁。 Fe^{3+} 外围电子构型是 $3s^2 3p^6 3d^5$
6. (C) $3d$ 全满为 $3d^{10}$, $4s$ 半满为 $4s^1$, 具有外电子构型为 $3d^{10} 4s^1$ 的

元素是 I_B 族铜。

7. (D)第六周期 III_B 族, 由于内层 $4f$ 未填满, 该元素必然是镧系元素钆。
8. (D)最外层具有 $2(s^2), 8(s^2p^6), 18(s^2p^6d^{10})$ 和 $18+2$ 等稳定结构类型离子一般都没有颜色, 因为在这些结构中, 电子所处的状态比较稳定, 一般可见光难以激发它们, 因而不显颜色。
9. (D)原子序数为 114 的元素, 其电子层结构可能为 $(Rn)7s^25f^{14}6d^{10}7p^2$, 它属于第七周期第四主族。
10. (C)应 $N > O$ 。周期表中同一周期电离能有些曲折变化。按照洪特规则, 等价轨道全满 (s^2, p^6, d^{10}), 半满 (p^3, d^5) 和全空 (s^0, p^0, d^0) 是相对稳定的。在第二周期中, N 有较高的第一电离能是因为 N 原子为 p^3 半充满之故。
11. (D) E_1 是负值, E_2 是正值。对氧来说, 由于它有强烈的得到一个电子的倾向, 因而放出能量, 故为负值。而第二电子亲和能; 即: $O^- + e \longrightarrow O^{2-}$ 的过程, 需要从环境吸收能量, 所以为正值。
12. (C) S^{2-} 和 Cl^- 。离子半径大小和离子种类和它所带电荷大小有关。同一元素来说, 它的正离子半径比原子半径小, 而负离子半径比原子半径大, 所带负电荷越多, 半径越大。
13. (C)
14. (D)键的极性。从成键原子电负性相对值大小就可以大致判断共价键极性的。电负性值差别越大, 键的极性也越大。
15. (B) BF_3 是 sp^2 杂化。
16. (C)
17. (D) SiO_2 是原子晶体, 在熔化时需破坏 $Si-O$ 之间共价键。 HF 系分子晶体, 熔化时只需破坏分子间作用力和氢键, Al 是金属晶体, 而 KF 是离子晶体。
18. (D) N_2 和 CO 。
19. (B) Al 的原子序数是 13, 即核外是 13 个电子, 原子核有 13 个

质子和 14 个中子,质量数为 27。但当 Al 成为 Al^{2+} 时,电子数不再是 13 而是 10。

- 20. (D) CS_2 为非极性分子,分子间作用力是色散力。
- 21. (D) 范德华力。
- 22. (B) 硫。
- 23. (B) NCl_3 分子的杂化轨道为不等性 sp^3 杂化,因而它的空间构型是三角锥形。
- 24. (B) 醇类分子之间存在着氢键作用力。
- 25. (D) 甲醇和水都是极性分子,除了存在分子之间作用力外,还存在氢键作用力。
- 26. (D) Br_2 。室温下 Br_2 是液体,其它三种物质是气体。
- 27. (C)
- 28. (A) $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{NaF}$ 。
MgO 和 CaO 属同类型、同电荷氧化物固体,由于 Mg^{2+} 半径小于 Ca^{2+} 半径,所以 MgO 的晶格能大于 CaO, NaF 离子电荷比 CaO 低,因而晶格能也低。
- 29. (B) 氯。氯同氟比较体积较大,且氯的同一层中有空的 d 轨道容纳电子,电子间的排斥作用小,因而加合电子放出能量最大。
- 30. (A) O_2^{2-} 。
- 31. (C) O_2^- 为顺磁性,其余均为反磁性。
- 32. (A) H_2S 键角 92.2° 。
- 33. (B)
- 34. (B) 根据分子轨道理论键级的计算可知,键级越大,化合物越稳定, $\text{Li}_2, \text{Be}_2, \text{B}_2, \text{O}_2^-$ 键级分别是 1, 0, 1, 1.5, 可知 Be_2 最不稳定, O_2^- 最稳定。
- 35. (B)
- 36. $n=4, l=2$ 。该电子亚层最多可能有五种空间取向,最多可有 10 个电子。

37. 相同,不同。激发到 2p 能量大。
38. (1)形成共价氯化物的元素是 Z, (2)形成离子型氯化物的元素是 Y, (3)形成+2 价氧化态的元素是 X。
39. 属于原子的是(1): 26p, 30n, 26e (质子数和电子数相等), (3) 8p 8n 8e (4) 8p 9n, 8e。
互为同位素的是(3)和(4)。
属于离子的是(2), 35p, 44n, 36e (负离子)。
40. 可能出现的价态是 III 和 V。
41. 化学元素中, 第一电离能最小的是铯, 最大的是氦。
42. 卤族元素中, 键能最大的是氯。
43. 在近似能级中, $4s < 3d$ 是由于钻穿效应之故。(在原子中, 同一层 s 电子在离核较近的地方出现几率大, 表现出 s 电子有渗入内部空间更靠近核的本领, 这叫做钻穿效应。由于钻穿效应, 就有可能使外层 s 电子能量低于次外层的 d 电子能量, 如 $4s < 3d$)。
44. 铬的外层电子构型是 $3d^5 4s^1$ (半满) Tl^{+1} 的价电子构型是 $6s^2$ 。
45. 元素的电负性数值越大, 则在分子中此元素吸引成键电子的能力越强。
46. 离子晶体在水中的溶解度可用晶格能和水合能来衡量。两个离子化合物如果晶格能相差不大, 则水合能大的, 它在水中的溶解度大。
47. Cu^{+1} 的磁子数是 0 (Cu^{+} 电子都成对)
48. (A) s 电子区; (B) p 电子区; (C) d 电子区; (D) f 电子区; (E) ds 区。
49. 第七周期稀有气体的电子层结构为: $[Rn] 7s^2 6d^{10} 7p^6$, 原子序数为 118。
50. NO^{+} 离子的键级为 3, 它含不成对电子数为零。
51. Be 的第一电离能大于 B 的第一电离能, 这是由于 Be 有 $2s^2$ 全满结构, 而 B 失去一个电子后有 $2s^2 2p^1$ 的稳定结构, 所以 B 的

电离能比 Be 的小。

52. 离子极化使化学键型从离子键向共价键过渡,晶型从离子型晶体向共价型晶体转变。通常表现在化合物熔沸点降低。
53. O_2 分子是由一个 σ 键和两个 3 电子 π 键组成,因而它有顺磁性。
54. 干冰是用范德华力结合的分子晶体,冰是用氢键和范德华力结合的分子晶体,石英砂是用共价键结合的原子晶体。
55. 离子型晶体中,晶格能越大,则离子晶体越牢固,熔沸点也越高。
56. 分属第六周期和第七周期,它们都建立 f 电子层,统称内过渡元素。
57. (A)从表中所列数据看出:当 $[OH^-]$ 保持不变时, $[H_2PO_3^-]$ 从 0.1 增加到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,即增加了 5 倍, $-d[H_2PO_3^-]/dt$ 增加了 $1.6 \times 10^{-4} / 3.2 \times 10^{-5} = 5$ (倍)
 $\therefore -d[H_2PO_3^-]/dt \propto [H_2PO_3^-]$ 。
当 $[H_2PO_3^-]$ 保持不变时, $[OH^-]$ 由 0.1 增加到 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,即增加了 4 倍,则 $-d[H_2PO_3^-]/dt$ 增加了 $2.5 \times 10^{-3} / 1.6 \times 10^{-4} = 16$ (倍)。
 $\therefore -d[H_2PO_3^-]/dt \propto [OH^-]^2$
58. (B)说明正反应的活化能大,温度升高 10°C ,反应速度增加的不大。
59. (D)升高温度使一些分子获得能量变成活化分子,从而增加了活化分子的百分数,使反应速度加快。
60. (B) $\because Q_1 > Q_2$ 。
 $\therefore E_{\text{活}(1)} > E_{\text{活}(2)}$
因而在同温度下,反应(2)比反应(1)快些。
61. (B)
62. (D)

63. (D)反应向右进行。

64. (A) \because 反应生成的 CO 和 H_2O 的摩尔数相等因而 CO_2 和 H_2 的摩尔数也相等。

$$\therefore \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{n_1^2}{n_2^2} = K_c = 0.719 \quad \frac{n_1}{n_2} = 0.848.$$

平衡体系中 CO_2 , H_2O 和 CO_2 , H_2 的摩尔数比为 0.848 : 0.848 : 1 : 1。

65. (A), (B)

66. (D)这是一个典型的平衡计算,应考虑体系平衡时浓度。

$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ 。设反应前 CO 摩尔数为 x, 平衡:

$$\frac{[CO_2]}{[CO]} = K_c = \frac{1}{x-1} = 0.403.$$

$$\therefore x = 3.48 \text{ mol.}$$

67. (B)设 A 的反应百分数为 α 。

$$A = 1 - \alpha \quad B = \alpha \quad c = 2\alpha.$$

$$N_{\text{总}} = 1 - \alpha + \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha.$$

$$\text{等温等容下: } \frac{20.26}{40.52} = \frac{1}{1 + \alpha}$$

$$\therefore \alpha = \frac{1}{2} (50\%).$$

68. (B)催化剂不影响平衡转化率,只是缩短达到平衡的时候。

69. (A)反应速度常数发生了变化,则平衡常数一定发生变化。

70. (D)加入催化剂不能使平衡发生移动。该反应是分子数增加的吸热反应, (A), (B) 和 (C) 都能使平衡发生移动。

$$71. (C) A \rightleftharpoons B \quad K_{p(1)} = \frac{P_B}{P_A}$$

$$B + C \rightleftharpoons D \quad K_{p(2)} = \frac{P_D}{P_B \cdot P_C} \quad (1)$$

$$A + C \rightleftharpoons D \quad K_p = \frac{P_D}{P_A \cdot P_C} \quad (2)$$

$$(1) \times (2) \text{ 得, } \frac{P_D}{P_A \cdot P_C} = K_{p(1)} \cdot K_{p(2)} = K_p$$

72. (B)同等程度地催化正逆反应,从而缩短达到平衡时的时间。
73. (B)该反应是分子数增加的吸热反应,根据平衡移动原理,降低压力,使平衡向分子数增加方向移动,升高温度有利于吸热反应。
74. (B)对该反应: $K_p = K_c(RT)^{2-3} = K_c(RT)^{-1}$
即: $K_c/K_p = RT = 0.082(273+227) = 41$
75. (D)增加催化剂的量对平衡体系没有影响。
76. (C)
77. (D)对于一个化学反应来说,温度每增加 10°C ,反应速率平均增加一倍。题中一氧化碳与氯发生反应, 10°C 时转化率为 5gh^{-1} ,温度上升到 20°C 时,将增加一倍, 30°C 时再增加一倍,即 20gh^{-1} 。
78. (D)活化能越小,活化分子的数目越多,反应速度越快。 ΔG° 、 ΔH° 只能判断反应的自发倾向,但不能说明反应速度的快慢。
79. (B)高温高压。由于该反应是分子数减少的吸热反应,提高温度,升高压力都有利于 O_3 分子的生成。
80. (A)K 值减小。
81. (D) $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{ZnO} + 702.9\text{KJ} \cdots \cdots (1)$
 $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HgO} + 181.6\text{KJ} \cdots \cdots (2)$
(1) - (2)得: $2\text{Zn} + 2\text{HgO} \rightleftharpoons 2\text{ZnO} + 2\text{Hg} + 521.3\text{KJ}$
所以 $\text{Zn} + \text{HgO} \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{Hg} + 260.7\text{KJ}$
82. (B)溶液的沸点升高和溶质的质点数有关,而与它的本性无关。在同浓度的上述四种物质中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在溶液中质点数最多,因此沸点也升高得最多。
83. (D)不用计算便可看出:因为在 CH_3COOH 溶液中, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C}$, $[\text{H}^+]$ 和 C 不是倍数关系,稀释后,溶液的 pH 值将发生变化,但无 $\frac{1}{2} \times 2.87$ 和 2×2.87 这种关系。
84. (C)由于同离子效应,使 CH_3COOH 的离解度大大减少,在这

种情况下 $[\text{H}^+] \gg [\text{AC}^-]$ 。

85. (A)强酸和弱酸混合后,溶液中的氢离子由强酸提供,上面四种情况中:(A)可看成是 $0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液;(B)混合后发生了反应:



最后成为 $0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HAc}$ 和 $0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaAc}$ 的混合溶液;(C)反应为 $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3$;(D)中 HCl 浓度为原来的 $1/3$ 。

86. (C) $[\text{S}^{2-}] = K_2$

87. (A) HAc 浓度越大,电离度越小。

88. (D) $\text{pH} = 2$ $[\text{H}^+] = 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

- $\text{pH} = 6$ $[\text{H}^+] = 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

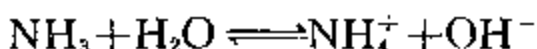
所以酸度高出倍数为 $\frac{10^{-2}}{10^{-6}} = 10^4$

89. (B) NaOH $\text{pH} = 10$ $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$

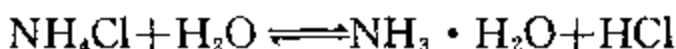
混合后 $[\text{H}^+] = 10^{-3} - 10^{-4}/2 = 4.5 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

90. (A) CH_3COOH 过量, NaOH 被完全反应,最后成为 $\text{HAc} + \text{NaAc}$ 混合溶液,当然是缓冲溶液。

91. (C)在 NH_4Cl 的存在下, NH_3 水的电离平衡:



在 NH_3 存在下, NH_4Cl 的水解平衡



在溶液中还存在水的离子积平衡:

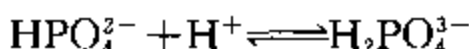
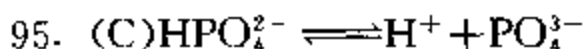
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad ([\text{H}^+] \neq [\text{OH}^-])$$

92. (D)

93. (A) NaHSO_4 在水溶液中全部离解成 Na^+ 和 HSO_4^- ,而 HSO_4^- 继续电离: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

94. (B) NaCl 在水溶液中呈中性, NH_4Cl 水溶液呈弱酸性, Na_2CO_3 和 NaHCO_3 水溶液都呈碱性,但 Na_2CO_3 碱性 $>$

NaHCO_3 , 因此溶液 pH 最高者应为 Na_2CO_3 。



96. (C) 根据路易士酸碱理论, 能接受电子对的物质就是酸, Cu^{2+} 核外有未占据的空轨道, 能接受 NH_3 所提供的电子对, 所以 Cu^{2+} 是路易士酸。

97. (A) Na^+ 为硬酸。根据软硬酸碱的分类, 凡是酸中受电子的原子体积小, 带正电荷多, 没有易变形和易失去的电子者都属于硬酸, Na^+ 不易变形和失去电子。因而属硬酸。 Ag^+ 属于软酸, F^- 和 OH^- 为硬碱。

98. (B) ClO_4^- , HClO_4 的酸性最强, 因此它的共轭碱的碱性最弱。

99. (B) 10。

100. (A) 接近 7。

101. (D) 加入甲基橙显黄色, 说明该溶液 pH 值大于 4.4; 加入甲基红也出现黄色, 根据甲基红的变色范围, $\text{pH} > 6.3$ 。

102. (C)

103. (D) $c > d > a > b$

104. (A) HCl 是强酸, 完全电离, 而醋酸是弱酸部分电离, 因而它们离解出氢离子不是倍数关系。

105. (A)

106. (A) $\text{pH} = 4$ $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$100 \times 10^{-4} = 0.1 \text{ V}$$

$$\therefore V = \frac{100 \times 10^{-4}}{10^{-1}} = 10^{-1} = 0.1 (\text{cm}^3)$$

107. (B) 只有 SO_4^{2-} 存在, 在强酸性溶液中, S^{2-} 、 CN^- 、 CO_3^{2-} 不可能存在。

108. (A)

109. (B)

110. (B) $\alpha = \sqrt{K_a/c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}/0.2} = 0.949\%$ 。

稀释后 $\alpha = 0.949\% \times 2 = 1.898\%$.

此时 $C = 1.8 \times 10^{-5} / (1.898 \times 10^{-3})^2 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$\therefore V = 300.0 \cdot 2 / 0.05 = 1200 (\text{cm}^3)$.

111. (B)

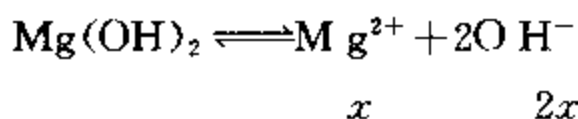
112. (D) $[\text{NaY}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8.30$ $\text{pOH} = 5.70$.

$\text{Y}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HY} + \text{OH}^-$.

$$K_a = \frac{[\text{HY}][\text{OH}^-]}{[\text{Y}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$\therefore K_a = \frac{K_w [\text{Y}^-]}{[\text{HY}][\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14} \times 0.1}{(2 \times 10^{-6})^2} = 2.5 \times 10^{-4}$$

113. (A) 10.16。



$$4x^3 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{1.2 \times 10^{-11}}{4}} = 1.44 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = 4 - \lg 1.44 = 3.84$$

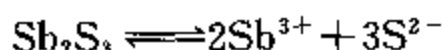
$$\text{pH} = 14 - 3.84 = 10.16$$

* 此题也可不必计算,从所给的数据中直接看出来, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液不可能是酸性和中性的,(2),(3)和(4)不能成立。

114. (B) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。在所列的铁的难溶盐中,只有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度最小,因此不论是工业上还是实验室,一般都是采用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀形式除去铁,如铁呈 II 价,可先氧化成 III 价。

115. (A) 小。虽然 Ag_2CrO_4 的溶度积比 AgCl 小,但两种盐的类型不同,前者是 A_2B 型,后者是 AB 型,类型不同不能用溶度积比较,只能通过计算,求出溶解度才可得知。溶解度 A_2B 型为 $S = \sqrt[3]{K_{\text{sp}}}$,而 AB 型 $S = \sqrt{K_{\text{sp}}}$ 。

116. (D) 从溶解度和溶度积的关系看出:



设溶解度为 $x \quad 2x \quad 3x$

$$\therefore K_{sp} = [\text{Sb}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = (2x)^2 (3x)^3 = 108x^5$$

117. (C) 盐效应。 Na_2CO_3 溶液由于同离子效应, 溶解度降低, 酒精是弱极性溶剂, CaCO_3 在酒精中的溶解度比在水中的溶解度更小。

118. (C) BaSO_4 的溶解度为: $S_0 = \sqrt{K_{sp}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

1 毫摩尔 = 0.001 mol

在 10 dm^3 水中溶解 BaSO_4 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

没有溶解的 BaSO_4 的克数应为:

$$(10^{-3} - 10^{-4}) \times 223 = 0.21 \text{ g}$$

119. (A) $\text{AgF} > \text{AgCl}$, 其它都是错误的。

120. (C) 可根据 K_{sp} 计算出来:



$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6 \times 10^{-28}}{0.1}} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - (9 - \lg 1.8) = 5.26$$

121. (B) 检查一个氧化还原反应方程式是否配平, 首先检查方程式两边原子个数是否相等, 其次检查电荷是否平衡。上面四个反应方程中, (A) 和 (D) 电荷与原子个数都不平衡, (C) 电荷平衡但原子个数不平衡。

122. (C)

123. (D) 从方程可以看出: 在反应中, 一部分 P 变成 Cu_3P , 价数降低, 一部分变为 H_3PO_4 价数升高, 因而是歧化反应。

124. (C) 能自发进行, 因为 $\Delta G = -nFE$, 要使 $\Delta G < 0$, E 必须是正值。从 E 值不能确定反应速度的大小。

125. (A) Zn , SnCl_2 , H_2S 都能将 $\text{V}_{(v)}$ 还原到更低价态。

126. (D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

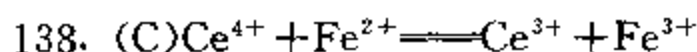
$$\begin{aligned}\text{如生成 Fe}^{3+}: E_2 &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 \\ &= 0.34 - (0.04) = 0.38\text{V}\end{aligned}$$

$E_1 > E_2$ 所以应为 Fe^{2+}

137. (D) 平衡时: $[\text{Zn}^{2+}] = 0.3 + \frac{1}{2} \times 0.1 \doteq 0.35 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\therefore E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Ag}^+]^2$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 2.5 \times 10^{-27} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



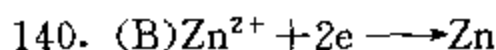
139. (C) 16.5g



设生成 $x\text{gCu}$ 用去 $\text{Fe} y\text{g}$ 则:

$$\begin{cases} x = 2 + y \\ \frac{x}{64} = \frac{y}{55.8} \end{cases}$$

解之得: $x = 16.5\text{g}$



$$0.01\text{A/h 电量} = 0.01 \times 3600 \text{ 秒} = 36\text{C} = \frac{36}{96500} = 3.7 \times 10^{-4}\text{F}$$

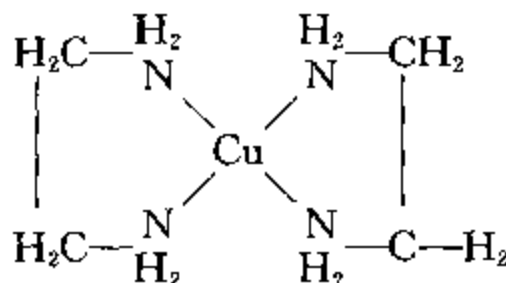
用 2F 电量可得 1molZn

\therefore 用 $3.7 \times 10^{-4}\text{F}$ 电量可得 Zn

$$\frac{3.7 \times 10^{-4}}{2} \times 65.4 = 0.012\text{g}$$

141. (D) sp^3d^2 杂化。

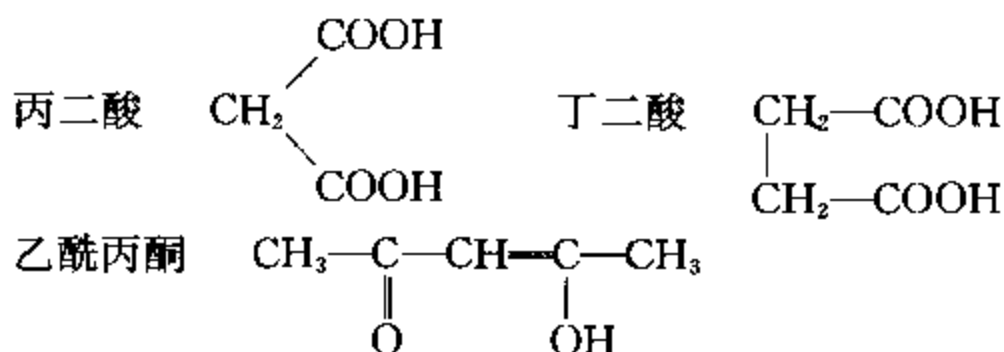
142. (C) 螯合物。乙二胺是双基配位体, 它与金属离子配合时形成螯合环, 例如和 Cu^{2+} 的螯合物:



143. (C) d^3

144. (D) 4 个。 Cu^{2+} 的配位数是 4。

145. (C) 丁二酸根离子, 可由它们的结构式看出:



146. (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。上述配离子配位数都是 6, 中心离子分别是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 前三者都是 Fe^{3+} , 即中心离子相同, 配位体分别是 CN^- , CNS^- 和 F^- 。配位体场强的次序是: $\text{CN}^- \gg \text{CNS}^- > \text{F}^-$ 。因此, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 最稳定。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 相比, 配位体相同, 中心离子电荷大的稳定。

147. (D) 在四面体场中, 中心离子的 d 轨道在配位体场的作用下, 分裂成能量较高的 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 和能量较低的 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 轨道。

148. (D) FeF_6^{3-} 具有最大的波尔磁子, 在上述化合物或配合物中, FeF_6^{3-} 的未成对电子数最多, 因而具有最大的波尔磁子。

149. (B) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 是一个配位数为 6 的八面体配合物, 只能有顺反两种几何异构体。

150. (C) 平面正方形。该配合物采取 dsp^2 杂化。

151. (C) $E_{\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}/\text{Cu}}^0$, 在上述电对中, 由于 Cu^{2+} 与乙二胺生成的配合物最稳定, 根据能斯特方程, 可知上述电对中, 配合离子愈稳定, 电极电位值越小。

152. (D) $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 最稳定, 离解出 Zn^{2+} 最少。

153. (C)

154. (A)

155. (A) 这是一个利用分压定律计算空气中氧分压的题目, 只要理解分压定律, 问题是很简单的: $\frac{21}{100} \times 98.64 = 20.71 \text{ kPa}$ 。

156. (D)在 SI 制中, 气体常数 R 用 $\text{KPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 表示, 一般书中还有一些用其它单位表示的气体常数如 $1.987 \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等。

157. (C) $1 \times 10^{-8} \text{cm}$

158. (D)亨利定律

159. (C) 4 : 1。根据扩散定律: $\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{1.43 \times 22.4}{0.09 \times 22.4}} = 4$$

160. (A)阿佛加得罗定律。

161. (C) 1 : 2, 倍比定律。

在化合物 A 中三分重量 Y 和二分重量的 X 化合, 在化合物 B 中三分重量的 Y 和一份重量的 X 化合, 因此依倍比定律, A 中的 Y 与 B 中 X 比是 1 : 2。

162. (C) 空气中氧约占 1/5。氧分压为 $101.3 \times 1/5 = 20.26 \text{KPa}$ 。

$$\text{依 } pV = \frac{m}{M}RT.$$

$$m = pVM/RT = 0.83(\text{g}).$$

163. (D) $pV_1 = \frac{w_1}{M_1}RT \dots\dots ① \quad (\text{CO}_2)$ 。

$$pV_2 = \frac{w_2}{M_2}RT \dots\dots ② \quad (\text{未知气体 X}).$$

$$① \div ②$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{m_1 M_2}{w_2 M_1} \quad \because \quad w_1 = w_2 = 2.0 \text{g}$$

$$\therefore \frac{V_1}{V_2} = \frac{M_2}{M_1}$$

$$\text{得 } M_2 = \frac{V_1 M_1}{V_2} = 64.0$$

164. (D)依扩散定律。

$$V_1/V_2 = \sqrt{M_2/M_1} = \sqrt{M_{\text{HCl}}/M_{\text{NH}_3}} = \sqrt{36.5/17} = 1.46 \doteq \frac{3}{2}$$

NH_3 扩散速度比 HCl 快,白雾位置应在离 NH_3 $\frac{3}{5}$ 处

即 $\frac{3}{5} \times 120 = 72(\text{cm})$ 处。

165. (A)

$$166. (D) \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \frac{1}{273} = \frac{V}{273+273} \quad V=2$$

167. (C) $\frac{1}{4}$ 。这是一个不用计算便可推知放射性同位素衰变量的题目。所谓放射性同位素的半衰期,就是当其有一半发生了衰变,这个过程所需的时间。既然该放射性同位素的半衰期 20 天,即到 20 天时,已有一半衰变,还有一半没有衰变,再过 20 天,余下的又将有一半发生衰变,这样剩下的是原样品的一半的一半,即原样品的四分之一。

168. (C) 聚变。是指两个或两个以上核融合成一个更重的核过程。

169. (C) 固态元素中密度最小的是锂,仅为 $0.535\text{g/cm}^3(20^\circ\text{C})$ 。

170. (D) 钨的熔点为 3380°C 。

171. (B) 黄铜约含 $60\%\text{Cu}$, $40\%\text{Zn}$ 。

172. (D) 铁的比重为 22.7。

173. (A) 汞能和大多数金属生成汞齐,但铁例外。

174. (B)

175. (D)

176. (D) 镓熔点很低,仅 29°C 。但液态范围很长,它的沸点为 2070°C 。

177. (C) 氮的沸点最低,约 -268.9°C 。所以在液态空气分馏时,比氮沸点高的元素首先挥发出来。

178. (C) 银是所有金属中导电性导热性最好的,铜次之,但由于银价格昂贵,一般都用铜代替。

179. (A) 金的延展性非常好,例如, 0.0005g 金可拉成长 1m 的细

丝,轧成 0.00001mm 厚的金箔。

180. (C)氧最高,硅仅次于氧,占第二位。
181. (D)碘在加热下直接升华为碘蒸汽。
182. (D)
183. (A)磁带的磁性材料有三种,即二氧化铬、金属和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。目前使用得多的还是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉磁带。例如我国国产磁带和日本国产的 TDK, SONY 等多是这一类。
184. (C)在某些地区由于水源等含碘不足,而引起甲状腺肿大。治疗办法是服用含碘物质。
185. (C)
186. (C)
187. (D)质谱仪是用电场加速带电粒子的原理而工作的仪器,因为加速的程度与粒子的大小有关,通过检测分子、离子得到物质的分子量。
188. (A)磁天平。
189. (B)
190. (D)
191. (B)
192. (A)
193. (C)
194. (B)
195. (A)
196. (D)
197. (A)
198. (D)
199. (B)
200. (D)
201. (B)汞有剧毒,甘汞和雄黄(As_4S_4)由于溶解度小,没有什么毒性。

202. (D)

203. (B)

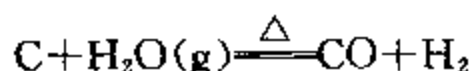
204. (C) $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

205. (C) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} 2\text{H}_2\text{O}$, 根据反应方程式: 26cm^3 氢气将与 13cm^3 氧气反应, 生成 26cm^3 水蒸气, 而氧剩余 $24 - 13 = 11\text{cm}^3$ 。

206. (A) 盐类中只有硝酸盐是都溶于水的, 而硫酸盐、氯化物、碳酸盐有许多是不溶于水的。

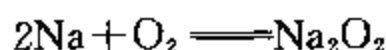
207. (B) 如碱金属、碱土金属等。

208. (D) 水煤气是 CO 和 H_2 的混合气体, 它是由水蒸汽通过赤热的焦炭而得到的:



209. (A) 氢有三种同位素即: 氢、氘和氚。它们核外都具有一个电子, 只是核内中子数不同, 分别为 0、1 和 2。

210. (C) 钠在空气中燃烧不生成正常氧化物, 是过氧化物:



211. (C) H_2S 、 Cl_2 、 CO_2 均能和 NaOH 反应。

212. (D) 石英坩埚、玻璃坩埚、瓷坩埚都含有硅能和熔融的氢氧化钠反应。

213. (A) 碱金属碳酸盐中除 Li_2CO_3 外, 都溶于水。

214. (C) 生成 SrS 。

215. (C) Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 与 K_2CrO_4 都生成 SrCrO_4 和 BaCrO_4 沉淀, 但 BaCrO_4 不溶于 CH_3COOH , 而 SrCrO_4 溶解。

216. (D) 主要生成 CaO , 但还有少量的 Ca_3N_2 , 后者可从它溶于水放出氨味而加以验证。

217. (B) 酸式碳酸盐的热稳定性比相应的正盐稳定性小。

218. (D) $2\text{MgCl} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + 4\text{NaCl}$

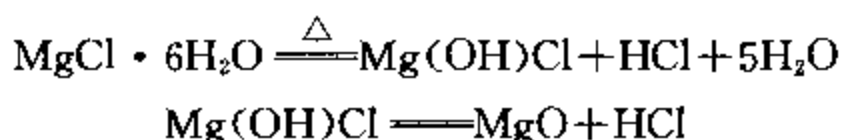
219. (D) 由于 CaCl_2 溶液显酸性, 因此通入 CO_2 看不到任何反应迹象。

220. (B) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

221. (C) 对角线规则。

222. (C)

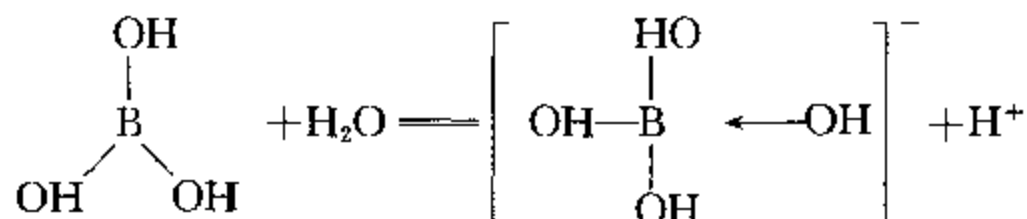
223. (D) 由 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 直接加热脱水会生成碱式盐, 并在 600°C 转化为 MgO :



因此要在 HCl 气流中加热脱水。

224. (A) 生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不溶于过量的 NH_3 水中。

225. (A) 根据硼的缺电子结构特性, 决定了硼酸是一元弱酸而不是三元酸, 它在水中加合氢氧离子, 而显酸性:



226. (B)

227. (A)

228. (B)

229. (C) 从所给数据不用计算可以直接得出: NaHCO_3 水溶液不可能是酸性或中性, 只能是碱性, 但不是强碱性, 因而答案只能是 (C), 即它的 pH 为 8.4。

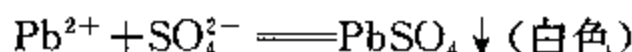
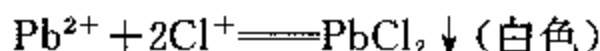
230. (C) $\text{MCO}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{MCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

231. (A) 由于铅和醋酸反应生成易溶的配合物, 而 PbSO_4 , PbCl_2 等都难溶。

232. (D) 防止水解。

233. (D) 具有变价的主族元素中, 同族元素从上至下, 低价稳定性增强, 高价不稳定, 因此 PbO_2 具有最强的氧化性。

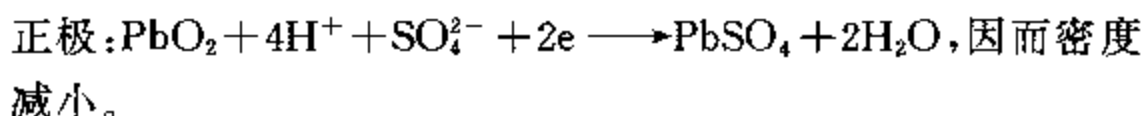
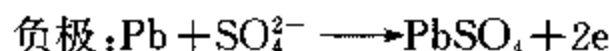
234. (D) Ag^+ 不符合条件③, Ba^{2+} 不符合条件①和③, Hg_2^{2+} 不符合条件③, 因而是 Pb^{2+} :



235. (B) $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

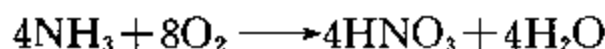
236. (C) $3\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 + x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

237. (D) 放电时的反应为:

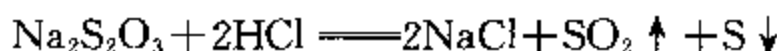


238. (C)

239. (C) ①式 + ③式 $\times 2$ + ②式 $\times 3$ 得:



240. (D) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



241. (A) H_3PO_3 , 其结构为:

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{HO}-\text{P}-\text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

242. (D) $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_3\text{PO}_4$

243. (D)

244. (A) 均生成黄色 Ag_3PO_4 沉淀。

245. (D) $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$, 而 $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 3:1$ 有时称逆王水。

246. (B) H_2O_2 被催化分解。

247. (B) 亚磷酸是中强二元酸, $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 2 \times 10^{-7}$

248. (B) PH_3

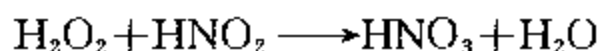
249. (C) 铁。不锈钢价格太昂贵了, 不合算。

250. (A) NO 。 $2\text{NO}_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

251. (D) sp^3 杂化的正四面体。

252. (C) $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$

253. (C) HNO_2 作为还原剂, H_2O_2 作氧化剂:

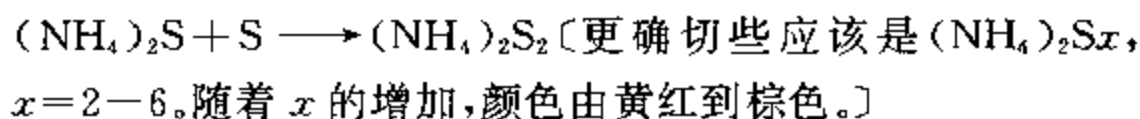


254. (D) NH_4Cl 。

255. (B) ZnS 不溶于水而溶于稀酸中, HgS 和 Bi_2S_3 不溶于稀酸中。

256. (C) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$

257. (C) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 中的 S^{2-} 被空气中的氧氧化生成 S , 生成的 S 溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 中而变成多硫化物:



258. (C) 碲酸。

259. (D) 氢碘酸。

260. (C) ClF_3 不能离解成 ClF_2^+ 和 ClF_4^- 。因为氯原子比溴原子小, 不利于使四个部分带电的氟原子堆集在它的周围, 而溴原子大, 能够形成 BrF_2^+ 和 BrF_4^- 离子, 因而有较高的导电性。

261. (D) 氯在水中的溶解度不大, 而溶解的氯大部分以分子存在, 只有极少部分离解成 Cl^- 和 ClO^- 离子。

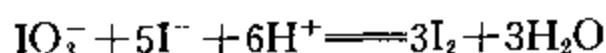
262. (A) 只有在酸性条件下氧化剂将 Br^- 氧化成 Br_2 , 碱性条件下发生相反的过程:



263. (D) H_3PO_4 。不能使用氧化性的酸。

264. (C) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \xrightarrow{\Delta} 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

265. (D) 以上条件都不行。因为 IO_3^- 与 I^- 反应生成 I_2 必须在酸性介质中进行:



266. (C) 在四氯化碳中碘呈现分子颜色——紫色。

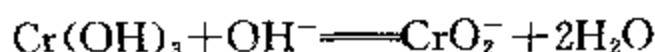
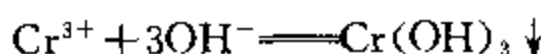
267. (A)

268. (C) 不能反应, 因: $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.54 < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77$

269. (A) Fe 。 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$



270. (B) 反应式为:



而 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ 不溶于过量 NaOH 中。

271. (B) ①式得失电子数不平衡。

272. (C)

273. (A)

274. (C) 独居石。孔雀石为铜的矿物 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 锆英石是锆的矿物, 重晶石即 BaSO_4 。

275. (B) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{S}$

276. (D) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

277. (C) 铀。

278. (A) 在酸性条件下, NO_2^- 分解。

279. (C) 钆(Gd)的外围电子构型为 $6s^2 5d^1 4f^7$ 。

280. (C) V_2O_5 。

281. (D) 镧系都是放射性元素, 而镧系(钷除外)都是稳定的。

282. (C)

283. (D) $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + \text{S} \downarrow + 2\text{HCl}$

284. (B) $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

285. (C) $2\text{Ag} + 2\text{HI} \rightleftharpoons 2\text{AgI} + \text{H}_2 \uparrow$

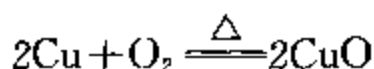
286. (B) XePtF_6

287. (B)

288. (C)
289. (D)先利用酸碱性将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分离出来,再利用氧化还原性将 Al 、 Cr 彼此分开。
290. (B)用 HCl 。不能用氧化性的酸和硫化物作用来制取 H_2S 气体。
291. (C)
292. (C)抽滤用的滤纸应略小于布氏漏斗的内径,把漏斗上的瓷孔全部盖住。如果过大,将会在漏斗壁造成孔隙,使沉淀穿过去。
293. (B)利用生成气体的压力达到自控的目的,使用时打开活塞,酸进入发生器中间球内与固体接触反应产生气体。停止使用时,将活塞关闭,气体就会将酸从中间球内压入下球及球形漏斗,从而使固体不与酸接触而停止反应。
294. (D)产生一种有剧毒的气体 COCl_2 。又名光气。
295. (B)氢氟酸对玻璃有腐蚀作用,取用时不能用玻璃器具量取,可用塑料量具。在操作时必须戴上橡皮手套。
296. (C)气体发生器适用于块状固体和酸反应来制取气体,它不能加热。制取氯气一般用 MnO_2 或 KMnO_4 和盐酸作用而得, MnO_2 和 KMnO_4 一般都是细小颗粒,且在制取过程中需要加热,这对气体发生器来说是不适当的。
297. (D)因(A)、(B)、(C)的操作都是错误的。如果先关水龙头再拔下橡皮管,往往会出现反吸的现象。
298. (B)盛液氮。杜瓦瓶是一种容器,它是通过尽量减少与周围环境的热交换的办法来保持几乎是恒定的温度的一种装置。液氮的沸点比室温低得多,只有将它贮存在杜瓦瓶中才能保存,以供使用。
299. (D) $\text{Fe}(\text{I})$ 不稳定,易被氧化为 $\text{Fe}(\text{II})$,只有在酸性条件下及过量铁的存在下才较稳定。
300. (B)一般马福炉的电阻丝是镍铬或镍铁材料做的,它的极限

温度是 1000°C , 使用时最高应为 950°C , 过高则烧断电炉丝。

301. (B) 商品 H_2O_2 约含 30% 的 H_2O_2 , 实验室使用时, 往往配成 3% 的水溶液。
302. (C) $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓 HCl 的摩尔浓度是 $12\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 所以 1 : 1 的 HCl 浓度应为 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
303. (B) 用一般机械泵即可。
304. (C) 水银的沸点约 360°C , 因此只能测量 400°C 以下的温度。
305. (C) P_2O_5 脱水能力极强。
306. (B) 用 HNO_3 加热, S 被氧化而被除去。
307. (C) 冰 + 食盐 + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 有比较好的低温效果, 如果用 (D), 由于无水 CaCl_2 水合放热, 反而使温度会升高。
308. (B) 使用阴阳混合树脂。
309. (A) 区域熔融是一种制备高纯物质的方法。例如, 半导体材料锗的提纯等。其原理是把金属锭通过一系列加热器(一般用高频线圈), 每个加热器产生一个熔融区。在熔融区沿锭移动时, 杂质便聚集在一个熔融区中, 并向一端集中。因而, 当金属锭通过一系列熔融区以后, 杂质集聚末端而切去, 另一端则变成了高纯金属。
310. (D) 浓度适宜, 慢慢降温。如果浓度很大或迅速冷却, 都将使结晶迅速析出, 且易包藏杂质。如果浓度适当并慢慢降温, 则可生长成较好的晶体。
311. (B) Fe 粉, $\text{Fe} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Fe}^{2+}$ 。
312. (C) 用无水氯化钙。
313. (D) 将气体通过活性铜或赤热的铜, 氧被除去。



314. (C)

315. 负极: $\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{H} \quad 2\text{H} + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
正极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$

316. 液氢,液氧
317. 臭氧层,太阳的强辐射,SO₂,H₂S,CO,臭氧层厚度降低。
318. 7.4±0.05,H₂CO₃—NaHCO₃;NaH₂PO₄—Na₂HPO₄。
319. Mg²⁺,光合作用;Fe²⁺,CO,Fe²⁺。
320. Ca²⁺,Mg²⁺,蒸馏法或离子交换法。
321. 镍铬或镍铁电阻炉,1350℃温度可由硅碳棒电炉取得;1400℃以上可由钼丝炉或钨丝炉(在保护气氛下)或硅钼棒电炉取得。
322. 可焊补铜、铁制品,但不能用来焊补铝制品。
323. GR. 表示一级化学试剂(即优级纯试剂),AR 表示二级或分析纯试剂,CP 表示三级或化学纯试剂。
324. 用调压变压器来控制。
325. 用肥皂水涂抹可能漏气的部位,如果漏气,则会起泡。
326. 800℃常用镍—铬,镍—铝热电偶测温,1000℃以上用铂—铑热电偶。
327. 电器着火,应首先切断电源,然后用四氯化碳灭火器灭火,不能用泡沫灭火器。
328. 分焰心、还原焰和氧化焰三层。其中氧化焰温度最高。
329. 方法有倾析法、过滤法和离心分离法。
330. 先用BaCl₂ 试剂除去SO₄²⁻,然后用Na₂CO₃ 除去Ca²⁺、Mg²⁺和过量Ba²⁺,最后过量的CO₃²⁻用HCl中和除去。
331. AgNO₃ 无色晶体,存放在棕色瓶中,K₂Cr₂O₇ 橙红色,无水CuSO₄ 白色,NiSO₄ 是绿色,摩尔盐是淡绿色。
332. 应立即用大量水冲洗。
333. 氧气瓶蓝色,氮气瓶黑色,氢气瓶绿色,氨气瓶黄色。
334. 切不可明火直接加热,封闭体系注意防爆。
335. 应用湿布,石棉布或砂子覆盖燃烧物,不可用水。
336. 用水或玻璃毛除去酸雾,再通过浓H₂SO₄。向下排气法收集。
337. 煤油,水中,密封和空气隔绝,防止水解。

338. 尽可能收集起来,然后撒上硫黄。
339. 浓 H_2SO_4 : $18\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 浓 HCl : $12\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 浓 HNO_3 : $14\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
340. 粉碎,加热,搅拌。
341. 被 HF 熔融的物质,但不能处理含氯物质。
342. 以 $G_1—G_5$ 表示。 G_1 孔径最大。
343. 变色硅胶。红色,失去干燥能力。
344. 水银和酒精温度计。酒精温度计。
345. 常压过滤、减压过滤和热过滤。减压过滤。

第三章 分析化学

3.1 分析化学实验基本技能

分析化学是一门实践性很强的学科。通过分析化学实验课的教学,可以使学生对分析化学基本理论的理解,熟练地掌握分析化学的基本操作技能,为今后参加实际工作打下良好的基础。

本节主要掌握两方面内容:一是有关天平的称量知识;二是容量分析基本操作。

1. 天平称量基本知识

分析天平是定量分析中最重要的仪器之一。分析天平种类很多,常见的有摆动天平、扭力天平、阻尼天平、半自动电光天平和全自动电光天平、单盘减码式全自动天平等。不同规格的天平其最大负载与感量不同,但都是根据杠杆原理制成的。

天平的灵敏度,是指在天平的一个称盘上增加 1mg 重量时,所引起的指针偏斜程度。指针偏斜的角度越大,灵敏度就越高,但灵敏度过高或过低都不合适,一般天平的灵敏度是以调节感量螺丝改变支点到重心的距离来调节的。应该指出,天平三个玛瑙刀口的质量对其灵敏影响很大,若刀口受伤,不管怎样移动感量螺丝,也不能显著地提高灵敏度。通常,用感量来表示灵敏度,以 mg/格表示:

$$\text{感量} = \frac{1}{\text{灵敏度}}$$

一般阻尼天平的灵敏度以 $2.5 \text{ 格} \cdot \text{mg}^{-1}$ 为标准,其感量为

$\frac{1}{2.5} = 0.4\text{mg} \cdot \text{格}^{-1}$, 所以阻尼天平又称“万分之四”的分析天平; 电光天平的灵敏度为 1 格/mg, 但由于读数标尺采用光学放大, 提高了读数的精确度, 读数可准确到 0.1mg, 因此又叫“万分之一”的分析天平。在实验工作中, 选用何种天平, 取决于称量准确度的要求。

【例 1】为下列称量选择合适的天平:

名 称	摆动天平	普通天平	电光天平	半微量天平	微量天平
最大负载(g)	200	200	200	20	1
感 量(mg)	100	1	0.1	0.01	0.001

(1) 用直接法配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液时, 称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.25g;

(2) 测定的相对误差要求 $\leq 0.1\%$, 需称样约 0.03g;

(3) 称取约 0.5g 硫酸高铁铵, 配制比色法用 Fe^{3+} 标准溶液;

(4) 称取工业纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20g, 配制铬酸洗液;

(5) 某测定称量 3mg 左右的试样, 要求有四位有效数字。

解: (1) 与 (4) 同样称的是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 但目的不同, (1) 中的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用于配制标准溶液, 必须满足 0.1% 准确度要求, 选择电光天平合适; (4) 中的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用于配制洗液, 洗液的浓度一般是 5~7%, 用摆动天平或台秤都可以。

(2) 称样量是 0.03g, 相对误差要求 $\leq 0.1\%$, 则称样的绝对误差为 $0.03 \times 0.1\% = 0.00003(\text{g})$, 需称准至 0.01mg, 所以应选择半微量天平。

(3) 要称量比色法用的铁标准样品, 比色法测定相对误差为 5%~7%, 分光光度法为 2%~5%, 若以 5% 计算, 称 0.5g 样品, 绝对误差为: $0.5 \times 5\% = 0.025(\text{g})$, 需称准至 1mg, 应当选择 B 或 C, 即选择普通天平或电光天平。

(5) 称 3mg 的样品, 需称准至 1 μg 才能保证有四位有效数字, 所以应选择微量天平。

称量形式,一般可分为以下三种:

(1)直接称量法 调好天平零点后,将待称样品放在左盘上,右盘加砝码,由砝码重量加投影屏上的读数得到样品重量。

(2)差减法 在称量瓶中装少量样品,称其重量为 $W_1\text{g}$,倾出一部分试样,再称其重量为 $W_2\text{g}$,则倾出试样重为 $(W_1 - W_2)\text{g}$ 。

(3)固定重量法 在右盘上放一固定砝码,然后在左盘上增添试样,上至平衡点与零点一致,砝码重为试样重。

选择哪种称量方式,取决于被称量物质的性质,一般来说,对于易潮解、易氧化及与 CO_2 发生反应的试样,采用差减法称量;而对于不易潮解、在空气中性质稳定的试样,如金属、矿石、合金等,采用固定重量法称量。

【例 2】配制 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,需称取一定量的 NaOH 固体,下列操作哪种正确?

(A)直接放在电光天平的左盘上称;

(B)取一洗净的烧杯,放在电光天平左盘上称出重量,将 NaOH 放入烧杯内,采用直接称量法称出 NaOH 的重量;

(C)将 NaOH 直接放在摆动天平的左盘上称;

(D)将洗净的烧杯放在摆动天平的左盘上称出重量,将 NaOH 放入烧杯内,采用直接称量法快速称出 NaOH 的重量。

解:本题既要选择合适的天平,又要选择正确的称量方式。这里称量对象是 NaOH , NaOH 经常含有少量硫酸盐、氯化物和硅酸盐,不能直接配制标准溶液,通常是先配制大致浓度的溶液,然后进行标定,因此称量准确度要求不高,用摆动天平就行了。

关于称量方式,由于 NaOH 具有很强的吸湿性、腐蚀性,极易吸收空气中的 CO_2 ,因此不得接触天平盘,应首先称出烧杯的重量,然后把 NaOH 放入烧杯内,进行快速称量。所以选择上述(D)称量方式。

2. 容量分析基本操作

容量分析又称滴定分析,不论哪一种滴定分析法都离不开已知容量的玻璃器皿,例如测量放出液体的体积,可用滴定管、移液管和吸量管;测量容纳液体的体积,可用容量瓶。溶液体积的测量误差是容量分析中误差的主要来源,而溶液体积测量的准确度,取决于容量器皿的刻度是否准确,容量器皿是否干净,容量器皿的操作是否正确。

(1)容量器皿的校准

尽管器皿在出厂时进行了校准,但由于温度变化、试剂侵蚀等原因,容量器皿的实际容积与所标出的容积往往不完全一致,有时甚至误差超过分析所允许的误差范围,因此,对于要求准确度较高的分析工作,必须对容量器皿精确校准,通常采用以下两种校准方法:

①称量法 是指称取一定重量的水,然后根据称量时的温度及该温度下水的比重,将水的重量换算为体积。

表 3.1 校正用水的数据

温度(℃)	重量(g)	温度(℃)	重量(g)
9	998.43	23	996.61
10	998.39	24	996.39
11	998.31	25	996.18
12	998.23	26	995.94
13	998.14	27	995.70
14	998.04	28	995.45
15	997.93	29	995.19
16	997.80	30	994.92
17	997.65	31	994.64
18	997.51	32	994.35
19	997.34	33	994.06
20	997.18	34	993.75
21	997.00	35	993.45
22	996.80		

表 3.1 所列数据,是在空气中,1 升水在温度 20℃时,用比重为 8.4 的黄铜砝码,于不同温度称量时应有的重量。

【例 3】在 25℃时,校准某滴定管的实验数据及部分计算结果如下表,请算出总校准值。

滴定管读数 (mL)	瓶+水重 (g)	按读数的总容积 (mL)	水重 (g)	总实际容积 (mL)
0.02	49.63(空瓶)			
10.14	59.73	10.12	10.10	10.14
20.11	69.69	20.09	20.06	20.14
30.20	79.69	30.18	30.06	30.18
40.21	89.64	40.19	40.01	40.16
49.99	99.45	49.97	49.82	50.01

解:由上表可知,滴定管起始读数为 0.02mL,具塞锥瓶重 49.63g。

水由滴定管中放入到已称重的具塞锥瓶后,滴定管读数为 10.14mL,则

测量体积: $10.14 - 0.02 = 10.12(\text{mL})$

放出水重: $59.73 - 49.63 = 10.10(\text{g})$

实际容积: $\frac{10.10}{996.18} = 10.14(\text{mL})$

其中, $996.18\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 25℃时水的比重(见表 3.1)。

因此,校正值 = 准确(实际)容积 - 测量容积

$$= 10.14 - 10.12$$

$$= +0.02(\text{mL})$$

同理,表中由上至下分别求得校正值为: +0.05mL、0.00mL、-0.03mL、+0.04mL

②相对校准法 有时在实际工作中,并不一定要确知它们准确的容积,而是要确知容量瓶与移液管之间的相对关系是否正确。例如,用 25mL 移液管移取蒸馏水 4 次于 100mL 容量瓶中,弯月面下缘为容量瓶的标记,经校准后的容量瓶与该移液管配套使用。

(2)容量器皿的洗涤

容量器皿在使用前必须洗净,洗净的标志是它的内壁被水均匀润湿时不挂水珠。洗涤的方法很多,可根据污垢的性质,选取适当的洗涤液。如酸性(或碱性)污垢用碱性(或酸性)洗涤液洗;氧化性(或还原性)污垢用还原性(或氧化性)洗涤液洗;有机污垢用碱液或有机溶剂洗。近年来也采用“洗洁净”洗,用的较多的是铬酸洗涤液。

【例 4】为洗涤下列污垢选用合适的洗涤液:

- (A)铬酸洗液 (B)草酸和盐酸溶液
(C)粗盐酸 (D)稀硝酸

- (1)盛硝酸银溶液后产生的棕黑色污垢;
(2)滴定管内壁挂水珠;
(3)盛 KMnO_4 溶液后产生的褐色污垢;
(4)盛沸水后产生的白色污垢。

解:(1)棕黑色污垢是 AgNO_3 分解的产物 Ag_2O 、 Ag ,使用稀硝酸洗涤液可将它们溶解。所以选择上述(D)洗涤液。

(2)选择上述(A)铬酸洗液。

(3)褐色污垢是 MnO_2 ,可用草酸的酸性溶液还原 MnO_2 为 Mn^{2+} 除去,因此,选择上述(B)洗涤液。

(4)白色的污垢是 CaCO_3 ,可用粗盐酸将其溶解,所以选择上述(C)洗涤液。

(3)容量器皿的操作

①滴定管 按盛装溶液性质的不同,分为碱式滴定管、酸式滴定管。酸式滴定管中适于盛放酸性、中性和氧化性溶液;碱式滴定管中适于盛放碱性、无氧化性溶液。

【例 5】下列操作哪种是错误的?

- (A)把碘标准溶液放在碱式滴定管中
(B) KMnO_4 标准溶液盛放在酸式滴定管中
(C) Na_2CO_3 标准溶液从酸式滴定管中放出

(D) $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液由碱式滴定管中放出

解: I_2 、 $K_2Cr_2O_7$ 具有氧化性, 会与碱式滴定管下端的橡皮管作用, 所以不能放在碱式滴定管中; Na_2CO_3 是碱, 能腐蚀磨口玻璃活塞, 因此, 不能放在酸式滴定管中。所以上述(A)、(C)、(D)均属错误的操作。

洗净的滴定管在装操作液之前, 首先用操作液洗三遍, 避免内壁的水膜使标准溶液稀释, 在正式装入标准溶液时, 应直接倒入, 不得借用任何别的器皿, 以免标准溶液的浓度改变或造成污染。

滴定速度要适当, 滴定后待 1~2 分钟读数, 读数不准确是引起定量分析误差的主要原因之一。

【例 6】用基准硼砂标定 HCl 浓度时, 在下列各情况中, 哪一种操作将使 HCl 的浓度: (A) 偏高; (B) 偏低; (C) 无影响?

- (1) 滴定管洗净后, 直接装入 HCl 溶液
- (2) 盐酸起始读数为 1.15mL, 而实际是 0.95mL
- (3) 读取最终读数时, 弯月面在操作者眼睛的斜下方
- (4) 盐酸滴定速度较快, 而滴定管读数过早

解: (1) 滴定管洗净后, 没用盐酸溶液洗三遍, 因此直接装入 HCl 溶液后, 会使 HCl 溶液的浓度变小, 标定时消耗的 HCl 体积就增多, 根据 $C_{HCl} = \frac{C_1 V_1}{V}$, 其中 C_1 , V_1 分别为硼砂的浓度和体积, 可以判断, 会使 HCl 溶液的浓度偏低。

(2) 盐酸实际读数是 0.95mL 而错读成 1.15mL, 因而使 HCl 溶液的体积变小, 同样根据上式, 可知 HCl 的浓度偏高。

(3) 读取最终读数时, 由于弯月面在眼睛的斜下方, 造成读数偏低, 即 HCl 的体积变小, 从而盐酸的浓度偏高。

(4) 由于滴定速度较快, 滴定管内壁附着的 HCl 未来得及流下, 就过早地读数, 读数偏大, 即盐酸的体积偏大, 浓度就偏低。

综上所述, (2)、(3) 的操作使 HCl 浓度偏高, (1)、(4) 的操作使 HCl 的浓度偏低。

②移液管 洗净的移液管在移取操作液之前,需用操作液洗三遍。

【例 7】在容量分析中,移取试液的移液管及滴定用的锥形瓶,用蒸馏水洗净后,问应在什么情况下使用?

- (A)都可直接使用
- (B)都应烘干后使用
- (C)都应用试液荡洗几次后使用
- (D)移液管应再用试液荡洗几次后使用
- (E)锥形瓶再用试液荡洗几次后使用

解:移液管用蒸馏水洗净后,为确保被移取的试液浓度不变,应再用试液荡洗三次后使用,而锥形瓶可直接使用,因此选择上述(D)操作。

移液管插入溶液内移取溶液后,移液管应垂直,管口紧贴容器内壁,调节液面高度。释放溶液时,同样将管口紧贴接收容器的内壁,移液管垂直,接收器倾斜,使溶液自然地全部沿器壁流下。

【例 8】用移液管移取溶液后,调节液面高度,到标线时,移液管应怎样操作?

- (A)移液管悬空在液面上
- (B)移液管管口浸在液面下
- (C)移液管管口紧贴容器内壁
- (D)移液管置容器外

解:若将移液管悬空在液面上调刻度,会出现标线调好,但管口悬着半滴试液,将它转移到容器内,造成转移溶液不准,引起误差;若移液管置容器外调标线,同样会产生此现象;面若将移液管浸在液面下,调好刻度,取出时会发现,弯月面会低于标线以下,引起移液不准;正确的操作应选择上述(C),移液管管口紧贴容器内壁。

3.2 误差与数据处理

定量分析的任务是准确测定试样中组分的含量,但分析方法、测量仪量、试剂纯度和分析工作者的主观条件都将对分析结果的准确度产生一定的影响。作为一个分析工作者,不仅要掌握测定组分含量的方法,更重要的是:要能判断分析结果的准确性;能分析各类误差产生的原因及规律性;能提出减小误差的途径;还应熟练掌握分析数据的处理方法,有效数字概念及计算规则等。

1. 误差与偏差,准确度与精密度

误差表示测定结果与真实值之差,即表示分析结果的准确度。误差越小,准确度越高。误差通常用绝对误差与相对误差表示:

$$\text{绝对误差} = X - X_T$$

$$\text{相对误差} = \frac{X - X_T}{X_T} \times 1000\%$$

式中 X 为测定值; X_T 为真实值。

偏差表示在相同条件下,对同一种试样平行测定几次,所得结果相互接近的程度,即表示测定的精密度。偏差越小,表示测定结果的精密度越高。偏差通常用绝对偏差和相对偏差表示:

$$\text{绝对偏差} = X - \bar{X}$$

$$\text{相对误差} = \frac{X - \bar{X}}{\bar{X}} \times 1000\%$$

式中 X 为测定值; \bar{X} 为平均值。

【例 1】判断下列情况(1)至(4)对测定结果的影响:

- (A)正误差
- (B)负误差
- (C)对准确度无影响
- (D)对精密度无影响
- (E)降低精密度

(1)称取无水碳酸钠样品,在样品倾出前使用了一只磨损的砝码;

(2) CaCO_3 溶液标定 EDTA 溶液, 配制 CaCO_3 标准溶液时, 容量瓶没有摇匀;

(3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测铁, 将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液装入滴定管时, 没有用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 淋洗;

(4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测铁, 移液管取铁液前, 先用 Fe^{2+} 溶液洗三遍。

解: (1) 无水碳酸钠是采用差减法称量的, 若在倾出样品前使用了磨损的砝码, 实际称出 Na_2CO_3 的重量就少了, 因此产生负误差。判为(B)。

(2) CaCO_3 稀释后, 未摇匀, 使得容量瓶内溶液浓度不均匀, 取出后标定的结果降低了精密度。判为(E)。

(3) 滴定管在装 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液前, 未先用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 洗三遍, 使得装入的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度偏小了, 测铁时消耗的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 体积就要偏大, 因此产生正误差。判断(A)。

(4) 移液管移液前, 先用 Fe^{2+} 溶液洗三遍, 对准确度、精密度均无影响。所以选(C), (D)。

在分析化学中通常采用标准偏差 S 来衡量各个样本数据的分散程度, 当测定次数 $n < 20$ 时, S 的表达式为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

【例 2】 单次测定的标准偏差越大, 表明一组测定值的什么越低?

- (A) 准确度 (B) 精密度 (C) 绝对误差 (D) 平均值
(E) 变异系数

解: 由标准偏差公式可以看出, 它将单次测量偏差进行平方, 不仅可避免单次测量偏差相加时正负抵消, 而且大偏差能明显地反映出来, 若标准偏差越大, 说明数据分散程度大, 则样本测定结果的精密度越低, 所以判为(B)。

误差按其产生的原因不同, 可分为系统误差与偶然误差。

【例 3】 下列情况各引起何种误差:

(A)系统误差 (B)偶然误差 (C)过失误差

(1)称量 Na_2CO_3 时,吸收了空气中的水分;

(2)称量样品时,使用了一个已磨损的砝码;

(3)天平零点稍有变动;

(4)滴定管读数得 30.20mL,而实际上是 29.20mL;

(5)EDTA 滴定 Ca^{2+} 时,所用 NaOH 溶液中含有少量 Ca^{2+} 离子。

解:(1) Na_2CO_3 易吸收空气中的水分,使称量产生负误差,属于系统误差。选(A)。

(2)由于砝码磨损,使称量结果系统地偏低,属于系统误差。选(A)。

(3)天平零点稍有变动,属于偶然误差。选(B)。

(4)滴定管读数差错,是由于操作者工作粗心造成的,所以属于过失误差。选(C)。

(5)EDTA 滴定 Ca^{2+} 时,NaOH 既是沉淀剂、掩蔽剂,又是缓冲剂,NaOH 中含有少量待测离子,属于试剂不纯引起的系统误差。选(A)。

为了提高分析结果的准确度,应选择合适的分析方法,减小测量误差,消除测量过程中的系统误差,增加平行测定次数,减小偶然误差。

【例 4】下列情况,各用何种方法减小或消除误差:

(A)空白试验 (B)对照试验 (C)增加平行测定次数

(D)进行仪器校准 (E)进行分析结果的校正

(1)称量邻苯二甲酸氢钾时,砝码已磨损;

(2)用甲醛法测定铵盐中氮时,所用甲醛溶液中含有少量游离酸;

(3)HCl 溶液滴定未知碱,读滴定管读数时,最后一位数字估测不准;

(4)重量法测硅时,试液中硅酸沉淀不完全。

解：(1)砝码已磨损，称量不准，应用标准砝码进行校正。选择(D)。

(2)甲醛法测铵盐中氮，利用反应



用酚酞作指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定产生的酸，若甲醛溶液中含有少量游离酸，会消耗 NaOH，造成系统误差，应作空白试验，扣除试剂中酸的影响。应选择(A)。

(3)滴定管最后一位数字估测不准，属于偶然误差，应增加平行测定次数，取平均值，减小偶然误差，所以选(C)。

(4)重量法测硅，用硅酸沉淀反应，由于反应不完全，造成负系统误差，可在滤液中用比色法测定 SiO_2 的含量，然后加入重量法的结果中，所以应选(E)。

2. 有效数字及其运算规则

有效数字是指实际能测量到的数字，在这个数字中，最后保留一位可疑数字，如用电光天平称出 9.2340 克的样品，9.2340 就是 5 位有效数字，它不仅表示称量的大小，而且也反映出测量的准确程度，在进行样品分析的全过程中，应使每步测量保持相同的相对准确度。

【例 5】有四位同学用光度法测定钢中锰含量，称取试样 1.5 克进行分析，他们的分析结果为：

(A)0.496% (B)0.5% (C)0.5021% (D)0.50%

问哪份报告合适？

解：称样 1.5 克，是两位有效数字。经乘除运算后其结果也应保留两位有效数字，在上述四个结果中，只有 0.50% 是两位有效数字，所以选择(D)报告。

在进行运算以前，有效数字应按四舍五入(有时用“四舍六入五留双”)的原则进行取舍，请看下列数字的保留：

原数字	取四位有效数字
1.0625	1.062
1.0615	1.062
1.06251	1.063

在运算过程，若进行加、减运算，则结果的有效数字位数，应以小数点后位数最少的数据为依据；在进行乘、除运算时，则结果的有效数字位数应以相对误差最大的那个数为准。

【例 6】修约下列算式由计算器算得的结果：

$$(1) \quad 10.21 + 6.4 + 0.242 = 16.852$$

$$(2) \quad (10.121 \times 0.053) \div (0.235 \times 1.0625) \\ = 2.1483374$$

$$(3) \quad 0.0016 + 4.3 \times 10^{-3} + 0.2146 = 0.2205$$

解：(1)算式进行加、减运算，结果应保留小数点后一位数字，但后一位数字是 5，5 的后面还有一个数字，故该数字总是比 5 大，遇到此情况，以进位为宜，则结果应为 16.9。

(2)算式进行乘、除运算，相对误差最大的数字是 0.053，两位有效数字，结果应为 2.1。修约数字时，一定要一次修约，不能分次修约。如该数据，不能先修约为 2.15，再修约为 2.2。

(3)算式进行加、减运算，每个数据小数点后位数相同，所以结果是 0.2205。

3.3 滴定分析法

1. 术语

滴定剂 已知准确浓度的试剂溶液。

滴定 将滴定剂从滴定管中逐滴加到盛有欲测物质溶液的锥形瓶(或烧杯)中进行测定的过程。

化学计量点 加入滴定剂的量(摩尔)与欲测物质的量(摩尔)

正好符合化学反应式所表示的化学计量关系的时刻,即反应达到了化学计量点(以前的教科书中称之为等当点)。化学计量点通常依据指示剂的变色来确定。

滴定终点 在滴定过程中,指示剂恰好发生颜色变化的转变点。

终点误差 滴定终点与化学计量点不一定一致,由此而引起的分析误差为终点误差。终点误差是滴定分析误差的主要来源之一,化学反应越完全,指示剂选择得越恰当,终点误差就越小。

2. 容量的单位

众所周知,在国际单位制 SI、中华人民共和国法定计量单位中,体积的单位为立方米(m^3)。化学研究中则广泛地使用其分量:立方分米(dm^3)、立方厘米(cm^3)、立方毫米(mm^3)等。升(L)是立方分米的一个别名,即 $1\text{L}=1\text{dm}^3$ 。当涉及玻璃容器的容量时,体积的单位大多用立方厘米,只在特殊情况下采用立方分米或立方毫米。

毫升(mL)一词常作为立方厘米的别名,即 $1\text{mL}=1\text{cm}^3$ 。微升(μL)则作为立方毫米的别名,即 $1\mu\text{L}=1\text{mm}^3$ 。其基本关系为

$$1\text{mL}=10^{-3}\text{L}$$

$$1\mu\text{L}=10^{-3}\text{mL}=10^{-6}\text{L}$$

体积的符号用 V 表示

3. 浓度的表示

在化学分析工作中,随时都要使用各种浓度的溶液。根据对准确度的不同要求,溶液浓度值的有效数字可以是不同的。像常用的试剂、沉淀剂、指示剂、缓冲溶液等,通常只需要一位有效数字,如 $5\%(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 0.5% 酚酞、 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 等;而滴定分析中用的标准溶液浓度值,则需要准确到四位有效数字。如 $0.2501\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 标准溶液。

溶液的浓度是指在一定量的溶液或溶剂中,所含溶质的量。

在具体介绍浓度表示法之前,先根据 SI 单位制对常用的几个基本量作个交待。

质量 以 m 表示,单位为 kg。如 0.5kg 的 Zn,即 $m_{\text{Zn}}=0.5\text{kg}$ 。以往的教科书中常习惯地称为某物质的重量。

摩尔 1 摩尔所包含的基本单元数就是阿佛加德罗常数 6.023×10^{23} 个,基本单元可以是原子、分子、离子、电子或其它粒子,使用时应予说明。如 1 摩尔 Cu 原子 $=6.023\times 10^{23}$ Cu 原子。

摩尔质量 1 摩尔某物质的质量。用 M 表示,单位为 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。例如 NaOH 的摩尔质量为 $40.00\times 10^{-3}\text{kg}$ 。即 $M_{\text{NaOH}}=40.00\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $M_{\text{NaOH}}=40.00\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

物质的量 用 n 表示。即过去习惯上所称的物质摩尔数。其单位为 mol 或 mmol。 n_{B} 代表 B 物质的量,也就是物质 B 的摩尔数。即表示基本单元数 N (分子、离子等)除以阿佛加德罗常数 N_{B} , $n_{\text{B}}=N/N_{\text{B}}$ 。例如对于 58.44g 的 NaCl,其 NaCl 的量则为

$$n_{\text{NaCl}}=\frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}=\frac{58.44\times 10^{-3}\text{kg}}{58.44\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}=1.000\text{mol}$$

溶液浓度的表示方法,大致有以下几种:

(1) 量浓度

物质的量浓度,过去称为“克分子浓度”或“体积摩尔浓度 (M)”。按照“国际单位制(SI)”及“中华人民共和国法定计量单位”的规定,应称为物质的量浓度,简称浓度。

每立方分米溶液中所含溶质的量(摩尔数),称为该溶质的量浓度。以 C 表示或以 \square 表示。单位为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

物质 B 的物质的量浓度,是指溶液中所含溶质 B 的物质的量除以溶液的体积,用符号 c_{B} 表示:

$$c_{\text{B}}=n_{\text{B}}\cdot V^{-1}$$

式中 n_{B} 表示溶液中溶质 B 的物质的量,其单位为 mol 或 mmol; V 为溶液的体积,单位可以为 m^3, dm^3 等。

例如,每升溶液中含 0.2mol NaOH ,其浓度表示为 $c_{\text{NaOH}} = 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,或者记为 $c(\text{NaOH}) = 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若配制此溶液,则称取 8g NaOH 溶于水后稀释至 1L 。

(2) 质量摩尔浓度

1kg 溶剂中所含溶质的量(摩尔数),称为质量摩尔浓度。以 m 或 b 表示。单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。例如 $m_{\text{NaCl}} = 0.01000\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,表示 1kg 水中所含 NaCl 的量 $n_{\text{NaCl}} = 0.01000\text{mol}$ 。若配制此溶液,则称取 0.5844g NaCl 溶于 1kg 水中即可。

(3) 质量分散

单位质量的溶液中所含溶质的质量,或者说溶液中某一组分的质量占各组分质量之和的分数。以 W 表示。单位可以是 $\%$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 等。若写成 $x\% (m \cdot m^{-1})$ 即表示 100g 溶液中含有溶质 $x\text{g}$ 。($m \cdot m^{-1}$) 表示溶质和溶液都用质量单位。市售的酸、碱通常大多用这种方法表示。如 70% 的硝酸,是指在每 100g 的硝酸溶液中含有 70g HNO_3 和 30g 水,即 $W_{\text{HNO}_3} = 70\%$ 。

当浓度很稀时,如工业废水中 Hg^{2+} 的浓度为 0.0005% ,则表示成 $5\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 即可。若浓度再小 1000 倍,还可用 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 表示。

(4) 体积分数

单位体积溶液中所含溶质的体积,或者说溶液中各组分的体积比。以 ϕ 表示。例如王水,是由 3 体积的浓盐酸和 1 体积的浓硝酸混合而成的。再如, $1:1$ 的盐酸则是取 1 体积浓盐酸用 1 体积水稀释而成。当液体试剂互相混合或用水稀释时,常用这种表示法。

(5) 质量浓度

单位体积溶液中所含溶质的质量,以 ρ 表示。单位为 $\text{kg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。例如 $25.06\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液,是指 1L 溶液中含有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 25.06\text{g}$ 。若须配制此溶液,则称取 $25.06\text{g Na}_2\text{CO}_3$,溶于水后稀释至 1L 。即 $\rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 25.06\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当浓度很稀时,可采用 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 表示。

(6) 滴定度

每毫升标准溶液相当于被测物质的克数,以 T_{M_1/M_2} 表示, M_1 为溶液中溶质的分子式, M_2 为被测物质的分子式。单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。例如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法测定铁时,若每毫升 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液可滴定 0.005000g 铁,则此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的滴定度是 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 0.005000\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。若某次滴定用去此标准溶液 22.00mL ,则此试样中 Fe 的质量为

$$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 22.00 \times 0.005000 = 0.1100(\text{g})$$

这种浓度表示法常用于生产单位的例行分析,可简化计算。

若采用固定试样称量,滴定度还可以直接表示被测物质的质量分数。例如 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 1.00\% \cdot \text{mL}^{-1}$,表示称取固定试样的质量为某一定值时, 1mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液相当于试样中铁的质量分数为 1.00% 。测定时,若用去 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 26.18mL ,则试样中铁的含量为

$$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 26.18 \times 1.00\% = 26.18(\%)$$

【例 1】用含硫量为 0.051% 的标准钢样来标定 I_2 溶液,如果固定称样 0.500g ,滴定时消耗 I_2 溶液 11.8mL ,试用上述两种方法来表示碘溶液的滴定度。

解

$$T_{\text{I}_2/\text{S}} = \frac{0.500 \times \frac{0.051}{100}}{11.8} = 0.000022\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$T_{\text{I}_2/\text{S}}\% = \frac{0.051\%}{11.8} = 0.0043\% \cdot \text{mL}^{-1}$$

4. 基准物质

用来直接配制标准溶液或标定溶液浓度的物质称为基准物质。作为基准物质应符合下列要求:

(i) 物质的组成应与化学式完全相符。若含结晶水,其结晶水

的含量也应与化学式相符。如草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等。

(ii) 试剂的纯度要足够高, 一般要求其纯度应在 99.9% 以上, 而杂质含量应少到不致于影响分析的准确度。

(iii) 试剂在一般情况下应该很稳定。例如不易吸收空气中的水份和 CO_2 , 也不易被空气所氧化等。

(iv) 试剂最好有比较大的摩尔质量。这样一来, 对相同摩尔数而言, 称量时取量较多, 而使称量相对误差减小。

(v) 试剂参加反应时, 应按反应方程式定量进行而没有副反应。

最常用的基准物质有以下几类:

(i) 用于酸碱反应: 无水碳酸钠 Na_2CO_3 , 硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 恒沸点盐酸, 苯甲酸 $\text{H}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$, 草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。

(ii) 用于络合反应: 硝酸铅 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 氧化锌 ZnO , 碳酸钙 CaCO_3 , 硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及各种纯金属如 Cu , Zn , Cd , Al , Co , Ni 等。

(iii) 用于氧化还原反应: 重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 溴酸钾 KBrO_3 , 碘酸钾 KIO_3 , 碘酸氢钾 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, 草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 氧化砷(III) As_2O_3 , 硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和纯铁等。

(iv) 用于沉淀反应: 银 Ag , 硝酸银 AgNO_3 , 氯化钠 NaCl , 氯化钾 KCl , 溴化钾(从溴酸钾制备的)等。

以上这些物质的含量一般在 99.9% 以上, 甚至可达 99.99% 以上。值得注意的是, 有些超纯物质和光谱纯试剂的纯度虽然很高, 但这只说明其中金属杂质的含量很低而已, 却并不表明它的主成分含量在 99.9% 以上。有时候因为其中含有不定组成的水分和气体杂质, 以及试剂本身的组成不固定等原因, 会使主成分的含量达不到 99.9%, 也就不能用作基准物质了。因此不得随意选择基准物质。

表 3.2 列出几种最常用基准物质的干燥条件及其应用。

表 3.2 最常用基准物质的干燥条件和应用

基准物质		干燥后的组成	干燥条件℃	标定对象
名 称	分子式			
碳酸氢钠	NaHCO_3	Na_2CO_3	270~300	酸
十水合碳酸钠	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	270~300	酸
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	放在含 NaCl 和蔗糖饱和液的干燥器中	酸
碳酸氢钾	KHCO_3	K_2CO_3	270~300	酸
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥	碱或 KMnO_4
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	110~120	碱
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	140~150	还原剂
溴酸钾	KBrO_3	KBrO_3	130	还原剂
碘酸钾	KIO_3	KIO_3	130	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
三氧化二砷	As_2O_3	As_2O_3	同上	氧化剂
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	130	氧化剂
碳酸钙	CaCO_3	CaCO_3	110	EDTA
硝酸铅	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	900~1000	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500~600	AgNO_3
氯化钾	KCl	KCl	500~600	AgNO_3
硝酸银	AgNO_3	AgNO_3	220~250	氯化物

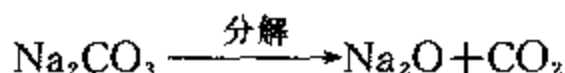
【例 2】下列基准物质的处理方法是否正确？为什么？

(1) 碳酸钠于 500℃ 灼烧；

(2) 硼砂置 110℃ 烘箱中烘干后，置普通干燥器中保存；

(3) 二水合草酸置普通干燥器中保存。

解：(1) 是错误的，因碳酸钠在此温度下分解



(2) 是错误的，硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 含有结晶水，经此处理后失水。

(3) 也是错误的，二水合草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含 2 个结晶水，在普通干燥器中有干燥剂易失水。

上述三种基准物质必须按表 3.2 中所示方法保存。

5. 标准溶液的配制

标准溶液是具有准确浓度的溶液，用于滴定待测试样。其配制方法有直接法和标定法两种。

(1) 直接法

准确称取一定量基准物质，溶解后定量转入容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。根据称取物质的质量和容量瓶的体积，计算出该溶液的准确浓度。

【例 3】如何配制量浓度为 $0.02000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液？

解：称取 1.471g 基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，用水溶解后，置于 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，即得 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的量浓度 $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.02000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。或 $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0.02000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 标定法

有些物质不具备作为基准物质的条件，便不能直接用来配制标准溶液，这时可采用标定法。将该物质先配成一种近似于所需浓度的溶液，然后用基准物质（或已知准确浓度的另一份溶液）来标

定它的准确浓度。例如 HCl 试剂易挥发,欲配制量浓度 C_{HCl} 为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液时,就不能直接配制,而是先将浓 HCl 配制成浓度大约为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀溶液,然后称取一定量的基准物质如硼砂对其进行标定,或者用已知准确浓度的 NaOH 标准溶液来进行标定,从而求出 HCl 溶液的准确浓度。

在实际工作中,有时选用与被测试样组成相似的“标准试样”来标定标准溶液,以消除共存元素的影响提高标定的准确度。

6. 标定方式

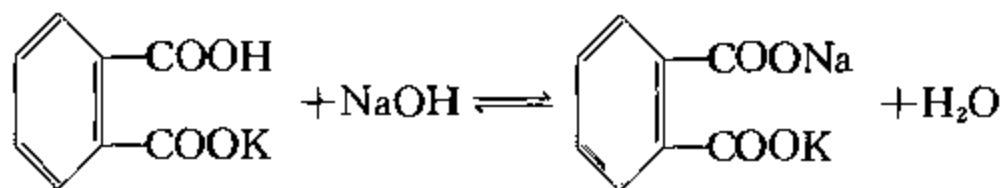
用基准物质或标准试样来校正所配标准溶液浓度的过程叫做标定。用基准物质来进行标定时,可采用下列两种方式:

(1) 称量法

准确称取 n 份基准物质(当用待标定溶液滴定时,每份约需该溶液 25mL 左右),分别溶于适量水中,用待标定溶液滴定。例如,常用于标定 NaOH 溶液的基准物质是邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。由于邻苯二甲酸氢钾摩尔质量较大即 $204.2\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,欲标定量浓度 C_{NaOH} 为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,可准确称取 $0.4 \sim 0.6\text{g}$ 邻苯二甲酸氢钾三份,分别放入 250mL 锥形瓶中,加 $20 \sim 30\text{mL}$ 热水溶解后,加入 5 滴 0.5% 酚酞指示剂,用 NaOH 溶液滴定至溶液呈现微红色即为终点。根据所消耗的 NaOH 溶液体积便可算出 NaOH 溶液的准确浓度。

【例 4】若称取 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.5105g ,用 NaOH 滴定时消耗体积为 25.00mL ,则 NaOH 溶液的准确浓度如何算出?

解:此滴定所依据的反应式为:



故

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$$

已知 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量为 $204.2\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

则

$$\begin{aligned}n_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} &= \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}} = \frac{0.5105 \times 1000}{204.2} \\&= 2.500(\text{mmol})\end{aligned}$$

也就是

$$n_{\text{NaOH}} = 2.500\text{mmol}$$

于是得出 NaOH 溶液的准确浓度为:

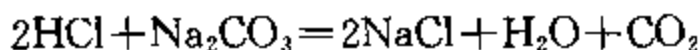
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{2.500}{25.00} = 0.1000 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(2) 移液管法

准确称取较大一份基准物质,在容量瓶中配成一定体积的溶液,标定前,先用移液管移取 $1/n$ 整分(例如,用 25mL 移液管从 250mL 容量瓶中每份称取 $1/10$),分别用待标定的溶液滴定。作为一个具体例子,用基准物质无水碳酸钠标定盐酸浓度时便时常采用此法。首先准确称取无水碳酸钠 1.2~1.5g,置于 250mL 烧杯中,加水溶解后,定量转入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。然后用移液管移取 25.00mL(即每份移取其 $1/10$)上述碳酸钠标准溶液于 250mL 锥形瓶中,加入 1 滴甲基橙指示剂,用 HCl 溶液滴定至溶液刚好由黄色变为橙色即为终点。记下所消耗的 HCl 溶液的体积。由此计算出 HCl 溶液的准确浓度。

【例 5】若称取无水碳酸钠 1.3250g,消耗 HCl 体积为 25.00mL,则 HCl 溶液的准确浓度如何算出?

解:此滴定所依据的反应式为



故

$$n_{\text{HCl}} = 2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

已知碳酸钠的摩尔质量为 $105.99\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

则

$$\begin{aligned}n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{1.3250}{105.99} \times 1000 \\&= 12.50(\text{mmol})\end{aligned}$$

从而得

$$n_{\text{HCl}} = 2 \times 12.50 = 25.00(\text{mmol})$$

则 HCl 的量浓度为:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{25.00\text{mol}}{25.00\text{ml}} = 0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这种方法的优点在于一次称取较多的基准物质,可作几次平行测定,既可节省称量时间,又可降低称量相对误差。值得注意的是,为了保证移液管移取部分的准确度,必须进行容量瓶与移液管的相对校准。

这两种方式不仅适用于标准溶液的标定,而且对于试样中组分的测定,同样适用。

在配制和标定标准溶液时,必须注意尽可能地降低操作中的误差,其中最重要的是:

(i) 试样重量不能太小,以保证分析结果的准确度,一般分析天平的称量误差为 $\pm 0.0002\text{g}$, 因此试样称量必须大于 0.2000g 。而滴定管读数常有 $\pm 0.02\text{mL}$ 的误差,所以消耗滴定剂的体积必须在 20mL 以上。实际上经常使其消耗量取 30mL 左右。

(ii) 应用校准过的仪器。通常应将所使用的设备、量器如砝码、滴定管、容量瓶、移液管等作相对校准。

(iii) 标定标准溶液与测定试样组分时的实验条件,应力求一致,以便抵消实验过程中的系统误差。例如,使用同一指示剂和用标准试样来标定标准溶液等。

7. 酸碱滴定用标准溶液

(1) $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液

配制:用洁净的量杯(或量筒)量取 9mL 浓盐酸,注入盛有 1000mL 水的试剂瓶中,盖上玻璃塞,摇匀。

标定:基准物不同,其标定的方法也有所不同,下面分别介绍。

(i) 用无水碳酸钠作基准物质的方法有:

称量法 用差减法准确称取无水碳酸钠三份,每份约 $0.15 \sim 0.2\text{g}$, 分别放在 250mL 锥形瓶内,加 50mL 水溶解,摇匀,加 1 滴

甲基橙指示剂,用 HCl 溶液滴定到溶液刚好由黄色变橙色即为终点。由 Na_2CO_3 的质量及消耗的 HCl 体积,计算 HCl 溶液的浓度。

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}} \times 0.1060} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 2/1 为 HCl 与 Na_2CO_3 反应的计量比

0.1060 为 Na_2CO_3 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取得的 Na_2CO_3 质量(g),因该试剂吸水性很强,通常采用移液管法。

移液管法 用差减法准确称取无水碳酸钠 1.2~1.5g,置于 250mL 烧杯中,加 50mL 水搅拌溶解后,定量转入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,作为标准溶液备用。

用称液管移取 25.00mL 上述 Na_2CO_3 标准溶液,于 250mL 锥形瓶中,加入 1 滴甲基橙指示剂,用 HCl 溶液滴定至溶液刚好由黄色变为橙色即为终点,记下所消耗的 HCl 溶液体积,来计算 HCl 溶液的浓度

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{10V_{\text{HCl}} \times 0.1060} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 2/1 为 HCl 与 Na_2CO_3 反应的计量比

0.1060 为 Na_2CO_3 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取得的 Na_2CO_3 的质量(g)

(ii) 用硼砂作基准物质。用差减法准确称取 0.4~0.5g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,溶于 50mL 水中,加 2 滴甲基红指示剂,用 HCl 溶液滴定至溶液由黄色变为微红色即为终点,记下所消耗的 HCl 溶液体积,计算 HCl 溶液浓度。

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{10V_{\text{HCl}} \times 0.3814} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 2/1 为 HCl 与 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 反应的计量比

0.3814 为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取得的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 质量(g)

(2) $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液

配制:称取 4.0g 固体 NaOH,加适量水溶解,倒入具有橡皮塞的试剂瓶中,加水稀释至 1000mL,摇匀。

标定:其具体方法是:

(i)用邻苯二甲酸氢钾作基准物质的方法:

a. 用差减法准确称取邻苯二甲酸氢钾三份,每份约 0.4~0.5g,分别放在 250mL 锥形瓶中,加入 50mL 热水,加 2 滴酚酞指示剂,用 NaOH 溶液滴定至溶液刚好由无色呈现粉红色,并保持 30s 不褪。记下所消耗的 NaOH 溶液体积,计算 NaOH 溶液浓度

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}} \times 0.2042} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/1 为 NaOH 与 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 反应的计量比

0.2042 为 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的质量(g)

(ii)用草酸作基准物质。用差减法准确称取草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)三份,每份约重 0.1~0.2g,分别放入 250mL 锥形瓶中,加 25mL 经沸腾后冷却了的水中,加酚酞 4 滴,用 NaOH 溶液滴定至微红色 30s 不褪,记下所消耗的 NaOH 溶液体积,计算 NaOH 溶液浓度。

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{2m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{NaOH}} \times 0.1261} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 2/1 为 NaOH 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应的计量比

0.1261 为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量(g)

若分析要求较高,需要配制不含 CO_3^{2-} 离子的 NaOH 标准溶液,常用下列两种方法配制。

a. 在前面已配好的 NaOH 溶液中,加入 1~2mL 20% BaCl_2 溶液,用橡皮塞塞好,摇匀,静置过夜。用虹吸管将上层清液吸入另一试剂瓶中,塞好备用。

b. 在塑料容器中配制适量 50%NaOH 溶液,静置,待沉淀(Na_2CO_3 不溶于浓 NaOH 溶液中)下沉后,吸取上层清液,用新煮沸并冷却了的蒸馏水稀释至一定体积。

标定方法同上。

(3) $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液

配制:量取 3mL 浓 H_2SO_4 ,缓缓注入盛有 1000mL 水的试剂瓶中,摇匀。

标定:标定的方法完全同盐酸的标定。

若用 Na_2CO_3 作基准物质,则

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0.1060} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/1 为 H_2SO_4 与 Na_2CO_3 反应的计量比

b. 若用硼砂作基准物质,则

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0.3814} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/1 为 H_2SO_4 与 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 反应的计量比

8. 络合滴定用标准溶液

$0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液

配制:称取 $8\text{gNa}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 250mL 烧杯中加水微热溶解后,用水稀释到 1000mL,转入试剂瓶中,摇匀。

标定:具体方法是:

(i)用 CaCO_3 作基准物质。其标准溶液配制和标定方法是:

a. 碳酸钙标准溶液的配制($0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$):用差减法准确称取 CaCO_3 0.5~0.6g 于 250mL 烧杯中,用 1:1HCl 溶液加热溶解,待冷却后转入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

b. EDTA 溶液的标定:用移液管移取 25.00mL 上述 Ca^{2+} 标液于 250mL 锥形瓶中,加入 70~80mL 水,加 5mL 20%NaOH 溶液,并加少量钙指示剂,用 EDTA 溶液滴定至纯蓝色,记下所消耗

的 EDTA 溶液体积,计算 EDTA 溶液的浓度。

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \times 100}{V_{\text{EDTA}} \times 100.1} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/1 为 EDTA 与 CaCO_3 反应的计量比

100.1 为 CaCO_3 的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

m 为准确称取 CaCO_3 的质量(g)

(ii)用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作基准物质。方法是

a. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液的配制($0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$):用差减法准确称取 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 基准物质 1.6~1.9g,置于 100mL 烧杯中,加入 1:3 HNO_3 5mL,加水微热溶解后,定量转入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

b. EDTA 溶液浓度的标定:用移液管移取 25.00mL 上述 Pb^{2+} 标液于 250mL 锥形瓶中,加入 0.2%的二甲酚橙指示剂 2 滴,滴加 20%的六次甲基四胺到溶液呈现稳定的紫红色,再过量 5mL,然后用 EDTA 标准溶液滴定到溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。记下所消耗的 EDTA 溶液体积,计算 EDTA 溶液的浓度。

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \times 100}{V_{\text{EDTA}} \times 100.1} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/1 为 EDTA 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 反应的计量比

100.1 为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的质量(g)

9. 氧化还原滴定用标准溶液

(1) $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液

配制:用台称称取 3.3g KMnO_4 ,溶于 1000mL 水中,盖上表面皿,加热煮沸 1h,煮时要及时补充水。待静置一周后,用 4 号玻璃砂芯漏斗过滤,保存于棕色瓶中待标定。

标定:用差减法准确称取 0.15~0.20g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 三份,分别置

于 250mL 烧杯中,加入 150mL 蒸馏水溶解,加热近沸,加入 1 : 2H₂SO₄10mL,此时溶液温度在 70~85℃之间,立即用上述 KMnO₄ 溶液滴定,开始时 KMnO₄ 溶液加入后退色很慢,待前一滴溶液退色后再加入第二滴。当接近计量点时,反应亦较慢。应始终保持溶液的温度不低于 60℃,继续滴定至溶液出现微红色并保持 30s 不退色即为终点,记下所消耗的 KMnO₄ 溶液体积,计算 KMnO₄ 溶液的浓度。

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \times \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4} \times 0.1340} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 2/5 为 KMnO₄ 与 Na₂C₂O₄ 反应的计量比

0.1340 为 Na₂C₂O₄ 的毫摩尔质量(g · mmol⁻¹)

m 为准确称取 Na₂C₂O₄ 的质量(g)

(2)0.008mol · L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 溶液

用差减法准确称取 2.4~2.6gK₂Cr₂O₇ 溶于水中,定量转入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

因 K₂Cr₂O₇ 是基准物质,直接计算其浓度得

$$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{294.2} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 294.2 为 K₂Cr₂O₇ 的摩尔质量(g · mol⁻¹)

m 为准确称取 K₂Cr₂O₇ 的质量(g)

(3)0.05mol · L⁻¹硫代硫酸钠溶液

配制:用台称称取 Na₂S₂O₃ · 5H₂O12.5g 和 Na₂CO₃0.5g,溶于 1000mL 经煮沸后冷却了的蒸馏水中,转移到试剂瓶中,摇匀,静置一周后,过滤备用。

标定:利用上述(2)中配制的 K₂Cr₂O₇ 标准溶液来进行标定,用移液管移取 25.00mL 该 K₂Cr₂O₇ 标液三份,分别置于 250mL 锥形瓶中,加入 5ml3mol · L⁻¹HCl,1gKI,摇匀后放置暗处 5 分钟。待反应完全后,用蒸馏水稀释至 50mL。用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定至黄绿色,加入 2mL 淀粉溶液,继续滴定至溶液蓝色消失呈现浅

绿色即为终点,记下所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积,计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 0.2942} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 6/1 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反应的计量比

0.2942 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量(g)

(4) $0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘溶液

配制:用台称称取 12.7g I_2 ,另称 25g KI ,溶于 150mL 水中,用水稀释至 1L 转入试剂瓶中。必要时,可用玻璃棉过滤。

标定:其方法有两种,分别是

(i) 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液。用移液管移取上述 $0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中,加入 0.5% 淀粉溶液 2mL,用碘溶液滴定至出现微蓝色即为终点,记下所消耗的碘溶液体积,计算碘溶液的浓度。

$$C_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times 25.00}{2V_{\text{I}_2}} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/2 为 I_2 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应的计量比,

$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ 为上述 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的量浓度

(ii) 用 As_2O_3 作基准物质。用差减法准确称取 As_2O_3 0.2g,置于碘瓶中,加 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 4mL,低温溶解后加 50mL 水,再加 2 滴酚酞溶液,用 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中和,然后加 3g NaHCO_3 及 3mL 淀粉溶液,用碘溶液滴定至淡蓝色即为终点,记下所消耗的碘溶液体积,计算碘溶液的浓度。

$$C_{\text{I}_2} = \frac{2m_{\text{As}_2\text{O}_3}}{V_{\text{I}_2} \times 0.1978} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 2/1 为 I_2 与 As_2O_3 反应的计量比

0.1978 为 As_2O_3 的毫摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)

m 为准确称取 As_2O_3 的质量(g)

(5) $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸亚铁(或硫酸亚铁铵)溶液

配制:用台称称取 $14\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [或 $20\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$],加 $1:1\text{H}_2\text{SO}_4$ 和水各 50mL ,溶解后稀释至 1000mL 。如果浑浊,可用脱脂棉过滤。

标定:具体方法是:

(i)用上述 $0.008\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液。用移液管移取 25.00mL 待标定的溶液,加 10mL 硫磷混酸(将 150mL 浓 H_2SO_4 缓慢加入 700mL 水中,冷却后,再加入 150mL 磷酸,混匀),用水稀释至 100mL ,加 4 滴二苯胺磺酸钠,用 $0.008\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液(上述(2))滴定至呈亮紫色即为终点。记下所消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的体积,计算硫酸亚铁溶液的浓度。

$$C_{\text{FeSO}_4} = \frac{6C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{25.00} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 $6/1$ 为 FeSO_4 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反应的计量比

(ii)用上述 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 标液。用移液管移取 50.00mL 待标定的溶液,加 25mL 水和 10mL 硫磷混酸,用上述(1)中配制的 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 标液滴定至溶液呈现微红色且 30s 不退色即为终点,记下所消耗的 KMnO_4 溶液体积,计算 FeSO_4 溶液的浓度。

$$C_{\text{FeSO}_4} = \frac{5 \times C_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{50.00} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 $5/1$ 为 FeSO_4 与 KMnO_4 反应的计量比

(6) $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铈(或硫酸铈铵)溶液

配制:用台称称取 $17 \sim 18\text{gCe}(\text{SO}_4)_2$ (或 $32 \sim 33\text{g}(\text{NH}_4)_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加 $1:1\text{H}_2\text{SO}_4$ 56mL ,分几次加水,并缓缓加热使其溶解,稀释至 1000mL ,转入试剂瓶中,摇匀。

标定:具体方法是:

(i)用 As_2O_3 作基准物质。用差减法准确称取 $0.2\text{gAs}_2\text{O}_3$,加

2mol · L⁻¹的 NaOH 溶液 20mL,微热,使其完全溶解,冷却,加 100mL 水,25mL 2.5mol · L⁻¹的 H₂SO₄,再加 3 滴 0.01mol · L⁻¹ OsO₄ (0.25gOsO₄ 溶于 100mL 0.05mol · L⁻¹的 H₂SO₄)作催化剂,0.5mL 邻苯氨基苯甲酸(或 1~2 滴邻二氮菲亚铁),用待标定的溶液滴定至黄绿色变为紫色(或橙红色至淡蓝色)即为终点,记下所消耗的待标液体积,计算其浓度

$$C_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = \frac{4m_{\text{As}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \times 0.1978} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 4/1 为 Ce(SO₄)₂ 与 As₂O₃ 反应的计量比

0.1978 为 As₂O₃ 的毫摩尔质量(g · mmol⁻¹)

m 为准确称取 As₂O₃ 的质量(g)

(ii)用 FeSO₄ 标液。用移液管移取上述(5)中配制的 FeSO₄ 标液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中,加 5mL 的 H₃PO₄,加邻二氮菲亚铁 1~2 滴,用待标定的溶液滴定至溶液由橙红色变为淡蓝色即为终点,记下所消耗的硫酸铈溶液体积,计算硫酸铈溶液的浓度。

$$C_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = \frac{C_{\text{FeSO}_4} \times 25.00}{V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 C_{Ce(SO₄)₂} 为上述(5)中 FeSO₄ 标准溶液的量浓度

10. 沉淀滴定用标准溶液

(1)0.1mol · L⁻¹氯化钠溶液

配制:用差减法准确称取 5.8gNaCl(电炉上炒至无爆炸声,于干燥器中冷却),置于小烧杯中,用蒸馏水溶解后,转入 1000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

因 NaCl 是基准物质,无须标定。

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{58.44} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 58.44 为 NaCl 的摩尔质量(g · mol⁻¹)

(2)0.1mol · L⁻¹硝酸银溶液

用台称称取 17.5gAgNO₃ 溶于 1000mL 不含氯离子的蒸馏水中,保存于棕色瓶中,放在暗处,以防见光分解。

标定:用移液管移取 25.00mL0.1mol·L⁻¹的 NaCl 标准溶液三份,分别置于 250mL 锥形瓶中,加水 15mL,加入 5% K₂CrO₄1mL,在不断摇动下用 AgNO₃ 溶液滴定至呈现砖红色即为终点,记下所消耗的 AgNO₃ 溶液体积,计算其浓度。

本方法须作空白校正:加 1mL 指示剂至相当于滴定终点时体积的水中,用 0.01mol·L⁻¹的 AgNO₃ 滴定至空白的颜色与标定时终点的颜色相同。空白的量不应大于 0.03~0.10mL。

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{NaCl}} \times 25.00}{V_{\text{AgNO}_3} - V'_{\text{AgNO}_3}} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/1 为 AgNO₃ 与 NaCl 反应的计量比

C_{NaCl} 为 NaCl 标准溶液的量浓度 mol·L⁻¹

V' 为指示剂空白的体积

(3)0.1mol·L⁻¹硫氰酸钾(或硫氰酸铵)溶液

配制:用台称称取 10gKSCN(或 8gNH₄SCN),溶于 1000mL 水中,转入试剂瓶中,摇匀。

标定:用移液管移取 25.00mL 上述 AgNO₃ 标准溶液三份,分别置于 250mL 锥形瓶中,加 20%硫酸高铁铵 5mL,用硫氰酸钾溶液滴定至呈现微红色即为终点,记下所消耗的 KSCN 溶液的体积,计算其浓度。

$$C_{\text{KSCN}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times 25.00}{V_{\text{KSCN}}} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 C_{AgNO_3} 为 AgNO₃ 标准溶液的量浓度(mol·L⁻¹)

也可直接准确称取纯银 0.4000g 于烧杯中,用 1 : 1HNO₃10mL 溶解,加水至 100mL,加 20%硫酸高铁铵 5mL,用待标定溶液滴定至微红色,记下待标定溶液所消耗的体积,计算其浓度。

$$C_{\text{KSCN}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{V_{\text{KSCN}} \times 0.1079} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

式中 1/1 为 KSCN 与 AgNO₃ 反应的计量比

0.1079 为 Ag 的毫摩尔质量(g · mmol⁻¹)

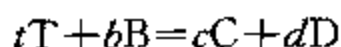
m 为准确称取 Ag 的质量(g)

11. 滴定分析法计算

滴定分析法中涉及到一系列的计算问题,如标准溶液的配制和标定,滴定剂和待测定物质之间的计量关系及分析结果的计算等。现分别讨论如下。

(1) 滴定剂与被滴物质之间的计量关系

设滴定剂 T 与被滴物质 B 有下列反应

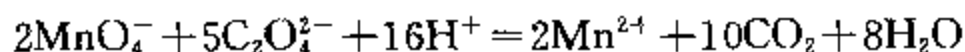


则被滴物质的物质的量 n_{B} 与滴定剂的物质的量 n_{T} 之间的关系,可以通过两种方式求得

①根据滴定反应中 T 与 B 的化学计量数^① 求出:由反应式可知,该滴定反应的化学计量数为 $\frac{t}{b}$,则被滴物质的物质的量 n_{B} 与滴定剂的物质的量 n_{T} 之间有下列关系:

$$n_{\text{B}} = \frac{b}{t} n_{\text{T}} \quad \text{或} \quad n_{\text{T}} = \frac{t}{b} n_{\text{B}}$$

例如,在酸性溶液中,用 H₂C₂O₄ 作为基准物质标定 KMnO₄ 溶液的浓度时,滴定反应为



即可得出

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

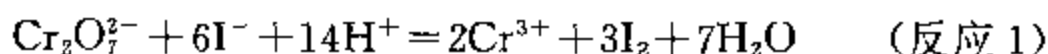
②根据等物质的量反应规则计算:由化学反应首先确定各物

① “化学计量数”过去称为“摩尔比”。

质的基本单元,然后根据“反应中,反应物消耗的物质的量与产物的物质的量相等”这一原则来进行计算。如上例中,选择 KMnO_4 的基本单元为 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的基本单元为 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。在化学计量点时有下列关系:

$$n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$$

在置换滴定法和间接滴定法中,涉及到两个以上的反应,此时应从总的反应中找出实际参加反应的物质的物质的量之间的关系。例如在酸性溶液中以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为基准物质,标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度时,其中包括了两个反应:首先是在酸性溶液中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量的 KI 反应析出 I_2



然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的 I_2



在反应(1)中, I^- 被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化为 I_2 ,但在反应(2)中, I_2 又被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原为 I^- 。因此,实际上总反应相当于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。将反应(2)的系数乘以3,再与反应(1)合并,得到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在反应中的计量数为 $\frac{1}{6}$ 即

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

若按等物质的量规则计算,确定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为基本单元,则, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的基本单元为 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

$$\text{故} \quad n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$$

由上面两式可以得出

$$6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$$

写成通式则为

$$an(\text{B}) = n\left(\frac{1}{a}\text{B}\right)$$

可以理解为:对于同一物系 B 来说,选择 $\frac{1}{a}B$ 为基本单元的物质的量,应该是以 B 为基本单元的物质的量的 a 倍。

又如:以 KMnO_4 间接法测定 Ca^{2+} , 先将 Ca^{2+} 沉淀为 $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 过滤, 洗涤后, 将纯的 $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀溶解于酸中, 再以 KMnO_4 标准溶液滴定生成的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。此处 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应的化学计量数为 1, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 KMnO_4 反应的化学计量数为 $\frac{5}{2}$, 因此可得

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4)$$

(2) 标准溶液浓度的计算

① 直接配制法 设基准物质 B 的摩尔质量为 M_B (g · mol⁻¹), 质量为 m_B (g), 则物质 B 的物质的量为

$$n_B = m_B / M_B \quad (\text{mol})$$

若将其配制成体积为 V_B (L) 的标准溶液, 它的浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{V_B M_B} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

② 标定法 设以浓度为 c_T (mol · L⁻¹) 的标准溶液滴定体积为 V_B (mL) 的物质 B 的溶液。若在化学计量点时, 用去标准溶液的体积为 V_T (mL), 则滴定剂和物质 B 的物质的量分别为

$$n_T = c_T V_T \quad (\text{mmol})$$

$$n_B = c_B V_B \quad (\text{mmol})$$

设滴定反应的化学计量系数为 $\frac{b}{t}$, 由 $n_B = \frac{b}{t} n_T$ 或 $n_T = \frac{t}{b} n_B$ 式得:

$$n_B = \frac{b}{t} n_T \quad (\text{mmol})$$

将 $n_T = c_T V_T$ 及 $n_B = c_B V_B$ 式代入上式得出

① 使用国家标准中规定的名称“摩尔质量”后, “克分子量”, “克原子量”, “克当量”, “克式量”等名称均已废除。由于这一改革, 下文许多基本计算已改变, 参看高教出版社, 分析化学第三版, 武汉大学主编(1995)

$$c_B V_B = \frac{b}{t} c_T V_T \quad (\text{mmol})$$

若已知 c_T, V_T 及 V_B 则可求出 c_B

$$c_B = \frac{b}{t} c_T \frac{V_T}{V_B} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

若已知物质 B 的摩尔质量为 M_B , 则可由 $n_B = c_B V_B$ 和 $n_B V_B = \frac{b}{t} C_T V_T$ 两式合并, 求出物质 B 的质量 m_B

$$m_B = n_B M_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B$$

若以基准物质标定标准溶液, 设所称基准物质的质量为 m_t , 其摩尔质量为 M_T , 则计算公式为

$$c_B V_B = \frac{b}{t} \frac{m_T}{M_T}$$

(3) 待测组分含量的计算

设试样的质量为 m_s (g), 测得其中待测组分 B 的质量为 m_B (g), 则待测组分在试样中的质量分数 ω_B 为

$$\omega_B = m_B / m_s$$

将 $m_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B$ 式代入上式, 得到

$$\omega_B = \frac{\frac{b}{t} C_T V_T M_B}{m_s \times 1000}$$

式中分母乘以 1000 是由于在滴定分析中, 滴定体积 V_T 一般以 mL 为单位, 而浓度 c_T 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此必须将 V_T 的单位由 mL 换算为 L。

前面已经介绍, 若用百分含量表示, 则将质量分数乘以 100% 即可。

(4) 滴定分析计算示例

【例 6】准确称取基准物质 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.471g, 溶解后定量转移至 250mL 容量瓶中。问此 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度为多少?

解:按标准溶液浓度计算式计算

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1.471/294.2}{0.2500} = 0.02000 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

【例 7】欲配制 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 标准溶液 500mL, 问应称取基准 Na_2CO_3 多少克?

解: $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$\begin{aligned} \therefore m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \\ &= 0.1000 \times 0.5000 \times 106.0 \\ &= 5.300 \text{ g} \end{aligned}$$

【例 8】有 $0.1035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液 500mL, 欲使其浓度恰好为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问需加水多少毫升?

解: 设应加水的体积为 $V(\text{ml})$, 根据溶液稀释前后, 其溶质的物质的量相等的原则:

$$\begin{aligned} 0.1035 \times 500 &= (500 + V) \times 0.1000 \\ V &= \frac{(0.1035 - 0.1000) \times 500}{0.1000} = 17.5 \text{ mL} \end{aligned}$$

【例 9】为标定 HCl 溶液, 称取硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.4710g, 用 HCl 溶液滴定至化学计量点, 消耗 25.20mL。求 HCl 溶液的浓度。

解: 反应式为



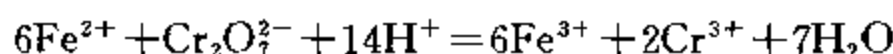
故

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= 2n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \\ c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} &= \frac{2m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} \times 1000 \\ c_{\text{HCl}} &= \frac{2 \times 0.4710}{381.36 \times 25.20} \times 1000 = 0.0980 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

【例 10】称取铁矿石样品 0.5000g, 将其溶解, 使全部铁还原成

亚铁离子,用 $0.01500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至化学计量点时,用去 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 33.45mL 。求试样中 Fe 和 Fe_2O_3 的质量分数各为多少?

解: Fe^{2+} 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应为



若以化学计量数关系求,则为

$$\begin{aligned}\omega_{\text{Fe}} &= \frac{6c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{Fe}}}{m_s \times 1000} \\ &= \frac{6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 55.85}{0.5000 \times 1000} \\ &= 0.3363\end{aligned}$$

按等物质的量反应规则计算,则应首先确定基本单元,由反应式可将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的基本单元定为 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Fe^{2+} 的基本单元就是 Fe^{2+} 。由式 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 6c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, 故 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.01500 \times 6 = 0.0900\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned}\text{则 } \omega(\text{Fe}) &= \frac{n(\text{Fe}^{2+})M(\text{Fe})}{m_s} \\ &= \frac{n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)M(\text{Fe})}{m_s} \\ &= \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe})}{m_s \times 1000} \\ &= \frac{0.0900 \times 33.45 \times 55.85}{0.5000 \times 1000} \\ &= 0.3363\end{aligned}$$

可见两种计算方法结果是一致的。

若以 Fe_2O_3 形式计算质量分数,由于每个 Fe_2O_3 分子中有两个 Fe 原子,对同一样品存在如下关系式:

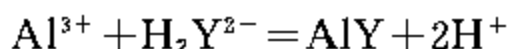
$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2}n(\text{Fe})$$

则

$$\begin{aligned}
 \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} \\
 &= \frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} \\
 &= \frac{\frac{1}{2}n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} \\
 &= \frac{\frac{1}{2}n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_s} \\
 &= \frac{\frac{1}{2}0.0900 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 159.7}{0.5000} \\
 &= 0.4808
 \end{aligned}$$

【例 11】称取含铝试样 0.2000g, 溶解后加入 0.02082mol · L⁻¹EDTA 标准溶液 30.00mL, 控制条件使 Al³⁺ 与 EDTA 络合完全。然后以 0.02012mol · L⁻¹Zn²⁺ 标准溶液返滴定, 消耗 Zn²⁺ 溶液 7.20mL, 计算试样中 Al₂O₃ 的质量分数。

解: EDTA(H₂Y²⁻) 滴定 Al³⁺ 的反应式为



故

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2}n_{\text{Al}} = \frac{1}{2}n_{\text{EDTA}}$$

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102.0$$

$$\begin{aligned}
 \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) &= \frac{\frac{1}{2}(0.02082 \times 30.00 - 0.02012 \times 7.20) \times 102.0}{0.2000 \times 1000} \\
 &= 0.1223
 \end{aligned}$$

【例 12】计算 0.02000mol · L⁻¹K₂Cr₂O₇ 溶液对 Fe 和 Fe₂O₃ 及 Fe₃O₄ 的滴定度。

解: 从例 10 可知, K₂Cr₂O₇ 与 Fe²⁺ 反应的化学计量数为 $\frac{1}{6}$, 因此每毫升 K₂Cr₂O₇ 标准溶液中 K₂Cr₂O₇ 的物质的量相当于 Fe 的

物质的量乘以 $\frac{1}{6}$ 。

即

$$\begin{aligned}c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} &= \frac{T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \times \frac{1}{6} \times 1000 \\T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} &= \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times M_{\text{Fe}} \times 6}{1000} = \frac{0.02000 \times 55.85 \times 6}{1000} \\&= 0.006702 \text{ (g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned}T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_2\text{O}_3} &= \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 3}{1000} \\&= \frac{0.02000 \times 159.7 \times 3}{1000} \\&= 0.00958 \text{ (g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{)} \\T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_3\text{O}_4} &= \frac{0.02000 \times 231.5 \times 2}{1000} \\&= 0.00926 \text{ (g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

3.4 酸碱滴定法

酸碱滴定法是以质子传递反应为基础的滴定分析法,它是一种重要的滴定分析法。

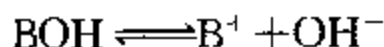
1. 酸和碱的概念

十九世纪末,瑞典的阿仑尼乌斯(Arrhenius)根据电解质的电离理论提出:

在水溶液中电离出氢离子(H^+)的物质为酸,如

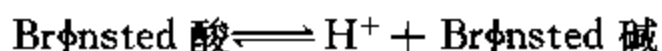
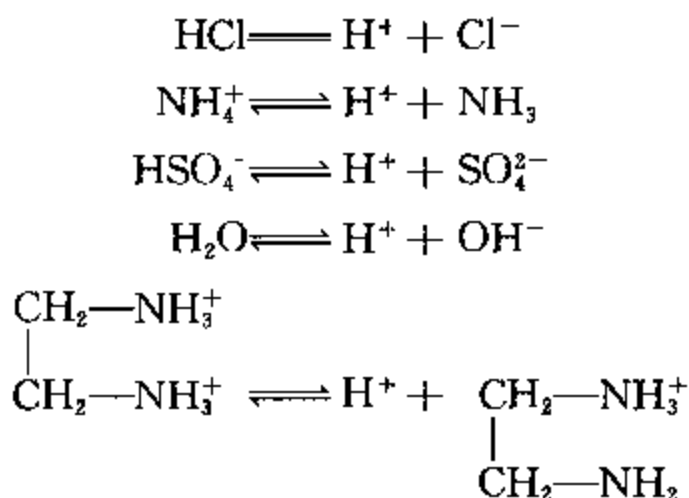


在水溶液中电离出氢氧根离子(OH^-)的物质为碱,如



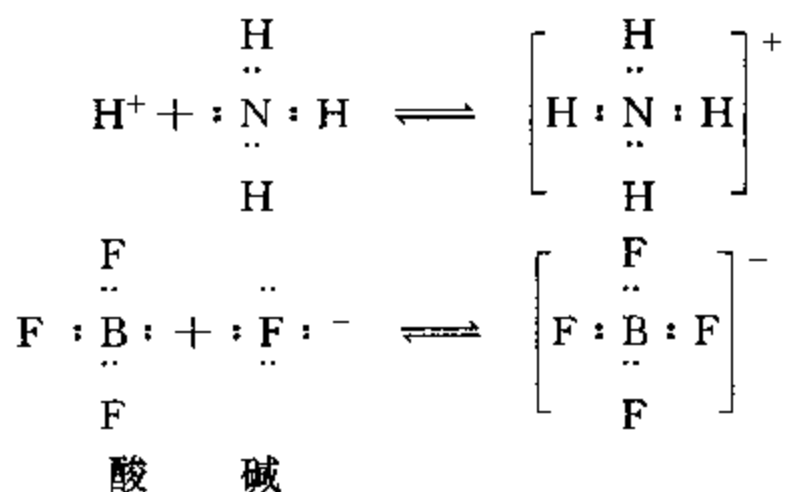
1923年丹麦的布朗斯泰德(Brønsted)和英国的罗里(Lowry)

各自独立地从理论上提出了酸碱的新概念:能够释放出质子(H^+)的物质为酸,能够接受质子(H^+)的物质为碱,即酸是质子给予体,碱是质子接受体。例如,



它既保留了阿仑尼乌斯酸碱概念的完整性,在概念上也更为广义。阳离子、中性分子、阴离子都可以是酸或碱, OH^- 不再是碱的唯一标志了。尽管它有广义性,但仍有局限性。同年美国的路易斯(Lewis)在化学键电子理论的基础上提出了一个更为广义的酸碱概念:能接受电子对的物质为酸;能提供电子对的物质为碱,即酸是电子对的接受体,碱是电子对的给予体。

例如



显而易见,与路易斯酸碱概念相比,布朗斯泰德酸碱概念的局限性在于,它将上述不交换质子而又具有酸碱性的物质排斥在外

了,尽管如此,用它来处理水溶液中的酸碱平衡方便,可使用质子传递常数,因此,它得到了广泛地应用。

【例 1】选择下列溶液中属于哪一种酸、碱:

- (A)阿仑尼乌斯碱 (B)布朗斯泰德酸
(C)路易斯酸 (D)布朗斯泰德碱

(1) NH_4OH ; (2) F^- ; (3) NH_4^+ ; (4) BF_3 ; (5) Ag^+ 。

解:

(1) $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ NH_4OH 是阿仑尼乌斯碱,选(A)。

(2) $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$ F^- 是布朗斯泰德碱,选(D)。

(3) $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ NH_4^+ 是布朗斯泰德酸,选(B)。

(4) $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{BF}_4^-$ BF_3 是路易斯酸,选(C)。

(5) $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ Ag^+ 是路易斯酸,选(C)。

2. 酸碱强度

判断酸、碱的强度,一方面要看酸(或碱)本身释放(或接受)质子的能力,同时还要看溶剂接受(或释放)质子的能力。同一种物质在不同的介质中其酸碱性不同。如 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 在水溶液中呈现拉平效应,而在冰醋酸介质中呈现分辨效应,其强度顺序为 $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ 。

在水溶液中,酸或碱的强度由平衡常数 K_a 或 K_b 表示,平衡常数越大,酸(或碱)的强度也越大。

【例 2】下列哪种阴离子在水溶液中的碱度最强?

(A) CH_3COO^- ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.8 \times 10^{-5}$);

(B) NO_3^- ;

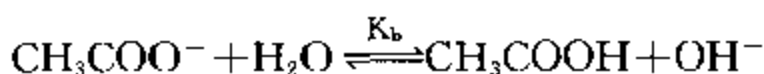
(C) PO_4^{3-} ($K_{\text{HPO}_4^{2-}} = 4.4 \times 10^{-13}$;

$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6.3 \times 10^{-8}$; $K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7.6 \times 10^{-3}$);

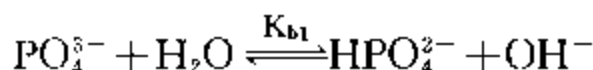
(D) S^{2-} ($K_{\text{HS}^-} = 7.1 \times 10^{-15}$; $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1.3 \times 10^{-7}$)。

解:在水溶液中,上述阴离子可接受质子,是碱,可由 K_b 判断

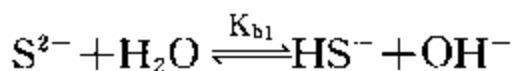
强弱。



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{10^{-14}}{4.4 \times 10^{-13}} = 0.02$$



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{7.1 \times 10^{-15}} = 1.4$$

S^{2-} 的 K_b 最大, 碱度最强, 所以选(D)。

3. 溶液酸度的计算

溶液酸度的计算即指氢离子浓度的计算。不同类型的物质, 其酸度计算公式不同, 但步骤相同, 首先找出参考水准, 然后列出质子平衡式进行计算。

【例 3】选择下列溶液中 pH 值的计算公式:

(A) $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C)$;

(B) $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$;

(C) $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}C + \text{p}K_b)$;

(D) $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$;

(E) $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg C)$ 。

(1) $C_{\text{HAc}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液;

(2) $C_{\text{HAc}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 与 $C_{\text{NaAc}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 等体积混合;

(3) $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液;

(4)用 NaOH 滴定 H_3PO_4 至第一化学计量点时的溶液;

(5)用 HCl 滴定 Na_2CO_3 至第二化学计量点时的溶液;

(6) $C_{\text{NaAc}}=0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液。

解: (1) $C_{\text{HAc}}=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc

因为 $C/K_a=\frac{1}{1.8\times 10^{-5}}>500$

所以 $[\text{H}^+]=\sqrt{K_a C}$, $\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{p}K_a+\text{p}C)$

因此选(A)。

(2)此溶液为缓冲溶液。

$\text{pH}=\text{p}K_a+1\text{g}\frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$, 所以选(B)。

(3) $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl

$\text{NH}_4^+ \xrightleftharpoons{K'_a} \text{H}^+ + \text{NH}_3$ $K'_a=5.6\times 10^{-10}$

因为 $C/K'_a=\frac{0.1}{5.6\times 10^{-10}}>500$

所以 $[\text{H}^+]=\sqrt{K'_a C}=\sqrt{\frac{K_w}{K_b} C}$,

$\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{p}K_w+\text{p}C+1\text{g}K_b)$

因此选(C)。

(4)反应式 $\text{NaOH}+\text{H}_3\text{PO}_4=\text{NaH}_2\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$

产物是 NaH_2PO_4 两性物质, 酸度计算公式为

$\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{p}K_1+\text{p}K_2)$

所以选(D)。

(5)反应式 $2\text{HCl}+\text{Na}_2\text{CO}_3=2\text{NaCl}+\text{H}_2\text{CO}_3$

产物是 H_2CO_3 二元酸。因为 $K_1\gg K_2$, 所以 H_2CO_3 视为一元酸。

$[\text{H}^+]=\sqrt{K_1 C}$, $\text{pH}=\frac{1}{2}(\text{p}K_1+\text{p}C)$, 所以选(A)。

(6) Ac^- 是一元弱酸, 存在 $\text{Ac}^-+\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K'_b} \text{HAc}+\text{OH}^-$

$$\text{因为 } C/K_b' = \frac{0.2}{5.6 \times 10^{-10}} > 500$$

$$\text{所以 } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b' C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C},$$

$$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C}$$

$$\text{故 } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w^2 K_a}{K_w C}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}}$$

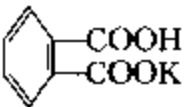
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg C)$$

因此选(E)。

4. 缓冲溶液

缓冲溶液是一种对溶液的酸度起稳定作用的溶液。常见的缓冲溶液如下表所示：

表 3.3 常见的缓冲溶液

缓 冲 剂		p <i>K_a</i>	有效缓冲范围
A 液	B 液		
HCl	H ₂ O		0~2
	HCl	2.95	2~4
HAc	NaAc	4.74	3.74~5.74
(CH ₂) ₆ N ₄	HCl	5.15	4.15~6.15
NH ₄ Ac	H ₂ O		7
NH ₃	NH ₄ Cl	9.26	8.26~10.26
Na ₂ HPO ₄	NaOH	12.36	11.36~13.36
NaOH	H ₂ O	/	12~14

化学分析中选择缓冲溶液时,要求对测定不产生干扰,使所需配制的 pH 值落在缓冲溶液的缓冲范围内,缓冲剂的 p*K_a* (或 p*K_a'*) 尽量与 pH 值一致。缓冲溶液缓冲能力的大小用缓冲容量表

示,而缓冲容量的大小不仅与缓冲剂的浓度有关,还与缓冲组分的比值有关,缓冲剂浓度大、缓冲组分的比值是1:1时,其缓冲容量最大。

【例4】配制 $\text{pH}=5$ 左右的缓冲溶液,应选用下列哪一种体系?

- (A) $\text{HAc}-\text{NaAc}$, $\text{pK}_a=4.74$;
- (B) $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{pK}_2=7.20$;
- (C) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{HCl}$, $\text{pK}_1=9.24$;
- (D) $\text{CH}_2\text{ClCOOH}-\text{NaOH}$, $\text{pK}_a=2.85$;
- (E) 都不合适。

解: $\text{HAc}-\text{NaAc}$, $\text{pK}_a=4.74$, 接近于 $\text{pH}=5$, 而其它差得太远, 所以选(A)。

5. 酸碱滴定

关于酸碱滴定,应判断准确滴定被测物质的条件是什么:滴定过程中酸度如何变化;滴定终点怎样确定。酸被滴定的条件是 $K_a C \geq 10^{-8}$; 碱被滴定的条件是 $K_b C \geq 10^{-8}$ 。

【例5】在下列物质中,哪些不能用标准碱直接滴定?

- (A) NaAc (HAc 的 $K_a=1.8 \times 10^{-5}$);
- (B) NH_4Cl (NH_3 的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$);
- (C) Na_2S (H_2S 的 $K_1=1.3 \times 10^{-7}$; $K_2=7.1 \times 10^{-15}$);
- (D) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_1=5.9 \times 10^{-2}$; $K_2=6.4 \times 10^{-5}$)。

解: (A)、(C)中的 Ac^- 、 S^{2-} 本身是碱,不可能被标准碱滴定;而(B)中的 NH_4^+ 是弱酸 $K_a' = \frac{K_w}{K_b} = 5.6 \times 10^{-10}$, 因为 NH_4Cl 的浓度不可能配成 $100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_a' C < 10^{-8}$, 因此 NH_4^+ 不能被标准碱直接滴定。(D)中的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 因为 $K_1 \gg K_2 \gg 10^{-8}$, 浓度一般为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_a C > 10^{-8}$, 因此 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可以滴定。根据题意, 应选(A)、(B)、(C)。

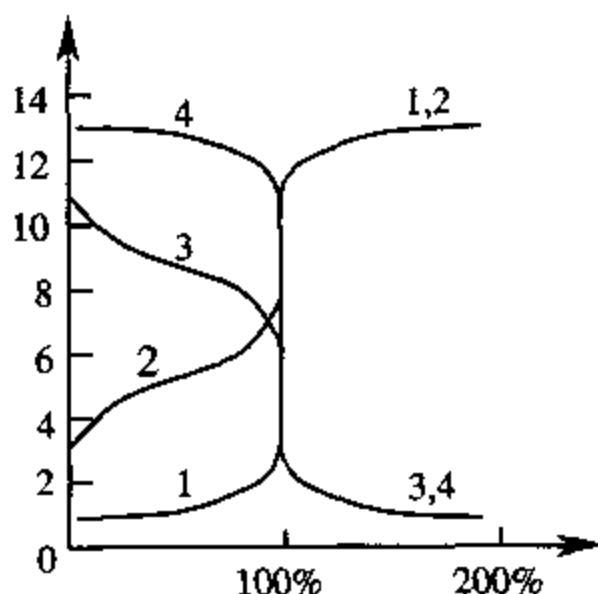
在酸碱滴定过程中,溶液的酸度由产物决定,根据产物的性

质,采用相应的公式计算,绘出滴定曲线。

【例 6】在下列滴定中,哪一条是强碱滴定弱酸的滴定曲线?

(A)曲线 1; (B)曲线 2; (C)曲线 3; (D)曲线 4;

解:因为是用强碱来滴定,随着滴定剂 NaOH 的不断加入,溶液 pH 逐渐升高,可能是图中的曲线 1,2; 又因为滴定的是弱酸,由于弱酸 K_a 小,离解出的 H^+ 少,所以开始时溶液的 pH 高,滴定后构成缓冲溶液, pH 变化不大,所以曲线 2 是强碱滴定弱酸的滴定曲线。因此选(B)。



滴定剂加入量

滴定的终点是由酸碱指示剂颜色的变化来确定的,为保证滴定的准确度,指示剂应选择滴定突跃范围内变色,变色时的 pH 值离化学计量点 pH 值越近,准确度越高。

【例 7】为下列滴定选择指示剂:

(A)酚酞; (B)甲基橙; (C)甲基红; (D)百里酚酞。

(1) Na_2CO_3 标定 HCl;

(2) NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 至第二化学计量点;

(3) 草酸标定 NaOH;

(4) NaOH 滴定 HAc。

解:(1) Na_2CO_3 基准物标定 HCl,产物是 H_2CO_3 , $pH=3.9$,而甲基橙的变色范围是 $3.1\sim 4.4$,所以选甲基橙作指示剂。即选(B)。

(2) NaOH 滴定 H_3PO_4 至第二化学计量点,产物是 Na_2HPO_4 , $pH=9.8$,百里酚酞变色范围是 $9.4\sim 10.6$,所以选百里酚酞作指示剂。即选(D)。

(3)草酸标定 NaOH,产物是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{pH}=8.4$,而酚酞变色范围是 $8\sim 10$,所以选酚酞作指示剂,即选(A)。

(4)NaOH 滴定 HAc,产物是 NaAc, $\text{pH}=8.72$,所以选择酚酞作指示剂。即选(A)。

【例 8】下列哪些说法是错误的?

- (1) 量浓度相等的酸与碱反应后,其溶液呈中性;
- (2) 纯水加热至 100°C 时,呈弱酸性;
- (3) 氯化氢气体在干燥条件下,不能使蓝色石蕊试纸变红;
- (4) NaHCO_3 中含有氢,故水溶液呈酸性。

解:(1)酸碱反应后,溶液的酸碱性由反应产物决定,若产物是酸则呈酸性;若产物是碱则呈碱性;若产物是中性物质则呈中性。如量浓度相等的 NaOH 与 HAc 反应后,产物是 NaAc,则溶液呈碱性;量浓度相等的 HCl 与 NH_3 反应后,产物是 NH_4Cl ,溶液呈酸性;量浓度相等的 HCl 与 NaOH 反应后,产物是 H_2O ,溶液呈中性,所以(1)的说法是错误的。

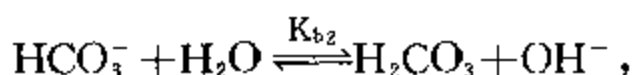
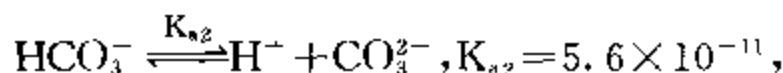
(2) 纯水加热至 100°C 时,因为 $K_w=5.8\times 10^{-13}$,所以

$$[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=\sqrt{K_w}=\sqrt{5.8\times 10^{-13}}=7.6\times 10^{-7}$$

乍一看似乎显弱酸性,实际不然,通常我们说 $\text{pH}=7$ 显中性,采用的 K_w 是 25°C 时的数据,这里虽然 $\text{pH}=6.1$,是由 100°C 时的 K_w 数据所决定的,而实质上此时 $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]$,纯水仍呈中性,所以(2)的说法是错误的。

(3) 氯化氢在干燥条件下,即没有水溶剂,因此它不显酸性,所以不能使蓝色石蕊试纸变红。

(4) NaHCO_3 是两性物质,



$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.2\times 10^{-7}} = 2.4\times 10^{-8},$$

因为 $K_{b2} > K_{a2}$, 所以 NaHCO_3 水溶液显碱性。

综上所述, (1)、(2)、(4)说法均属错误说法。

3.5 络合滴定法

利用形成络合物的反应来进行滴定分析的方法, 称为络合滴定法。在分析化学中, 经常用到的显色剂、萃取剂、掩蔽剂等都是络合剂, 络合滴定在实际工作中应用非常广泛。

1. 软硬酸碱概念与络合物的稳定性

路易斯软硬酸碱的概念, 为我们判断络合物的稳定性提供了依据, 例如, Al^{3+} 与酒石酸形成稳定的螯合物, 就是因为 Al^{3+} 是硬酸, 而酒石酸 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 分子中含有氧原子, 氧是硬碱, 根据软硬酸碱相似相亲的反应规律“硬亲硬”, 即硬酸与硬碱形成的络合物最稳定。所以 Al^{3+} 与酒石酸形成稳定的螯合物。

络合物越稳定, 其稳定常数就越大, 不稳定常数就越小。根据络合物稳定常数的大小, 选择合适的滴定剂、掩蔽剂及解蔽剂等, 也是提高络合滴定选择性途径之一。

【例 1】在用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子时, 下列何种掩蔽剂可以掩蔽 Fe^{3+} 离子?

- (A) 三乙醇胺 (B) 抗坏血酸
(C) NH_3 (D) 乙二胺

解: (A) 因为 EDTA 滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是在碱性溶液中进行, Fe^{3+} 与三乙醇胺形成的螯合物非常稳定, $\lg K = 41.2$, 所以选三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 非常有效。

(B) 抗坏血酸可以使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 而 Fe^{2+} 与 EDTA 的 $\lg K$ 值比 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 EDTA 的 $\lg K$ 值还大, 而且 Fe^{2+} 还产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 干扰 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的滴定, 所以不能选用抗坏血酸来掩蔽 Fe^{3+} 。

(C)与(D)中的 NH_3 和乙二胺都不与 Fe^{3+} 作用,所以根本不能用来掩蔽 Fe^{3+} 。

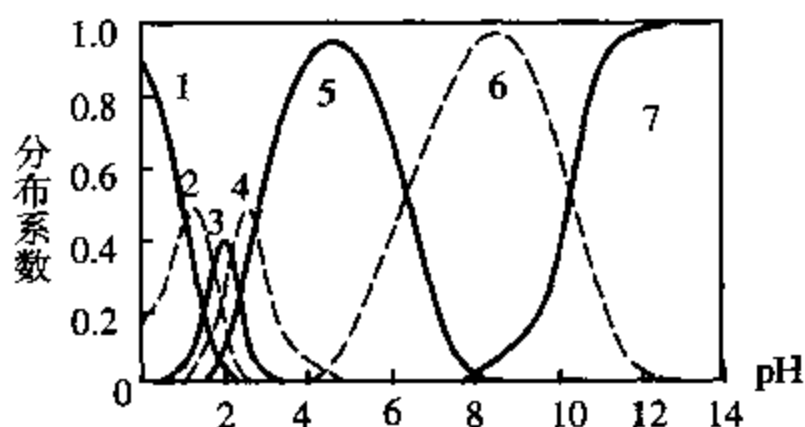
综上所述,只有(A)中的三乙醇胺可用来掩蔽 Fe^{3+} 。

2. EDTA 二钠盐

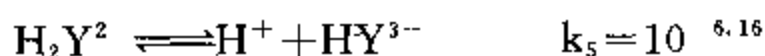
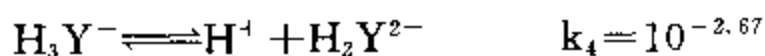
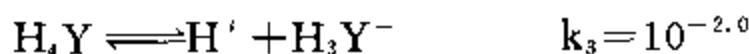
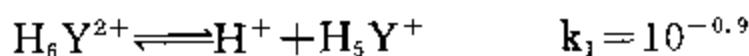
乙二胺四乙酸二钠盐,因具有快速、简便、准确、应用范围广等特点,所以在周期表里有近 60 个元素可以用 EDTA 直接滴定或返滴定,近 30 个元素可作间接滴定。在化学分析中,它除了作滴定剂外,在各种分离、测定方法中还用作掩蔽剂。

EDTA 是六元酸,它有 7 种存在形式,它们的分布系数与溶液的 pH 有关。

【例 2】如图 EDTA 各组份在不同 pH 时的分布图分别以 A、B、C、D、E、F、G 7 条曲线代表,问哪条曲线代表 H_2Y^{2-} 组份。



解:因为 EDTA 为六元酸,存在 6 种离解平衡



7 种存在形式是 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} 。

H_2Y^{2-} 组份位于 $\text{p}K_4$ 和 $\text{p}K_5$ 之间,即 2.67~6.16 之间,由图中查出是曲线 5,所以选上述(E)曲线 5 代表 H_2Y^{2-} 组份。

3. 混合离子的选择滴定

若溶液中有 M,N 两种金属离子共存,在络合滴定 M 时,N 有可能产生干扰,这就需要判断是否干扰,并寻求消除干扰的方法,以便提高络合滴定的选择性。

产生干扰与 M,N 两种离子的 K' 值和浓度有关。若被测离子的浓度 C_M 越大,干扰离子的浓度 C_N 越小;或者被测离子络合物的 K_{MY}' 越大,干扰离子络合物 K_{NY}' 越小,则滴定 M 时 N 的干扰就越小。若终点误差 $\leq 3\%$, $\Delta\text{p}M = \pm 0.2$,通常需使 $\Delta\lg K'C \geq 5$,才能使 N 基本不干扰 M 的滴定,如果有干扰,则应考虑用控制酸度或加入掩蔽剂等方法来消除干扰。

(1) 控制酸度消除干扰

若酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 远大于共存离子效应系数 $\alpha_{Y(N)}$ 时,则如同滴定单一金属离子一样。若 $\alpha_{Y(H)} < \alpha_{Y(N)}$,则用 $\alpha_{Y(H)} = \alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N]$ 来确定滴定的最高允许酸度,由金属离子的水解酸度确定滴定的最低允许酸度,通过选择合适的指示剂,寻求最佳酸度。

(2) 加入掩蔽剂消除干扰

若 $\lg K_{MY} \approx \lg K_{NY}$ 时,可通过加入掩蔽剂,使之与干扰离子形成稳定络合物,从而减小 $\lg K_{NY}$ 数值,降低干扰离子浓度,使 $\Delta\lg K'C$ 增加,达到选择滴定的目的。常用的掩蔽方法有络合掩蔽法、氧化还原掩蔽法及沉淀掩蔽法等。

① 络合掩蔽 利用络合反应掩蔽干扰离子。

【例 3】测水的硬度时,采用 EDTA 滴定水中的 Ca^{2+} ,由于水中有少量 Al^{3+} 干扰滴定,需加入下面哪个掩蔽剂?

(A) 氟化物 (B) 三乙醇胺 (C) 氰化物 (D) 硫氰化钾。

解: (A) 因氟离子会与 Ca^{2+} 生成 CaF_2 沉淀,引起较大滴定误差,所以不可使用。

(B)三乙醇胺与 Al^{3+} 形成稳定的络合物,所以可以消除 Al^{3+} 的干扰。

(C)、(D)中的氰化物, KSCN 都不与 Al^{3+} 作用,因此不能消除 Al^{3+} 的干扰。

综上所述,只有三乙醇胺可掩蔽 Al^{3+} ,所以选(B)。

②氧化还原掩蔽 利用氧化还原反应,使干扰离子改变价态,从而增大 $\Delta\lg K'$,消除干扰。

【例 4】在 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 混合溶液中,用 EDTA 法测定 Bi^{3+} ,消除 Fe^{3+} 的干扰,宜选用下列哪种掩蔽方法?

- (A)控制酸度法 (B)络合掩蔽法
(C)氧化还原掩蔽法 (D)离子交换法

解:由于 Fe^{3+} 有变价,加入还原剂抗坏血酸可使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,而 Fe^{2+} 与 Bi^{3+} 的 $\Delta\lg KC = \lg K_{\text{BiY}} - \lg K_{\text{Fe(II)Y}} = 27.9 - 13.62 \gg 5$, Fe^{2+} 便不干扰 Bi^{3+} 的测定了。因此可消除 Fe^{3+} 的干扰。根据氧化还原反应,选上述(C)。

③沉淀掩蔽 利用沉淀反应掩蔽干扰离子。

【例 5】某溶液中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子,用 EDTA 法测定 Ca^{2+} 时,选用下面哪种方法消除 Mg^{2+} 的干扰?

- (A)氧化还原掩蔽法 (B)络合掩蔽法
(C)沉淀掩蔽法 (D)萃取掩蔽法。

解:用 EDTA 法测定 Ca^{2+} 时,通常加入 NaOH 使 Mg^{2+} 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,从而掩蔽 Mg^{2+} ,同时控制酸度($\text{pH} = 12$)滴定 Ca^{2+} ,这是利用了沉淀反应,所以选上述(C)。

除了上述介绍的几种掩蔽方法外,还可采用不同滴定剂、改变滴定方式、解蔽等措施,提高络合滴定的选择性。

4. 常见离子的滴定条件

在络合滴定中,通常需要加入缓冲溶液来控制溶液的 pH ,这是由于在滴定过程中,随着络合物的生成,会有 H^+ 不断释放,而

使溶液的酸度随之增大。酸度增大的结果,一方面使络合物的条件稳定常数降低;另一方面也将破坏指示剂变色的最佳酸度范围,从而引起较大的误差,因此酸度是络合滴定的主要条件之一,不同的金属离子滴定时,需要的酸度条件往往不同,选用的指示剂也有差异,对于一些常见金属离子的滴定条件列于表 3.4 中。

表 3.4 常见离子的滴定条件

被测离子	酸度(pH)	缓冲组分	指示剂
Bi^{3+}	1	$\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$	二甲酚橙
Fe^{3+}	1	$\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$	磺基水杨酸
Pb^{2+}	5~6	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$	二甲酚橙
Zn^{2+}	5~6	同上	同上
$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 含量	10	$\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$	铬黑 T
Ca^{2+}	12~13	$\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$	钙指示剂
Al^{3+} (返滴)	5~6	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{HCl}$	二甲酚橙

【例 6】EDTA 络合滴定测定 Al^{3+} , 常用下面哪种滴定方式?

- (A) 直接滴定法 (B) 返滴定法
(C) 间接滴定法 (D) 置换滴定法

解: 由于 Al^{3+} 与 EDTA 络合反应速度很慢; Al^{3+} 对二甲酚橙指示剂有封闭作用; 当酸度不高时, Al^{3+} 极易水解生成一系列多核羟基络合物。所以 Al^{3+} 不能用 EDTA 直接滴定, 而是采用返滴定法测定。故选择(B)。操作步骤如下:

先加入已知过量的 EDTA 标准溶液, 当 $\text{pH} \approx 3.5$ 时, 加热煮沸, (一方面防止 Al^{3+} 水解, 同时使 Al^{3+} 与 EDTA 络合完全)。再加入六次甲基四胺, 调节 pH 为 5~6, 加入二甲酚橙(此时二甲酚橙 XO 不与 Al^{3+} 相遇), 然后用 Zn^{2+} 标准溶液返滴过量的 EDTA, 由 EDTA 标准溶液和 Zn^{2+} 标准溶液的浓度和用量, 可以算出 Al^{3+} 的量。

3.6 氧化还原滴定法

以氧化还原反应为基础的滴定分析法,称为氧化还原滴定法。在氧化还原反应过程中,由于有电子得失,反应较复杂,往往需要分几步进行,因此,在滴定中要考虑滴定速度与反应速度相适应。

本节着重讨论判断反应进行的方向与顺序,条件电位的意义及氧化还原滴定法的应用。

1. 氧化还原反应进行的方向与顺序

在氧化还原反应中,得电子的物质叫氧化剂;失电子的物质叫还原剂。不同的氧化剂或还原剂,它们的氧化能力或还原能力是不同的,氧化能力或还原能力的大小,可用标准电极电位来衡量,电位越高,说明氧化态的氧化能力越强;电位越低,说明还原态的还原能力越强。

【例 1】查表得知有关电对的标准电极电位如下:

(A) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, 1.51V (B) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, 1.33V

(C) Cu^{2+}/Cu , 0.34V (D) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 0.77V

试指出下列哪种说法是正确的?

(1) 氧化能力的大小顺序为



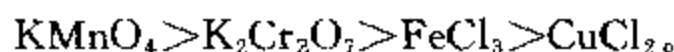
(2) 还原能力的大小顺序为



(3) 氧化能力的大小顺序为



(4) 还原能力的大小顺序为

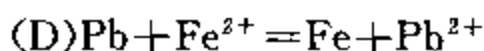
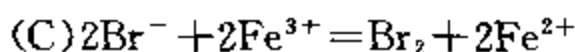
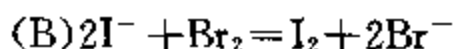
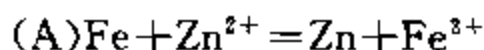


解:由题目中给出的电位数据,按标准电位由高到低顺序排列电对: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Cu^{2+}/Cu , 因此各电

对的氧化态氧化能力的顺序为 $\text{MnO}_4^- > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$ 。所以选上述(3), 氧化能力大小顺序为 $\text{KMnO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}_2$ 。

作为一种氧化剂, 可以氧化电位比它低的还原剂, 作为一种还原剂, 可以还原电位比它高的氧化剂, 这就是氧化还原反应进行的方向。

【例 2】根据以下标准电极电位数据, 判断哪个反应能从左向右进行? 已知 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.76\text{V}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.44\text{V}$; $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.54\text{V}$; $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus = 1.07\text{V}$; $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77\text{V}$; $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = -0.13\text{V}$ 。



解: (B) 中, 已知 $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus = 1.07\text{V}$; $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.54\text{V}$; $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$, 所以 Br_2 可以氧化 I^- , 发生反应 $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$, 因此 (B) 中反应可以从左向右进行。而 (A)、(C)、(D) 中的氧化态电位小于还原态电位, 因此反应不可能从左向右进行。综上所述, 反应能从左向右进行的只有 (B)。

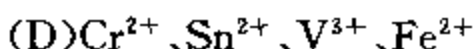
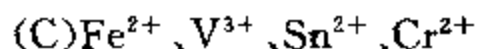
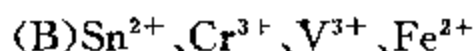
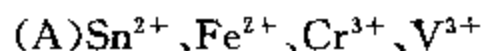
当溶液中同时存在多种还原剂时, 加入一种氧化剂, 首先被氧化的是还原能力最强的还原剂, 其余依次类推。

【例 3】溶液中有 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 V^{3+} 四种离子, 当用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定该溶液时, 滴定反应的顺序应是哪一个: 已知电位数据:

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus = 1.33 \text{ 伏}; \varphi_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}}^\ominus = 0.337 \text{ 伏};$$

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\ominus = 0.154 \text{ 伏}; \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^\ominus = -0.41 \text{ 伏};$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77 \text{ 伏}。$$



解:根据题意,用氧化剂 $K_2Cr_2O_7$ 进行滴定,首先应当滴定的是强还原剂,由题中给出的 φ° 数值看,电位最小的是 $\varphi_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}^\circ$,其还原态是 Cr^{2+} ,因此 Cr^{2+} 首先被滴定,其它滴定顺序按电位由小到大的顺序排列为 Sn^{2+} 、 V^{3+} 、 Fe^{2+} ,所以应选上述(D)中的排列顺序,即 Cr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 V^{3+} 、 Fe^{2+} 。

2. 条件电位

在实际工作中,由于离子强度和酸效应、络合效应及产生沉淀等副反应的影响,将会引起电位数值的变化,用能斯特方程计算电对电位时,采用标准电位,而忽略上述因素的影响,则计算结果将会产生较大误差。若使用由实验测得的条件电位,不仅使计算大大简化,而且计算结果与实际比较相符。

【例 4】当考虑离子强度、副反应时,下面哪一个是计算 HCl 溶液中 $Fe(III)/Fe(II)$ 电对的条件电位公式(γ 是活度系数、 α 是副反应系数)?

$$(A) \varphi' = \varphi^\circ + 0.0591 \lg \frac{\gamma_{Fe^{2+}} \alpha_{Fe(III)}}{\gamma_{Fe^{3+}} \alpha_{Fe(II)}};$$

$$(B) \varphi' = \varphi^\circ + 0.0591 \lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}} \alpha_{Fe(III)}}{\gamma_{Fe^{2+}} \alpha_{Fe(II)}};$$

$$(C) \varphi' = \varphi^\circ + 0.0591 \lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}} \alpha_{Fe(III)}}{\gamma_{Fe^{2+}} \alpha_{Fe(II)}};$$

$$(D) \varphi' = \varphi^\circ + 0.0591 \lg \frac{\gamma_{Fe^{2+}} \alpha_{Fe(III)}}{\gamma_{Fe^{3+}} \alpha_{Fe(II)}};$$

解:对于电对 Fe^{3+}/Fe^{2+} ,有半反应 $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$,计算 HCl 溶液中 $Fe(III)/Fe(II)$ 体系电位时,由能斯特方程得到:

$$\varphi' = \varphi^\circ + 0.0591 \lg \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}} = \varphi^\circ + 0.0591 \lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}]}{\gamma_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}]}, \text{但是,在 HCl}$$

溶液中,除了 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 以外,由于副反应,还存在 $FeOH^{2+}$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3^-$ ……。此时, $[Fe^{3+}] = \frac{C_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe(III)}}$, $[Fe^{2+}] = \frac{C_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Fe(II)}}$, 式中

$\alpha_{Fe(III)}$ 、 $\alpha_{Fe(II)}$ 分别是 HCl 溶液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的副反应系数。将上二

式代入能斯特方程式中,得到 $\varphi = \varphi^{\circ} + 0.059 \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \alpha_{\text{Fe}(\text{I})} C_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \alpha_{\text{Fe}(\text{II})} C_{\text{Fe}^{2+}}}$, 根据条件电位的定义, 当电对的氧化态和还原态的分析浓度相等时即 $C_{\text{Fe}^{2+}} / C_{\text{Fe}^{3+}} = 1$ 时, 得到 $\varphi = \varphi^{\circ} + 0.059 \times \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \alpha_{\text{Fe}(\text{I})}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \alpha_{\text{Fe}(\text{II})}} = \varphi^{\circ'}$, 此式与上述(C)相符, 所以该题选(C)。

3. 氧化还原滴定法的应用实例

(1) 高锰酸钾法

利用高锰酸钾作氧化剂进行滴定分析的方法, 称作 KMnO_4 法。

KMnO_4 是一种很强的氧化剂, 在不同酸度溶液中, 其氧化能力不同, 在强酸性溶液中, KMnO_4 被还原为 Mn^{2+} , $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\varphi^{\circ} = 1.51\text{V}$; 在微酸性、中性或弱碱性溶液中, MnO_4^- 被还原为 MnO_2 , $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, $\varphi^{\circ} = 0.59\text{V}$; 在 NaOH 浓度大于 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性溶液中, MnO_4^- 被还原为 MnO_4^{2-} , $\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$, $\varphi^{\circ} = 0.564\text{V}$ 。 KMnO_4 氧化能力强, 应用范围广, 可用来直接滴定 Fe^{2+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 H_2O_2 等还原性物质。对于不能用来直接滴定的物质, 还可根据其性质, 采用返滴定法或间接滴定法测定。由于 KMnO_4 本身有颜色, 用来滴定无色或浅色溶液时, 可不另加指示剂, 但是 KMnO_4 溶液不稳定, 因其氧化能力强, 选择性也差, 通常选择在 H_2SO_4 介质中进行滴定。

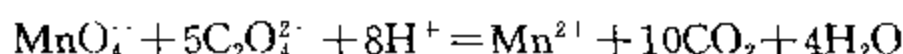
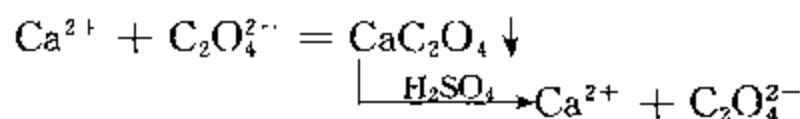
【例 5】在 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ 的反应中, 还原产物是下面哪一种?

(A) Cl_2 (B) HCl (C) H_2O (D) KCl (E) MnCl_2

解: 该反应式说明 KMnO_4 可以氧化 Cl^- , 而本身被还原为 Mn^{2+} , 还原产物是 MnCl_2 , 所以选(E)。

间接滴定法测钙 本方法常与重量分析法配合使用, 应用很

广。方法原理:



本方法采用均相沉淀,得到粗大晶粒的 CaC_2O_4 沉淀,经过滤、洗涤后,用稀 H_2SO_4 溶解之,于 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 用 KMnO_4 标准溶液滴定。试样中钙的含量可用下式进行计算:

$$\text{Ca}\% = \frac{\frac{5}{2}CV \times \frac{\text{Ca}}{1000}}{\text{试样重(g)}} \times 100$$

式中 $C\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 KMnO_4 标液的量浓度; V 为 KMnO_4 标液消耗的体积(ml); $\frac{\text{Ca}}{1000}$ 为 Ca 的毫摩尔质量。

(2)重铬酸钾法

利用重铬酸钾作氧化剂进行滴定分析的方法,称作 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是一种强氧化剂,在酸性溶液中, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, $\varphi^\circ = 1.36\text{V}$ 。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是基准物质,可直接配制标准溶液,标液非常稳定,有人发现,保存了 24 年的 $0.01667\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液,其浓度尚无明显变化。由于在 HCl 介质中 $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ = 1.00\text{V}$,室温下不与 Cl^- 作用,所以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液可在 HCl 介质中滴定 Fe^{2+} ,这是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法最大的优点,因而应用十分广泛。

【实例】铁矿石中全铁的测定。

矿石经酸处理后,主要需要经过以下两大步骤

①预还原 用 SnCl_2 作还原剂,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,反应式为 $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$,可加入硅钨黄指示剂,控制 SnCl_2 不过量。

②滴定 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} ,反应式如下:
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$,用二苯胺磺酸钠

作指示剂指示终点。

滴定前需加入硫磷混酸,其目的是使滴定产生的 Fe^{3+} 与 H_3PO_4 形成稳定的无色络合物 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$,降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电位,增大突跃范围,减小终点误差,同时消除了 Fe^{3+} 的黄色,便于终点的观察。铁含量计算如下:

$$\text{Fe}\% = \frac{6CV \times \frac{\text{Fe}}{1000}}{\text{试样重(g)}} \times 100$$

式中 $\text{Cmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液的量浓度; V 为 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液的体积(mL); $\frac{\text{Fe}}{1000}$ 为 Fe 的毫摩尔质量。

(3) 碘量法

利用碘的氧化性和碘离子的还原性进行滴定分析的方法,称作碘量法。其半反应 $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$, $\varphi^\circ = 0.54\text{V}$ 。由 φ° 可以看出, I_2 是较弱的氧化剂,可以与较强的还原剂作用,而 I^- 是中等强度的还原剂,能与一般氧化剂作用。碘量法又分为两种滴定方式:

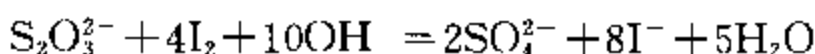
①直接碘量法 又称碘滴定法,用 I_2 标准溶液直接滴定电位低于 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ$ 的还原性物质。

②间接碘量法 又称滴定碘法,其它氧化剂在一定条件下用 I^- 还原,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定释出的 I_2 。这种方法叫做间接碘量法。此法适于滴定电位高于 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ$ 的氧化性物质。但是,在滴定中控制反应条件很重要,如果条件控制不当,将会引起较大的误差。

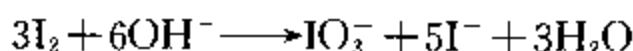
【例 6】 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 的反应,应在下列哪一种溶液中进行?

- (A)强酸性; (B)强碱性; (C)中性或弱酸性;
(D) $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中。

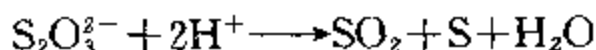
解:因为在碱性溶液中,会发生下列副反应:



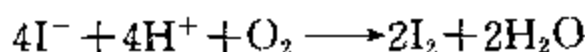
而且 I_2 也会发生歧化反应:



在强酸性溶液中, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液分解:



且 I^- 易被空气中的氧氧化



综上所述, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 的反应, 只能在中性或弱酸性溶液中进行, 所以选(C)。

【实例】测定铜合金中的铜。

将铜合金经酸处理后, 控制试液酸度为: $\text{pH}3.2 \sim 4.0$, 加入过量 KI , 使析出 I_2 , $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定 I_2 , 以淀粉作指示剂。

I_2 的挥发和 I^- 被空气氧化是碘量法误差的主要来源, 为了提高分析结果准确度, 应采取如下措施:

①防止 I_2 挥发 加入过量 KI , 使 $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ 减小 I_2 挥发; 反应在室温中进行; 滴定时轻摇。

②防止 I^- 被空气氧化 在酸性溶液中 I^- 还原氧化剂时, 应在暗处进行, 析出 I_2 后要立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液进行滴定, 滴定速度适当快些。此外, 还应在大部分 I_2 被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定后, 加入 KSCN , 释放出被 CuI 吸附的 I_2 , 使终点明显, 并节省了价格昂贵的 KI 试剂。近终点时加入淀粉指示剂, 防止吸附与凝聚。

铜的含量由下式进行计算:

$$\text{Cu} \% = \frac{CV \times \frac{\text{Cu}}{1000}}{\text{试样重}(\text{g})} \times 100$$

式中 $\text{C mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的量浓度; V 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积(ml); $\frac{\text{Cu}}{1000}$ 为 Cu 的毫摩尔质量。

【例 7】硫代硫酸钠标液测铜样中铜含量时, Fe^{3+} 的存在使测得结果怎样?

(A) 偏高 (B) 偏低 (C) 无影响 (D) 无法测定

解: 因为 $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.77\text{V}$, 而 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ} = 0.$

545V, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ}$, 所以会发生反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$, 析出的 I_2 消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液, 使结果偏高。因此, 通常加入 NH_4HF_2 试剂, 一方面可掩蔽 Fe^{3+} , 同时又控制溶液的酸度。该题选(A)。

3.7 重量分析与沉淀滴定法

1. 重量分析

重量分析是以称量反应产物的重量来确定被测组份含量的方法。将被测组份以沉淀的形式与其它组份分离, 经过滤、洗涤、灼烧成一定的称量形式进行称量, 操作步骤繁琐, 但准确度高。为了获得准确的分析结果。要求沉淀完全、纯净, 且易于过滤和洗涤。

要使沉淀完全, 沉淀的溶解度一定要小, 而影响沉淀溶解度的因素, 主要有同离子效应、盐效应、酸效应和络合效应等。

【例 1】判断下列各情况是何种效应的结果?

- (A)同离子效应 (B)酸效应
(C)盐效应 (D)络合效应

- (1) AgCl 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中溶解度比在水中小;
(2)在 NaNO_3 存在下, AgCl 的溶解度比在纯水中大;
(3) I_2 溶解于 KI 溶液中;
(4) Ca^{2+} 在 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸性溶液中不沉淀。

解:(1) AgCl 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中溶解度比在水中小, 主要是由同离子效应引起的, 所以选(A)。

(2) NaNO_3 是强电解质, 由于盐效应使 AgCl 的溶解度比在纯水中大, 所以选(C)。

(3) I_2 易挥发, 加入 KI 后, 使 I_2 与 I^- 发生络合反应 $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$, 生成 I_3^- 络离子, 所以是络合效应, 选(D)。

(4) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在酸性溶液中, 由于酸效应以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、

HC_2O_4^- 形式存在,因此 Ca^{2+} 不沉淀,所以选(B)。

影响沉淀纯度的因素,主要是共沉淀和后沉淀。沉淀的性质和纯度与沉淀的条件有关,对于不同类型的沉淀,应采取不同的沉淀条件。

【例 2】 指出下列哪一条是晶形沉淀所要求的沉淀条件?

- (A) 沉淀作用宜在较浓溶液中进行;
- (B) 应在不断地搅拌下加入沉淀剂;
- (C) 沉淀作用宜在冷溶液中进行;
- (D) 沉淀应陈化;
- (E) 沉淀液应是挥发性的。

解: 晶形沉淀宜在较稀溶液中进行,在不断地搅拌下加入沉淀剂,沉淀作用应当在热溶液中进行,沉淀需陈化,过量的沉淀剂易除去,鉴于这些沉淀条件,选(B)、(D)、(E)。

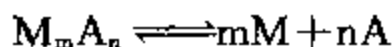
【例 3】 下面哪一条是违反无定形沉淀条件的?

- (A) 沉淀作用宜在较浓的溶液中进行;
- (B) 沉淀作用宜在热溶液中进行;
- (C) 添加适当的电解质;
- (D) 宜放置过夜。

解: 上述(A)、(B)、(C)完全符合无定形沉淀的条件,而(D)不符合无定形沉淀条件。无定形沉淀完毕后,需要趁热过滤,而不必放置过夜,不必陈化,所以选(D)。

关于微溶化合物 MA 溶解度的计算,有下列几种类型:

(1) 若溶液中存在同离子效应,对于 M_mA_n 型沉淀有下列平衡:



设微溶化合物的溶解度为 S, 则

$$K_{sp} = [\text{M}]^m \cdot [\text{A}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m n^n s^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$$

【例 4】已知 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 在某温度的溶度积常数为 2.5×10^{-27} , 则 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的溶解度是何值?

(A) $8.3 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (B) $1.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(C) $4.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (D) $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

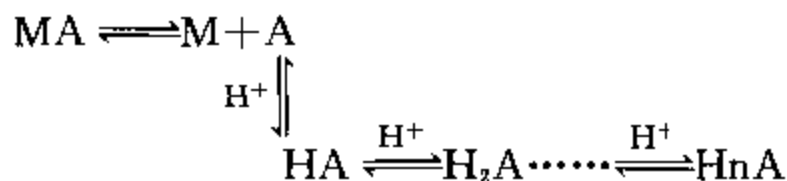


设溶解度为 S , 则

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}} = \sqrt[5]{\frac{2.5 \times 10^{-27}}{2^2 \times 3^3}} = 1.9 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{与 (B)}$$

相符, 所以选上述 (B)。

(2) 若溶液中存在酸效应时, 对于 MA 型沉淀有下列平衡:



设 MA 的溶解度为 S , 则

$$[\text{M}] = S$$

$$[\text{A}^{n-}] + [\text{HA}^{n-1}] + \cdots + [\text{H}_n\text{A}] = C_A^{n-} = S$$

$$\delta_n = \frac{K_{a_1} K_{a_2} \cdots K_{a_n}}{[\text{H}^+]^n + K_{a_1} [\text{H}^+]^{n-1} + \cdots + K_{a_1} K_{a_2} \cdots K_{a_n}}$$

根据溶度积计算公式, 得到

$$[\text{M}] \cdot [\text{A}] = S \times C_A \times \delta_n = S^2 \cdot \delta_n$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_n}}$$

【例 5】 CaC_2O_4 在 $\text{pH}=1.00$, $\text{pH}=3.00$, $\text{pH}=5.00$ 三种溶液中, 溶解度由大到小的顺序为哪一种?

(A) $\text{pH}=1.00$, $\text{pH}=3.00$, $\text{pH}=5.00$;

(B) $\text{pH}=5.00$, $\text{pH}=3.00$, $\text{pH}=1.00$;

(C) $\text{pH}=1.00$, $\text{pH}=5.00$, $\text{pH}=3.00$;

(D) $\text{pH}=3.00$, $\text{pH}=1.00$, $\text{pH}=5.00$ 。

解: 设 CaC_2O_4 在 $\text{pH}=1.00$ 溶液中的溶解度为 S , 已知 K_{sp}

$=2.0 \times 10^{-9}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1}=5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=6.4 \times 10^{-5}$, 此时

$$\begin{aligned}\delta_2 &= \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \\ &= \frac{5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}{(10^{-1})^2 + 5.9 \times 10^{-2} \times 10^{-1} + 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}} \\ &= 2.37 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

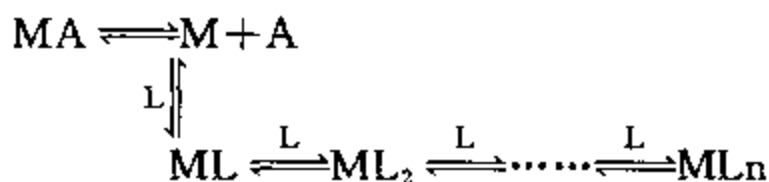
故 $S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\delta_2}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-9}}{2.37 \times 10^{-4}}} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

同样可求得, 当 $\text{pH} = 3.00$ 时, 溶解度 $S' = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

当 $\text{pH} = 5.00$ 时, 溶解度 $S'' = 4.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由上述计算可知, CaC_2O_4 在 $\text{pH} = 1.00$ 时, 溶解度最大, $\text{pH} = 5.00$ 时, 溶解度最小。因此溶液由大到小的顺序是 $\text{pH} = 1.00$, $\text{pH} = 3.00$, $\text{pH} = 5.00$, 选择(A)。

(3) 若溶液中存在络合效应时, 对于 MA 型沉淀, 有下列平衡。



根据物料平衡, 得到

$$\begin{aligned}S &= [\text{M}] + [\text{ML}] + \cdots + [\text{ML}_n] \\ &= [\text{M}] + \beta_1 [\text{M}] [\text{L}] + \cdots + \beta_n [\text{M}] [\text{L}]^n \\ &= \frac{K_{sp}}{S} (1 + \beta_1 [\text{L}] + \cdots + \beta_n [\text{L}]^n)\end{aligned}$$

故 $S = \sqrt{K_{sp}(1 + \beta_1 [\text{L}] + \cdots + \beta_n [\text{L}]^n)}$
 $= \sqrt{K_{sp} \cdot \alpha_{\text{M}(\text{L})}}$

【例 6】比较 AgI 分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 中的溶解度, 哪一种溶解度从小到大的顺序?

(A) 1, 0.1, 0.01 (B) 1, 0.01, 0.1

(C) 0.01, 0.1, 1 (D) 0.01, 1, 0.1

解: 已知 $K_{sp} = 9.0 \times 10^{-17}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $\lg K_1 = 3.2$, $\lg K_2 = 3.8$ 。由于生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 及 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 使 AgI 溶解度增大, 设其溶解度为 S , 则 $[\text{I}^-] = S$, 即

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = C_{\text{Ag}^+} = S$$

根据副反应系数 $\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}$ 值的计算公式, 求得:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} &= \frac{C_{\text{Ag}^+}}{[\text{Ag}^+]} = 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 \\ &= 1 + 10^{3.2} \times 1 + 10^{3.2} \times 10^{3.8} \times 1^2 \\ &= 1.0 \times 10^7\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{故 } S &= \sqrt{K_{sp} \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}} \\ &= \sqrt{9.0 \times 10^{-17} \times 1.0 \times 10^7} \\ &= 3.0 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\end{aligned}$$

同样求得, 当 $[\text{NH}_3] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶解度 $S' = 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

当 $[\text{NH}_3] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶解度 $S'' = 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由上述计算可知, NH_3 的浓度越大, 则溶解度越大, 即 $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时溶解度最大; $[\text{NH}_3] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时溶解度最小, 所以按溶解度由小到大的顺序排列为 0.01, 0.1, 1。选择上述 (C)。

(4) 若溶液存在盐效应时, 其微溶化合物 MA 的溶解度计算公式为, $S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_M \gamma_A}}$, 其中 $\gamma_M \gamma_A$ 分别为 M, A 的活度系数。若电解质浓度增大, 则就增大了离子强度, 减小了活度系数, 于是溶解度便增大, 因而沉淀的溶解度也随着增大。

【例 7】某溶液含有 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 离子, 各离子浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在逐滴加入 K_2CrO_4 试剂的过程中, 上述这些离子产生沉淀的顺序是下面哪一种?

(A) Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} (B) Pb^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+}

(C) $\text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Sr}^{2+}$ (D) $\text{Sr}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$

$$K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10}; \quad K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12};$$

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = 2.8 \times 10^{-13}; \quad K_{\text{sp}}(\text{SrCrO}_4) = 2.2 \times 10^{-5}。$$

解: 已知 $[\text{Ag}^+] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$, 为使 Ag_2CrO_4 沉淀, 所需 CrO_4^{2-} 的最小浓度为

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{(0.01)^2} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

同理, 为使 BaCrO_4 沉淀所需 CrO_4^{2-} 的最小浓度为

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

沉淀 PbCrO_4 所需 CrO_4^{2-} 的最小浓度为

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{2.8 \times 10^{-13}}{0.01} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

沉淀 SrCrO_4 所需 CrO_4^{2-} 的最小浓度为

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{2.2 \times 10^{-5}}{0.01} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

沉淀所需的 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 越小, 则首先沉淀, 由上面的计算可知, 沉淀的顺序为 $\text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Sr}^{2+}$ 。所以选(C)。

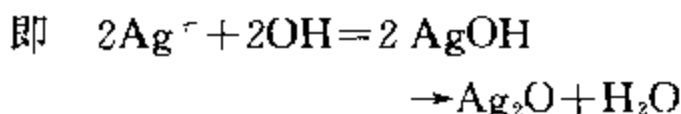
2. 沉淀滴定法

利用沉淀反应进行滴定分析的方法, 称为沉淀滴定法, 应用较多的是生成难溶银盐反应的银量法。根据滴定终点所选择的指示剂不同, 银量法又分为以下三种。

(1) 莫尔(Mohr)法

采用 K_2CrO_4 作指示剂, 利用反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ (白色), $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (砖红色), 产生溶解度比 AgCl 稍大的砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀来指示滴定终点。为了满足准确度的要求, 选择适量的指示剂, 并控制滴定在中性或弱碱性溶液中进行。

控制 $\text{pH}=6.5\sim 10.5$ 是莫尔法的关键。若溶液呈现酸性,则因发生反应 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^-$ 而使沉淀溶解,产生难解离的 HCrO_4^- ,降低指示剂的灵敏度,造成较大的滴定误差;若在碱性较强的溶液中,则有沉淀 Ag_2O 析出,



当溶液中有铵盐存在时,则会因为产生 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$,而使 AgCl 、 Ag_2CrO_4 逐渐溶解,影响滴定。所以滴定要控制在 $\text{pH}=6.5\sim 7.2$ 中进行。本法适于直接测定 Cl^- 、 Br^- 和采用返滴定法测 Ag^+ 。

【例 8】测定下列试样中的 Cl^- 时,选用 K_2CrO_4 指示终点比较合适的是下面哪一种?

- (A) CaCl_2 (B) BaCl_2
(C) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (D) $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4$

解: (A) 测定 CaCl_2 中 Cl^- 时,可以采用 K_2CrO_4 作指示剂, Ca^{2+} 不干扰。

(B) 测定 BaCl_2 中的 Cl^- 时,不能采用 K_2CrO_4 作指示剂,因为 BaCrO_4 的 $K_{\text{sp}}=1.2\times 10^{-10}$,是微溶化合物,故 Ba^{2+} 干扰滴定。

(C) 测定 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 中的 Cl^- 时,可以选用 K_2CrO_4 作指示剂,无干扰。

(D) 测定 $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4$ 中的 Cl^- 时,由于 Ag^+ 在近中性溶液中能与 PO_4^{3-} 生成沉淀,故不能采用 K_2CrO_4 作指示剂。

综上所述,上述试样中只有 (A) 中的 CaCl_2 及 (C) 中的 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 试样在滴定时可选用 K_2CrO_4 作指示剂。

(2) 佛尔哈德(Volhard)法:

采用铁铵钒作指示剂,利用反应 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} \downarrow$ (白色), $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$ (红色),产生红色的 FeSCN^{2+} 来指示滴定终点。佛尔哈德法只能在 $0.1\sim 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸度范围内滴定。若溶液的酸度较低,则 Fe^{3+} 水解产生沉淀;若溶液呈碱性,也

会生成 Ag_2O 沉淀或 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。佛尔哈德法又分为直接法和返滴定法。直接法可测定 Ag^+ ，返滴定法用于测定 Cl^- ， Br^- ， I^- ， SCN^- 等，但必须注意返滴定时，加入硝基苯或将 AgCl 沉淀滤去，防止 AgCl 沉淀转化为 AgSCN 沉淀。

【例 9】佛尔哈德法测 Cl^- 时，溶液中未加硝基苯，分析结果会出现下面哪一种情况：

(A)偏高； (B)偏低； (C)无影响。

解：佛尔哈德法是采用返滴定法测定 Cl^- ，加入硝基苯的目的是使 AgCl 沉淀的表面上覆盖一层有机溶剂，避免沉淀与外部溶液接触，防止 AgCl 转化为 AgSCN 沉淀。如果不加硝基苯，则在滴定终点后，过量的 SCN^- 与 AgCl 发生反应： $\text{AgCl} \downarrow + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$ ，使 AgCl 沉淀转化为 AgSCN 沉淀，从而使 NH_4SCN 用量过多，分析结果偏低，所以选(B)。

(3)法扬司法

采用吸附指示剂，利用吸附指示剂吸附在沉淀表面后，结构发生变化，从而改变了颜色，不同的吸附剂，所需要的酸度条件不一样，一般控制在中性或弱碱性溶液中滴定，防止指示剂阴离子与 H^+ 结合，生成不带电荷的物质而不被吸附。当然，对酸性强的吸附剂，酸度可适当高些。

为了提高终点观察的灵敏度，时常在滴定前加入糊精或淀粉溶液，以便增大沉淀的表面积，吸附更多的指示剂。由于卤化银易感光变灰，影响终点观察，避免在强阳光下进行滴定。

3.8 定量分离

在分析化学中进行定量分离，目的在于消除干扰和富集微量组份，以便解决定量分析中选择性和灵敏度不足的问题，分离效果通常采用回收率来衡量。

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{分离后测得的质量}}{\text{原来所含质量}} \times 100$$

回收率越高越好,但在实际工作中,随着被测组分含量的不同,对回收率的要求也不同。

【例 1】对下列组列的测定,其回收率要求是什么?

(1)含量 $>1\%$ 的组份; (2)微量组份。

解:(1)对含量 $>1\%$ 的组份,其回收率要求在 99% 以上。

(2)对于微量组份的回收率,要求在 $90\sim 95\%$ 之间,或更低一些是允许的。

在分析化学中,常用的分离方法有沉淀分离法、溶剂萃取分离法、离子交换分离法,色谱分离法、蒸馏和挥发分离法等。

沉淀分离法是利用沉淀反应进行分离的方法,根据沉淀溶度积的不同,控制一定的酸度进行元素的沉淀分离。对于常量成分,可采用氢氧化物沉淀分离法、硫化物沉淀分离法等。对于痕量成分,可采用共沉淀剂,沉淀分离法选择性不高,且常伴有共沉淀现象,所以分离效果不佳。

【例 2】在溶液中有浓度均为 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 等离子,已知:

$$K_{\text{SPFe}(\text{OH})_3} = 1.1 \times 10^{-36}; K_{\text{SPCr}(\text{OH})_3} = 7.0 \times 10^{-31};$$

$$K_{\text{SPZn}(\text{OH})_2} = 1.0 \times 10^{-17}; K_{\text{SPMg}(\text{OH})_2} = 1.8 \times 10^{-11},$$

当氢氧化物开始沉淀时,下列哪一种离子所需 pH 值最小?

(A) Fe^{3+} ; (B) Cr^{3+} ; (C) Zn^{2+} ; (D) Mg^{2+}

解:已知 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{SPFe}(\text{OH})_3} = 1.1 \times 10^{-36}$,
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$,欲使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 开始沉淀,则必须满足:
 $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{\text{SP}} = 1.1 \times 10^{-36}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-36}}{0.01}} = 4.8 \times 10^{-12} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 11.3 \quad \text{pH} = 2.7$$

由此可见,欲使 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 析出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,溶

液的 pH 值应为 2.7。

同理,欲使 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Cr}^{3+}$ 析出 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,所需的 pH 值为:

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cr}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{7.0 \times 10^{-31}}{0.01}} = 4.1 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 9.4 \quad \text{pH} = 4.6$$

$0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$ 析出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,溶液的 pH 值为

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-17}}{0.01}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 7.5 \quad \text{pH} = 6.5$$

$0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Mg}^{2+}$ 析出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,溶液的 pH 值为:

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.01}} = 4.2 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.4 \quad \text{pH} = 9.6$$

由上述计算值可以看出,当氢氧化物开始沉淀时,需 pH 值最小的是 Fe^{3+} ,因此选(A)。

【例 3】用氨水法分离 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 时,下面说法哪一种是正确的?

(A) Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 被沉淀,而 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} 存在于溶液中;

(B) Fe^{3+} , Al^{3+} 被定量沉淀,而其余四种离子存在于溶液中;

(C) 六种离子均被沉淀;

(D) 由于 Al^{3+} 具有两性,只有 Fe^{3+} 生成沉淀。

解:在氨水分离法中,通常加入 NH_4Cl 等铵盐,可控制溶液 pH 为 8~9,在该酸度条件下, Fe^{3+} 产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。 Al^{3+} 虽有两性,但此时的 $[\text{OH}^{-}]$ 不足以使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀溶解,因此, Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式存在于沉淀中。 Zn^{2+} , Cu^{2+} 分别与 NH_3 形成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 络离子,而存在于溶液中。 Mg^{2+} , Ca^{2+} 氢氧

化物溶液需要 pH 分别为 10, 12, 在此酸度下, Ca^{2+} , Cu^{2+} 存在于溶液中, 因此用氨水法分离上述六种离子, Fe^{3+} , Al^{3+} 被定量沉淀, 而其余四种离子存在于溶液中。所以选(B)。

溶剂萃取分离, 是指在试液中加入一种与试液不相混的有机溶剂, 然后一起振荡, 使一些组份进入有机相, 而另一些组份则留在水相中, 其实质是将被测物或干扰元素由亲水性转化为疏水性的过程。溶剂萃取具有简便、快速、分离完全、适用范围广等优点, 因而在分析化学中, 应用很广, 甚至有时可采用萃取比色法, 既可以分离, 又可以测定, 灵敏度, 选择性也高。但这种分离方法的缺点是萃取操作的工作量大, 许多有机溶液有毒。

在溶剂萃取分离中, 重要的是萃取效率, 其值越高, 分离越完全, 所需萃取次数越少。

【例 4】下列有关萃取效率 $E\%$ 的说法, 哪些是正确的?

$$(1) E\% = \frac{\text{被萃取物在水相中的总含量}}{\text{被萃取物在有机相中的总含量}} \times 100;$$

(2) 分配比越大, $E\%$ 越大;

$$(3) E\% = \frac{\text{被萃取物在有机相中的总含量}}{\text{被萃取物在水相中的总含量}} \times 100;$$

$$(4) E\% = \frac{\text{被萃取物在有机相中的总含量}}{\text{被萃取物在两相中的总含量}} \times 100。$$

解: 萃取效果表示萃取的完全程度, 即物质被萃取到有机相中的百分率, 用 $E\%$ 表示, 即

$$E\% = \frac{\text{被萃取物在有机相中的总含量}}{\text{被萃取物在两相中的总含量}} \times 100。$$

而分配比 $D = \frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}}$, 表示溶质在有机相的总浓度 $C_{\text{有}}$ 与水相中的总浓度 $C_{\text{水}}$ 之比, D 越大, 说明溶质进入有机相的量比留在水相中的量多, 即萃取效率越大。因此上述(2); (4)是正确的。

【例 5】从 30mL 水溶液中萃取溴, 最合理的方法是下面哪一种?

(1) 每次用 10mL CHCl_3 , 共萃取 3 次;

- (2)用 30mL CHCl_3 萃取一次;
- (3)每次用 3mL CHCl_3 ,共萃取 10 次;
- (4)每次用 5mL CHCl_3 ,共萃取 6 次;

解:同量的萃取溶剂,分几次萃取的效率比一次萃取的效率高,但增加了萃取次数,不仅浪费试剂,还会增加操作的工作量和操作中引起的误差,因此较合理的方法是每次用 10mL CHCl_3 ,共萃取 3 次,即选择(1)。

离子交换分离是利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应,而使离子分离的方法。它不仅用于离子的分离,还可以富集痕量组分和制备高纯物质。分离效果高,但操作周期太长。

离子交换的实质是离子反应和取代反应,



RSO_3H 是阳离子的交换树脂,离子在交换树脂上的交换能力由离子的亲和力来决定,而亲和力与水合离子的半径、电荷、可极化性有关。

【例 6】 Al^{3+} 、 Na^+ 、 Li^+ 和 Ca^{2+} 离子与交换树脂进行交换,其交换亲和力从大到小的顺序是下面哪一种?

- (A) $\text{Al}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$;
- (B) $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}$;
- (C) $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}$;
- (D) $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。

解:对不同价态的 Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ 离子,电荷越高,其亲和力越大,因此亲和力大小顺序为 $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$;而 Li^+ , Na^+ 水合离子的电荷数相同,水合离子半径依次减小,所以树脂对它们的亲和力就依次增加,即 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+$ 。综上所述,离子亲和力从大到小的顺序为 $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$,所以选择上述(D)。

其它如色谱分离法、挥发和蒸馏分离法等在实际工作中也有一定的作用。

【例 7】相对比移值 R_f 值是进行下面哪种工作的根据?

- (1)离子交换分离有关组份的根据;
- (2)分光光度法定量组份的根据;
- (3)薄层萃取色谱分离有关组份的根据;
- (4)溶剂萃取中的分配系数;

解:薄层萃取色谱分离通常用比移值 R_f 来衡量各组份分离情况,根据不同物质在两相间的分配比不同,上升速度不同,即 R_f 值不一样,将组份分开。 R_f 越大,分离效果越好。因此相对比移值 R_f 是薄层萃取色谱分离有关组份的根据。所以选上述(3)。

【例 8】在有机分析中,经常用到挥发和蒸馏分离法,进行有机物中元素_____的定量分析;在无机分析中,例如钢铁中_____的测定,就是在高温炉通氧燃烧,使试样中_____转化为_____从基体中分离出来,然后进行测定。

解:在有机分析中经常用到挥发和蒸馏法,进行有机物中元素 C, H, O, N, S 的定量分析;在无机分析中,例如钢铁中 C, S 的测定,就是在高温炉中通氧气燃烧,使试样中 C, S 转为 CO_2 , SO_3 从基体中分离出来,然后进行测定。

3.9 吸光光度法

吸光光度法是利用被测物对特征电磁辐射的吸收而进行分析的方法。它包括比色法、紫外可见分光光度法和红外光谱法。与其它分析方法相比,它具有灵敏度高、仪器简单、操作快、适用范围广等优点。故在分析化学中,获得了极其广泛的应用。

不同波长的电磁波具有不同的能量,物质选择性地吸收不同波长的光,而呈现不同的颜色。

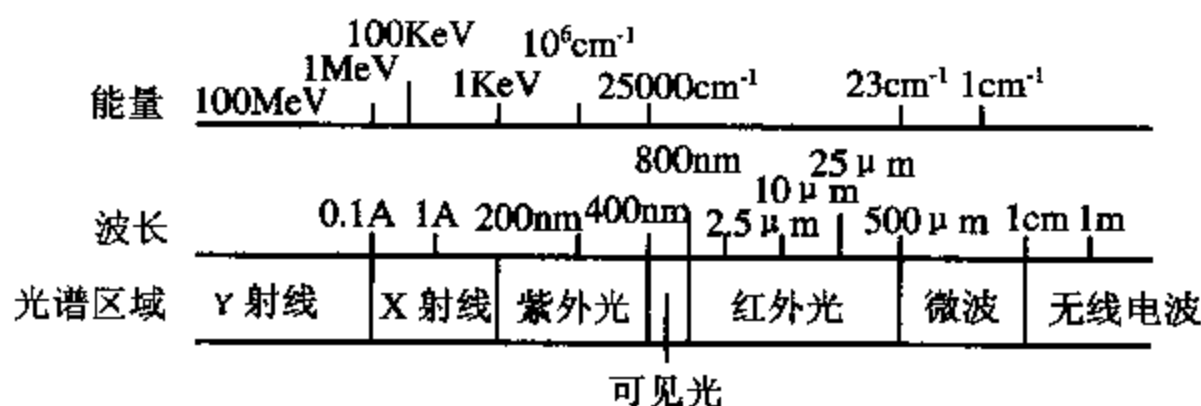
【例 1】不同波长的电磁波具有不同的能量,其能量大小的顺序哪一个是正确的?

- (1)微波<红外光<可见光<紫外光<X 射线< γ 射线;
- (2)微波<无线电波<红外光<紫外光<X 射线< γ 射线;

(3) 无线电波 > 红外光 > 可见光 < 紫外光 > X 射线 > γ 射线;

(4) 微波 > 紫外光 > 红外光 > 可见光 > X 射线 > γ 射线。

解: 光谱波区和能量范围对照如图所示。



$$(1\text{m} = 10^6\mu\text{m} = 10^9\text{nm} = 10^{10}\text{\AA})$$

因为光量子能量 $E = h\nu = hc/\lambda$, 波长越短, 其能量越大, 由图中看出, γ 射线波长最短, 因此其能量最高, 所以电磁能量由大到小的顺序为

γ 射线 > X 射线 > 紫外光 > 可见光 > 红外光 > 微波, 因此选择上述(1)。

有色溶液对光的吸收遵循朗伯-比耳定律, 其数学表达式为

$$A = \lg \frac{1}{T} = Kbc$$

式中 A 为溶液的吸光度; T 为溶液的透光率; K 为比例常数, 与吸光物质的性质、入射光波长及温度等因素有关; C 为溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); b 为液层的厚度 (cm)。

若上式中的浓度 C 用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液层厚度 b 用 cm 为单位表示, 则 K 用另一附号 ϵ 来表示。 ϵ 为摩尔吸光系数, 其单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 它表示物质的浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 液层厚度为 1cm 时溶液的吸光度。这时前面的式子变为 $A = \epsilon bc$ 。显然, 我们不可能直接取 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这样高浓度的有色溶液去测定其摩尔吸光系数, 而只能通过计算求得。

【例 2】符合比耳定律的有色溶液浓度改变时,其最大吸收峰位置有何变化?

- (A)也改变 (B)向长波移动 (C)向短波移动
(D)不改变,峰高也不变 (E)不改变,峰高改变。

解:由 $A = \epsilon bc$ 可以得知,溶液对光的吸收程度,与溶液的浓度、液层的厚度以及入射光的波长等因素有关,如果保持入射光的波长不变,光吸收的程度则与溶液的浓度、液层的厚度有关。在进行测定时,选择最大吸收峰的波长,固定液层的厚度,改变其浓度,测量吸光度。此时吸光度随浓度的增大而增大,峰高在改变,峰的位置是不变的。因此符合比耳定律的有色溶液浓度改变时,其最大吸收峰位置不改变,峰高改变,所以选上述(E)。

分光光度法的灵敏度常用摩尔吸光系数 ϵ 和桑德尔灵敏度(灵敏度指数) S 来表示,二者的关系是 $S = \frac{M}{\epsilon}$,式中 M 为吸光物质摩尔质量,就是单位截面积光程内吸光物质的质量。摩尔吸光系数越大,则灵敏度越高;桑德尔灵敏度恰恰相反,桑德尔灵敏度 S 越小,则灵敏度越高。

【例 3】用偶氮氯膦-mA 光度法测定 La^{3+} (原子量 138.9)浓度为 25mL 中含 $\text{La}^{3+} 10\mu\text{g}$,用 1cm 比色池在波长 665nm 处测得透光率为 50%,则此有色物的摩尔吸光系数为何值?

- (A) 1.05×10^2 (B) 1.5×10^9
(C) 4.2×10^3 (D) 1.05×10^5

解:根据题意,

$$T = 50\%, V = 25\text{mL}, m = 10\mu\text{g}, b = 1\text{cm},$$

设 La^{3+} 的浓度为 $C \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$C = \frac{10 \times 10^{-6}}{138.9} \times \frac{1000}{25} = 2.88 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{1}{50\%} = \lg 2 = 0.301$$

因为 $A = \epsilon bc$

$$\text{所以 } \epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.301}{2.88 \times 10^{-6} \times 1} = 1.05 \times 10^5 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

计算结果与上述(D)相符,所以选(D)。

由于 ϵ 值与入射光波长有关,故表示 ϵ 时,应注明所用入射光波长,即上题应以 $\epsilon^{665} = 1.05 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 表示。

吸光光度分析法对显色反应有一定的要求,影响显色反应的主要因素有显色剂用量,溶液的酸度、显色时间和共存离子等,根据实际情况,控制好显色反应的条件。

【例 4】对显色反应不产生影响的因素是下面哪一种?

- (A) 显色酸度
- (B) 比色皿
- (C) 测量波长
- (D) 仪器精密度

解:根据前面的叙述,显而易见,比色皿、测量波长、仪器精密密度与显色反应毫无关系,因此应选(B)、(C)、(D)。

为了减少光度分析中的测量误差,提高分析结果的准确度,必须选择吸收最大,干扰最小的入射光波长;一般控制吸光度在 0.1 ~ 0.7 范围内;选择适当的参比溶液。

【例 5】在光度测定中,当显色剂有色,试液在测定条件下吸收又很小时,参比溶液应选下面哪一种?

- (A) 蒸馏水
- (B) 溶样用的酸
- (C) 试剂空白
- (D) 将显色剂注于比色皿中

解:因显色剂有色,试液在测定条件下吸收又很小时,可选用不加试液,同样加入各种试剂和溶剂作空白溶液,即试剂空白。所以选(C)。

分光光度计种类很多,列于表 3.5 中。

可见及紫外分光光度计主要用于无机和有机物的含量分析,红外分光光度计适用于有机物的结构分析。

表 3.5 各种波长范围的国产分光光度计

分 类	工作波长 范围(nm)	光 源	单色器	比色皿	接受器	型 号
可见分光光 度计	420~700	钨灯	玻璃棱镜	玻 璃	硒光电池	72 型
	360~700	钨灯	玻璃棱镜		光电管	721 型
紫外可见和 近红外分光 光度计	200~ 1000	氢灯及 钨 灯	石英棱镜 或光栅	石 英	光电管 或光电 倍增管	751 型 WFD-8 型
红外分光光 度计	760~ 40000	硅碳棒或 辉光灯	岩盐或 氟石棱镜	NaCl 盐窗 或 KBr 盐窗	热电堆 或测辐 射热器	WFD-3 型 WFD-7 型

【例 6】分析有机物时,常用紫外分光光度计应选择哪种光源和液槽?

- (A) 钨灯光源和石英液槽 (B) 氢灯光源和玻璃液槽
(C) 氢灯光源和石英液槽 (D) 钨灯光源和玻璃液槽

解:由表 3.5 可查出紫外分光光度计选用氢灯作光源,选用石英液槽,因为入射光是紫外光,石英对紫外光的透光性好。因此选上述(C)。

分光光度法应用十分广泛,它不仅适用于测定微量组份的含量,也适用于进行常量组份及多组份的测定,近年来发展较快的示差分光光度法就是一个例子。

【例 7】示差分光光度法克服了一般吸光光度法的缺点,适宜于测定高含量组份,它用的参比溶液是下面哪一种?

- (A) 水 (B) 试剂空白
(C) 用一个比被测试液浓度稍高的标准溶液
(D) 用一个比被测试液浓度稍低的标准溶液。

解:当被测组分含量高时,由于偏离朗伯—比耳定律,使结果产生很大的误差,而示差分光光度法标准溶液之间浓度差别很小,选择其中浓度稍低于试液的一个作为参比溶液,可得到一系列标准溶液的吸光度差值,绘制一条新的浓度差与其对应的吸光度差

曲线,来进行高含量组份的比色测定。这实质上是把透光率标尺进行了扩展,从而减小了测量误差,提高了高含量组份测定的准确度,因此选上述(D)。

习 题

【选择题】

- 用双盘天平称量,设试样的密度与砝码相等,下列因素中不影响准确性的是哪一种?
(A)试样的温度与砝码不同 (B)有气流产生
(C)天平梁两臂不等长 (D)空气浮力变化
(E)试样吸湿
- 使用分析天平称量,在加减砝码或取、放物体时,应把天平梁托起,这是为什么?
(A)防止指针的跳动 (B)防止天平盘摆动
(C)称量快速 (D)减少玛瑙刀口磨损
- 采用称量法对滴定管进行校准时,需选用下列哪种天平?
(A)电光分析天平 (B)摆动天平
(C)阻尼天平 (D)千分之一天平
- 递减称量法(差减法),最适于称量下列哪种样品?
(A)腐蚀天平盘的药品 (B)溶液或液体样品
(C)粉末状样品 (D)剧毒药品
(E)易吸水、易被氧化、易与 CO_2 作用的样品
- 为下列称量选择合适的天平:

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
名 称	摆动天平	普通天平	电光天平	半微量天平	微量天平
最大载重(g)	200	200	200	20	1
感 量	0.1g	1mg	0.1mg	0.01mg	1 μ g

- (1)称取 EDTA 16g, 配制标准溶液;
- (2)某铂片重约 4g 左右, 要求称准六位有效数字;
- (3)称取酸碱滴定法测定的某试样 0.1~0.2g;
- (4)称取淀粉, 配制 1% 淀粉指示剂溶液 200mL;
- (5)称取甲基橙, 配制 0.1% 甲基橙指示剂溶液 50mL;
- (6)用减量法称取标定 EDTA 溶液的基准物约 0.3g。
6. 某分析天平的零点为 0, 左臂长为 L_1 , 右臂长为 L_2 , 若在左盘上加重物 W_1 , 在右盘上加重物 W_2 , 测天平的平衡点为 -0.4mg ; 交换两盘中的重物后, 天平的平衡点仍为 -0.4mg 。这说明什么?
- (A) $W_1 - W_2 = 0.4\text{mg}$ (B) $W_2 - W_1 = 0.4\text{mg}$
- (C) $W_1 = W_2, L_1 > L_2$ (D) $W_1 = W_2, L_2 > L_1$
7. 下列哪些操作产生正误差?
- (A) 滴定管位于眼睛上方读取起始读数;
- (B) 滴定管位于眼睛下方读取起始读数;
- (C) 移液管未用试液淋洗三遍, 直接移取试液;
- (D) 采用固定重量称量法称取无水碳酸钠。
8. 用无水碳酸钠标定酸, 下面哪种操作是正确的?
- (A) 直接使用
- (B) 置于干燥器中干燥后备用
- (C) 在 $100\sim125^\circ\text{C}$ 加热后, 置于干燥器中冷却备用;
- (D) 在 $270\sim300^\circ\text{C}$ 加热后, 置于干燥器中冷却备用;
- (E) 在 $310\sim315^\circ\text{C}$ 加热后, 置于干燥器中冷却备用;
9. 使用碱式滴定管滴定的正确操作方法应是下面哪种?
- (A) 左手捏于稍高于玻璃球的近旁;
- (B) 右手捏于稍高于玻璃球的近旁;
- (C) 左手捏于稍低于玻璃球的近旁;
- (D) 右手捏于稍低于玻璃球的近旁。
10. 欲取 50mL 某溶液进行滴定, 要求容器量取的相对误差

$\leq 0.1\%$, 在下列量器中应选用哪一种?

- (A) 50mL 滴定管 (B) 50mL 容量瓶
(C) 50mL 量筒 (D) 50mL 移液管

11. 现需配制 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 请选用一最合适的仪器:

- (A) 酸式滴定管 (B) 容量瓶 (C) 刻度烧杯 (D) 量筒

12. 离心沉降时, 下列哪些操作是错误的?

- (A) 离心机套管的底部, 放有橡皮垫子或少量棉花;
(B) 用来离心的离心试管比套管稍高 $2\sim 3\text{mm}$;
(C) 离心管放置的位置对称, 各管盛溶液的高度基本相等;
(D) 使用电动离心机时, 将离心机盖子盖上;
(E) 在关闭电动离心机后, 用橡皮塞压离心机轴, 使其立即停止。

13. 需配制 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液, 请选一最合适的仪器量取浓酸:

- (A) 量筒 (B) 容量瓶
(C) 移液管 (D) 酸式滴定管

14. 用硼砂标准溶液标定盐酸时, 下列哪些仪器须用操作溶液淋洗三次?

- (A) 容量瓶 (B) 锥形瓶
(C) 滴定管 (D) 移液管

15. 在用碳酸钠标定盐酸时, 下列哪种操作是错误的?

- (A) 将锥形瓶用被标定 盐酸淋洗
(B) 使用碱式滴定管盛装 Na_2CO_3 标准溶液
(C) 将滴定管用 Na_2CO_3 标准溶液淋洗
(D) 固体 Na_2CO_3 完全干燥后, 再精称配制标准溶液

16. 氢氟酸要装在下面哪种瓶中?

- (A) 棕色玻璃瓶 (B) 无色玻璃瓶
(C) 塑料瓶 (D) 金属容器

17. 实验室中常用的干燥剂变色硅胶失效后呈何种颜色?
(A)蓝色 (B)黄色
(C)红色 (D)绿色
18. 下列哪一种干燥剂中吸湿能力最强?
(A)浓 H_2SO_4 (B)变色硅胶
(C) P_2O_5 (D) CaCl_2
(E) NaOH
19. 在实验室中,下列哪种物质最易引起火灾?
(A)乙醇 (B) CS_2
(C) CCl_4 (D)煤油
(E)乙酸
20. 配制 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液,取一定量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 晶体后,下列哪个步骤正确?
(A)溶于沸腾的蒸馏水中,加入 $0.1\text{gNa}_2\text{CO}_3$ 放入棕色瓶中保存
(B)溶于沸腾后冷却的蒸馏水中,加入 $0.1\text{gNa}_2\text{CO}_3$ 放入棕色瓶中保存
(C)溶于沸腾后冷却的蒸馏水中,加入 $0.1\text{gNa}_2\text{CO}_3$ 放入玻璃瓶中保存
(D)溶于沸腾的蒸馏水中,加入 $0.1\text{gNa}_2\text{CO}_3$ 放入玻璃瓶中保存
21. 实验室要将 100mL 纯水的 pH 值由 7 变到 4.7,需用多少 mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸?
(A) 0.1mL (B) 3mL
(C) 2mL (D) 1mL
(E) 0.02mL
22. 任何一个化学变化,影响平衡常数数值的因素是什么?
(A)反应产物的浓度 (B)催化剂
(C)体积 (D)温度

23. 微量成分分析是指被测成分的含量为多少?
(A) $>1\%$ (B) $<0.01\%$
(C) $0.01\% \sim 1\%$ (D) $0.01\% \sim 0.001\%$
24. 定量分析方法按试样用量分,可分为常量、微量、半微量、超微量等分析方法,常量分析的试样量是多少?
(A) $<0.1\text{mg}$ 或 $<0.01\text{mL}$ (B) $>0.1\text{g}$ 或 $>10\text{mL}$
(C) $0.1 \sim 0.01\text{g}$ 或 $1 \sim 10\text{mL}$ (D) $>0.5\text{g}$ 或 $>35\text{mL}$
25. 下列哪种作法是正确的?
(A) 热的含有机物质的溶液用高氯酸溶解
(B) 配制 1:1 的硫酸溶液,取好一定体积的硫酸,量取同体积的蒸馏水倒入硫酸中
(C) 原子吸收仪器不慎着火,用 CO_2 灭火器救火
(D) 使用 72 型分光光度计之前,开灯将硒光电池预热一下
26. 电器设备着火,不能使用的灭火器是什么?
(A) 二氧化碳灭火器 (B) 四氯化碳灭火器
(C) 泡沫灭火器 (D) 水
27. 可用哪种方法减少分析测试中的偶然误差?
(A) 进行对照试验 (B) 进行空白试验
(C) 增加平行试验的次数 (D) 进行仪器的校准
(E) 进行分析结果的校正
28. 误差的正确定义是(选择一个正确答案):
(A) 某一测量值与其算术平均值之差。
(B) 含有误差之值与真值之差。
(C) 测量值与其真值之差。
(D) 错误值与其真值之差。
29. 误差的绝对值与绝对误差是否:
(A) 相同 (B) 不同 (C) 接近
30. 常量滴定管可估计到 $\pm 0.01\text{mL}$,若要求滴定的相对误差小于 0.1% ,在滴定时,耗用体积应控制为:

- (A) 10—20mL (B) 20—30mL
(C) 30—40mL (D) 40—50mL
31. 微量分析天平可称准 $\pm 0.001\text{mg}$, 要使称量误差不大于 1% , 至少应称取试样为:
(A) 0.05g (B) 0.1g
(C) 0.15g (D) $\geq 0.2\text{g}$
32. 下列数值各有几位有效数字?
(A) 0.072; (B) 36.080; (C) 4.4×10^{-3} ;
(D) 6.023×10^{23} ; (E) 100; (F) 998;
(G) 1000.00; (H) 1.0×10^3 ;
(I) pH=5.2 时的 $[\text{H}^+]$ 。
33. 某人用差示光度分析法分析药物含量, 称取此药物试样 0.0520g, 最后计算此药物的含量为 96.24%。问该结果是:
(A) 合理 (B) 不合理 (C) 无所谓
34. 将 0.0089g BaSO_4 换算为 Ba。问计算时下列换算因数中, 选择较为恰当的数据为:
(A) 0.59; (B) 0.588; (C) 0.5884。
35. 用加热法驱除水分以测定 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的含量。称取试样 0.2000g, 已知天平称量误差为 $\pm 0.1\text{mg}$ 。试问分析结果应以几位有效数字报出?
(A) 一位 (B) 二位
(C) 三位 (D) 四位
36. 在下述的情况下, 哪种可以用空白试验的方法来消除所引起的系统误差?
(A) 在用 K_2SiF_6 容量法测硅时, 由于 K_2SiF_6 沉淀不完全
(B) 在用甲醛法测定铵盐中氮时, 所用甲醛溶液中含有少量游离酸
(C) 在用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时, 所用 NaOH 溶液中含有少量

Ca^{2+} 离子

(D) 标定 EDTA 用基准物 CaCO_3 中, 含有微量 CaO

37. 对白云石经两次平行测定, 得 CaO 含量为 30.20% 及 30.24%, 则 $\frac{30.20\% - 30.22\%}{30.22\%} \times 100\%$ 及

$\frac{30.24\% - 30.22\%}{30.22} \times 100\%$ 为两次测定的什么误差?

(A) 系统误差

(B) 绝对误差

(C) 相对误差

(D) 相对偏差

38. $\text{pH} = 0.04$ 其有效数字位数为多少?

(A) 一位

(B) 二位

(C) 三位

(D) 不确定

39. 称取 W_g 基准 NaCl , 溶解后移入 250mL 容量瓶中, 稀释至刻度配成标准溶液。用移液管吸取其分量来标定 AgNO_3 溶液的浓度。在下述情况下何种将使所标 AgNO_3 溶液的浓度偏低?

(A) 所用砝码的总校正值为负值

(B) 移液管的校正值为负值

(C) 容量瓶的校正值为正值

(D) 滴定管在所用容积区间的校正值为负值

40. 在下列测定中, 何种操作对结果产生正误差?

(A) 硫酸铈法测铁, 配制硫酸铈标准溶液时是在热的情况下稀释至容量瓶的标线

(B) 用减量法称取试样, 在试样倒出后使用了一个已磨损的砝码

(C) 用减量法称取试样, 试样倾出后发现原称量瓶中有一小块滤纸

(D) 草酸标定 NaOH 溶液, 配制标准草酸溶液用水稀释至刻度时, 弯月面的最高点在刻线上

41. 镍合金中镍的含量三次平行测定的结果为 30.51、30.52、30.55, 如果第四次的结果不为 Q 检验法所弃去, 则其最高值

是多少($Q = \frac{|x_{\text{疑}} - x_{\text{部}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}$); 当 $n=4$ 时, $Q_{0.90}=0.76$)?

(A) 30.58

(B) 30.63

(C) 30.67

(D) 30.69

42. 某工厂排放污水中含有 Cr^{6+} 离子, 其含量约为 $10 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 要求测定误差为 2%, 可选用下列何种方法测定?

(A) 硫酸亚铁铵滴定法

(B) 二苯胺基脲比色法

(C) EDTA 滴定法

(D) H_2O_2 还原 EDTA 滴定法

43. 下列情况中, 哪些情况能使测定结果产生正误差?

(A) 碘量法测定铜含量, 铜样中含有 Fe^{3+}

(B) 用 AgNO_3 标准溶液于 $\text{pH} 6.5 \sim 10.5$ 时, 测定 NH_4Cl 中 Cl^- 的量

(C) 以 BaSO_4 重量法测定 Ba^{2+} 时, 有少量 Fe^{3+} 的共沉淀产生

(D) 某试样在称量时吸潮了

44. 由于 Na_2CO_3 摩尔质量小, 称取一定量的 Na_2CO_3 基准物质处理后, 移入 250mL 容量瓶中稀释至刻度, 配成标准溶液。用移液管吸取其分量来标定 HCl 溶液的浓度, 所用容量瓶的校正值为正值, 将使 HCl 溶液的浓度产生什么结果?

(A) 偏高

(B) 偏低

(C) 无影响

45. 用基准硼砂标定 HCl 时, 操作中写明要加 50mL 水, 而实际上用了 100mL 水, 将对 HCl 的浓度产生什么影响?

(A) 偏高

(B) 偏低

(C) 无影响

46. 下面哪一个例子是缓冲溶液?

(A) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

(B) $\text{HCl} + \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

(C) $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH}$

(D) $\text{HCl} + \text{NaCl}$

(E) $\text{NaOH} + \text{NaCl}$

47. 下列哪组缓冲溶液, 接近于人体血浆的 pH 值?

(A) $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$

(B) $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$

(C) $\text{HCOOH} - \text{HCOO}^-$

(D) $\text{HAc} - \text{Ac}^-$

48. 缓冲溶液的缓冲容量大小与下列何种因素有关?
 (A) 缓冲溶液的总浓度 (B) 缓冲溶液的 pH 值
 (C) 外来酸碱的量 (D) 缓冲组份的浓度比
 (E) 缓冲溶液的总浓度和缓冲组份浓度比
49. 氨的电离常数为 1.8×10^{-5} , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液中 OH^- 的浓度是多少 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)?
 (A) 1.8×10^{-6} (B) 1.34×10^{-3}
 (C) 4.20×10^{-3} (D) 5.00×10^{-2}
 (E) 1.8×10^{-4}
50. 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸溶液中, 3.2% 的甲酸已电离, 它的电离常数是多少?
 (A) 9.6×10^{-3} (B) 2.1×10^{-4}
 (C) 1.25×10^{-6} (D) 4.8×10^{-5}
 (E) 2.1×10^{-8}
51. 在一定温度下, 将 1 mol SO_3 放入 1L 的反应器内, 当反应 $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 达到平衡时, 容器内有 0.6mol 的 SO_2 , 其平衡常数是下面哪一个值?
 (A) 0.36 (B) 0.68
 (C) 0.45 (D) 0.54
 (E) 0.18
52. 在质量分数为 80% 甲醇溶液中, 甲醇的摩尔分数是多少?
 (A) 0.3 (B) 0.5 (C) 0.2 (D) 0.9 (E) 0.7
53. 下述哪一种溶剂(或溶液)中, 含有 1mol 溶质称为 1 质量摩尔浓度的溶液?
 (A) 1L 溶剂 (B) 1L 溶液
 (C) 1kg 溶剂 (D) 1000g 溶液
 (E) 22.4L 溶液
54. 将 15g 的盐溶在 60g 水中, 溶液的质量分数为何值?
 (A) 25 (B) 20

- (C)15 (D)60
(E)37.5

55. 1mol 化合物 AB 与 1mol 化合物 CD 按 $AB + CD \rightarrow AD + CB$ 进行反应,达到平衡时,每一种反应物 AB 和 CD 都有 $3/4$ mol 转变为 AD 和 CB,体积没有变化,反应的平衡常数为下面哪一种数值?

- (A)9/16 (B)1/9
(C)16/9 (D)9
(E)16

56. 将 1.69g 氯化钠溶于 870g 水中,制成溶液,其质量摩尔浓度是多少?

- (A)1.00 (B)10.00
(C) 1.0×10^{-6} (D) 1.5×10^{-5}
(E) 3.3×10^{-2}

57. 14g 磷酸(相对分子质量=98)溶于 250g 水中,所生成的溶液的浓度为何值?

- (A) $0.14 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) $0.19 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
(C) $0.28 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (D) $0.57 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

58. 用 21.37mL、 $0.5066 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 碱溶液滴定了重 0.7500g 不纯的草酸样品,此样品中草酸 [$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (相对分子质量为 126)] 的百分含量是多少?

- (A)95 (B)11
(C)63 (D)84

(E)上述数值全不是

59. 某试样含有 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 , 称取试样 0.3010g 用 $0.1060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定时,以酚酞为指示剂,用去 20.10mL,继在此溶液中加入甲基橙作指示剂,共用去 HCl 47.70mL,则试样中 NaHCO_3 的含量应该用下面哪个表达式计算?

- (A) $\frac{0.1060 \times (47.70 - 20.10) \times \frac{\text{NaHCO}_3}{1000}}{0.3010} \times 100\%$;
- (B) $\frac{0.1060 \times (47.70 - 20.10 \times 2) \times \frac{\text{NaHCO}_3}{1000}}{0.3010} \times 100\%$;
- (C) $\frac{0.1060 \times 20.10 \times 2 \times \frac{\text{NaHCO}_3}{1000}}{0.3010} \times 100\%$;
- (D) $\frac{0.1060 \times 20.10 \times \frac{\text{NaHCO}_3}{1000}}{0.3010} \times 100\%$;

60. 某试样中磷的测定:使磷以 MgNH_4PO_4 形式沉淀出来,再灼烧为 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 形式称重,以求 P_2O_5 的含量,则化学因数的表达式哪一个正确?

- (A) $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ (B) $\frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{P}_2\text{O}_5}$
- (C) $\frac{2\text{P}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ (D) $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{MgNH}_4\text{PO}_4}$
- (E) $\frac{2\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$

61. 用 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 重量法测定某试样中 Mg 的百分含量时,换算因数用什么表示?

- (A) $\frac{\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ (B) $\frac{\text{MgO}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$
- (C) $\frac{2\text{MgO}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ (D) $\frac{2\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$

62. 根据 Fe_2O_3 测定 Fe_3O_4 ,其换算因数是什么?

- (A) $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (B) $\frac{2\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
- (C) $\frac{2\text{Fe}_3\text{O}_4}{3\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (D) $\frac{3\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

63. 根据 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 测定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,其换算因数用何表示式?

- (A) $\frac{\text{MgSO}_4}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ (B) $\frac{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$



64. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 溶液的 $[H^+]$ 用哪一式计算?

$$(A) \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{0.1}} \quad (B) \frac{K_w}{K_a} \times 0.1$$

$$(C) \sqrt{\frac{K_b}{0.1}} \quad (D) \frac{K_w}{K_b} \times 0.1$$

65. $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡啶和 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸等体积相混合, 溶液的 pH 值最接近下面哪一个值 (吡啶 $K_b = 1.7 \times 10^{-9}$)

(A) 5.5 (B) 3.5

(C) 9.0 (D) 7.0

(E) 8.0

66. H_2S 和 HS^- 的酸电离常数分别为 10^{-7} 和 10^{-13} , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2S 水溶液的 pH 值为何数值?

(A) 10^{-2} (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5

67. 弱酸性水溶液中的氢离子浓度可表示为下面哪一种?

(A) $14 - pOH$ (B) K_w / pOH

(C) $10^{-(14 - pOH)}$ (D) $10^{-(14 - pOH)}$

68. H_3PO_4 的 pK_1 、 pK_2 和 pK_3 分别是 2.12、7.21、12.32, 在下列不同 pH 值的溶液中, 哪个溶液中 HPO_4^{2-} 的分配百分数最大?

(A) 7.21 (B) 10

(C) 12.32 (D) 14

69. 已知某酸 HA 的电离常数为 K_a , 则在浓度为 $C \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的该酸溶液中, HA 的分布系数 δ_{HA} 为何表达式?

$$(A) \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (B) \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$(C) \frac{[H^+] \cdot [AC^-]}{K_a} \quad (D) \frac{[H^+] + [AC^-]}{K_a}$$

70. 10.0 mL 氨水需 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 4.0 mL 中和, 此氨水 10.0 mL 和盐酸 5.0 mL 的混合溶液中, 含各种离子数量的顺

序, 哪一个是正确的?

- (A) $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$ (B) $\text{H}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$
(C) $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{OH}^-$ (D) $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{OH}^- > \text{H}^+$
(E) $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{OH}^- > \text{Cl}^-$

71. 如果把醋酸钠固体加到醋酸的稀溶液中, 则 pH 值将会怎样?

- (A) 增高 (B) 不受影响 (C) 下降
(D) 先下降后增高 (E) 先增高后下降

72. 向 $0.06\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中加入足够量的醋酸钠, 即使溶液中醋酸钠的浓度为 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 醋酸的电离常数为 1.8×10^{-5} , 溶液中氢离子浓度约为多少?

- (A) $10.8 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (B) $5 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
(C) $3.6 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (D) $5 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
(E) $3 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

73. 下列混合溶液, 能用于做缓冲溶液的是哪种?

- (A) 50mL 、 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 加 50mL 、 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$
(B) 50mL 、 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 加 100mL 、 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(C) 100mL 、 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 加 50mL 、 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$
(D) 50mL 、 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 加 50mL 、 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$

74. 如果乙酸的离解常数是 1.75×10^{-5} , 则以什么比例混合乙酸和乙酸钠, 可得到 $\text{pH} = 6.2$ 的缓冲溶液?

- (A) $6.3/17.5$ (B) $6.3/1.75$
(C) $6.3/35$ (D) $6.3/175$

75. 在下面的几组溶液中, 哪一组能用来制备缓冲溶液?

- (A) KNO_3 和 NaCl (B) NaNO_3 和 BaCl_2
(C) K_2SO_4 和 Na_2SO_4 (D) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl

76. 把下列溶液各加纯水稀释 10 倍时, 其 pH 值变化最大的是哪种溶液?

- (A) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ (B) $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(C) $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH}$

(D) $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc} + 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$

77. pH=2 的溶液比 pH=6 的溶液的酸性高多少倍?

(A) 4 倍

(B) 12 倍

(C) 400 倍

(D) 10000 倍

78. pH=5 的溶液与 pOH=5 的溶液相比,其氢离子浓度有何关系?

(A) 相等

(B) 高 10 倍

(C) 高 2 倍

(D) 高 10000 倍

79. 醋酸铵水溶液呈何性质?

(A) 近中性

(B) 弱碱性

(C) 弱酸性

(D) 强酸性

80. 将浓度相同的下列溶液,等体积混合后,哪一种溶液能使酚酞指示剂显红色?

(A) 六次甲基四胺+盐酸

(B) 氢氧化钠+盐酸

(C) 氨水+醋酸

(D) 氢氧化钠+醋酸

81. 当溶液中 M, N 两种离子共存,今欲以 EDTA 滴定 M, 而 N 不干扰, 终点误差 $\leq 0.3\%$ ($\Delta pM = \pm 0.2$), 则要求满足下面哪个关系式?

(A) $\frac{C_M \cdot K_{MY'}}{C_N \cdot K_{NY'}} \geq 10^5$

(B) $\frac{C_M \cdot K_{MY'}}{C_N \cdot K_{NY'}} \geq 10^8$

(C) $\frac{C_M \cdot K_{MY'}}{C_N \cdot K_{NY'}} \geq 10^{-5}$

(D) $\frac{C_M \cdot K_{MY'}}{C_N \cdot K_{NY'}} \geq 10^{-8}$

82. 溶液中有 M, N 两种离子共存, 用 EDTA 选择滴定金属离子 M 时, N 离子不干扰, 需要控制一定的酸度, 在此酸度下, 下面哪种关系式正确(In 为指示剂)?

(A) $K_{MY'} > K_{NY'}$

(B) $K_{MY'} < K_{NY'}$

(C) $K_{MY'} > K_{MIn'}$

(D) $K_{MY'} < K_{MIn'}$

(E) MIn 与 In 应具有不同的颜色

83. 有一 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 的混合液, 若进行分别滴定, 应选用哪种羧基络合剂直接滴定?

- (A) EDTA ($\lg K_{CaY} = 10.69, \lg K_{BaY} = 7.86$)
 (B) DCTA ($\lg K_{Ca-DCTA} = 13.15, \lg K_{Ba-DCTA} = 8.64$)
 (C) DTPA ($\lg K_{Ca-DTPA} = 10.83, \lg K_{Ba-DTPA} = 8.87$)
 (D) HEDTA ($\lg K_{Ca-HEDTA} = 8.3, \lg K_{Ba-HEDTA} = 6.3$)
84. 当碘和 H_2S 反应生成游离硫时, 这个反应说明了什么?
 (A) 硫是比碘更强的氧化剂 (B) 硫的分子结构与碘相同
 (C) H_2S 是氧化剂 (D) S^{2-} 能被还原成游离硫
 (E) 碘可看成是比硫更强的氧化剂
85. 一氢氧化物沉淀, 加过量 $NH_3 \cdot H_2O$ 后, 仍不溶解, 它是哪种氢氧化物?
 (A) $Al(OH)_3$ (B) $Zn(OH)_2$
 (C) $AgOH$ (D) $Co(OH)_2$
 (E) $Cu(OH)_2$
86. 如果用 Ba^{2+} 沉淀 SO_4^{2-} 时, 选用下列哪种沉淀剂?
 (A) $Ba(NO_3)_2$ (B) $BaCl_2$
 (C) (A)、(B) 都行 (D) (A)、(B) 都不行
87. 以氢氧化物形式沉淀 Fe^{3+} 时, 选用下列何沉淀剂好?
 (A) 氨水 (B) $NaOH$
 (C) $Ba(OH)_2$ (D) KOH
88. 重量分析中使用的“无灰滤纸”是指每张滤纸的灰分为多重?
 (A) $1mg$ (B) 小于 $0.2mg$
 (C) 大于 $0.2mg$ (D) 等于 $2mg$
 (E) 没有重量
89. 用 SO_4^{2-} 使 Ba^{2+} 形成 $BaSO_4$ 沉淀时, 加入适量过量的 SO_4^{2-} , 可以使 Ba^{2+} 离子沉淀更完全, 这是利用何种效应?
 (A) 盐效应 (B) 酸效应
 (C) 络合效应 (D) 溶剂化效应
 (E) 同离子效应
90. 某溶液中含有 Pb^{2+} 和 Ba^{2+} , 它们的浓度都为 $0.010mol \cdot L^{-1}$,

逐滴加入 K_2CrO_4 溶液, 如 $K_{SpPbCrO_4} = 2.8 \times 10^{-13}$, $K_{SpBaCrO_4} = 1.2 \times 10^{-10}$, 问谁先沉淀?

- (A) 不能沉淀 (B) H_2CrO_4 先沉淀
(C) Pb^{2+} 先沉淀 (D) Ba^{2+} 先沉淀

91. 重量法进行无定形沉淀时的条件是什么?

- (A) 在稀溶液中加入电解质, 沉淀后进行陈化
(B) 在稀溶液中, 加电解质不断搅拌, 沉淀后陈化
(C) 在稀溶液中, 加热加电解质, 不断搅拌, 沉淀后陈化
(D) 在较浓溶液中, 加热加电解质, 沉淀后陈化
(E) 在较浓溶液中, 加热加电解质, 不需陈化

92. 氨水沉淀分离法中常加入 NH_4Cl 等铵盐, 可控制溶液 pH 为哪一个范围?

- (A) 5~6 (B) 7~8
(C) 8~9 (D) 10~11

93. 液-液萃取过程的本质是什么?

- (A) 将物质由疏水性转化为亲水性
(B) 将物质由亲水性转化为疏水性
(C) 将水合离子转化为络合物
(D) 将水合离子转化为溶于有机试剂的沉淀
(E) 将沉淀在有机相中转化为可溶性物质

94. 用紫外分光光度计可测定什么光谱?

- (A) 原子吸收光谱 (B) 分子吸收光谱
(C) 电子吸收光谱 (D) 原子发射光谱

95. 物质的颜色是由于选择性地吸收了白光中的某些波长的光所致, 硫酸铜呈现蓝色是由于它吸收了白光中的何种光波?

- (A) 蓝色光波 (B) 绿色光波
(C) 黄色光波 (D) 紫色光波

96. 在光度测定中, 当试剂和显色剂均有颜色时, 参比溶液可选用哪种溶液?

- (A)水
(B)加了试剂和显色剂的溶液
(C)将 1 份试液加入掩蔽剂掩蔽被测组分,再加试剂与显色剂
(D)未加显色剂只加入试剂的溶液
97. M,N 是两个不同浓度的同一有色物质溶液,于波长 λ 处测定,当 M 溶液使用 0.5cm 比色皿,N 溶液用 2cm 比色皿时,得到的吸光度值相同,则它们的浓度关系如何?
(A)M 是 N 的 4 倍 (B)N 是 M 的 4 倍
(C)M 是 N 的 $\frac{1}{4}$ 倍 (D)N 是 M 的 $\frac{1}{4}$ 倍
98. 朗伯一比耳定律说明,当一束单色光通过均匀的有色溶液时,有色溶液的吸光度与什么成正比?
(A)溶液的温度
(B)溶液的酸度
(C)溶液的浓度和液层厚度的乘积
(D)有色络合物的稳定性
99. 属于紫外可见分光光度计波长范围的是多少 nm?
(A)200~1000nm (B)420~700nm
(C)360~800nm (D)400~800nm
100. 某一溶液为无色,下列何种离子不能否定?
(A) Ni^{2+} (B) Cu^{2+}
(C) Fe^{3+} (D) Mn^{2+}
(E) Cr^{3+}
101. 下面哪些元素的化合物绝大多数是有色的?
(A)碱金属 (B)碱土金属
(C)卤素 (D)过渡元素
102. 鉴定 Fe^{2+} 常用的有机试剂是什么?
(A)丁二酮肟 (B) α -萘胺
(C)8-羟基喹啉 (D)邻二氮菲

103. 将 BaSO_4 与 PbSO_4 互相分离, 应该采用哪种试剂?
- (A) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B) NH_4Ac
 (C) HAc (D) H_2S
 (E) HCl
104. 在哪个离子溶液中加入亚铁氰化钾产生深蓝色沉淀?
- (A) Fe^{3+} (B) Al^{3+}
 (C) Cu^{2+} (D) Pb^{2+}
 (E) Fe^{2+}
105. 定性分析中采用空白试验的目的是为了什么?
- (A) 检查反应条件是否正确
 (B) 检查试剂是否失效
 (C) 检查试剂或蒸馏水是否含有被鉴定离子
 (D) 检查仪器是否洗净
106. 定性分析中, 对照试验的内容是什么?
- (A) 用蒸馏水代替试液, 采用与被鉴定离子同样的操作
 (B) 用已知某离子溶液代替试液, 采用与被鉴定离子同样的操作
 (C) 用其它离子溶液代替试液, 采用与被鉴定离子同样的操作
 (D) 用 HCl 溶液代替试液, 采用与被鉴定离子同样的操作
107. 从 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 的重量计算 As_2O_3 时, 换算因数 F 为何表达式?
- (A) $\frac{\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$
 (B) $\frac{2\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$
 (C) $\frac{3\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$
 (D) $\frac{6\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$

108. 在下述化合物中,酸性最强的是哪种化合物?
(A)RH (B)NH₃
(C)C₂H₂ (D)ROH
(E)HOH
109. 下列物质中哪一个是路易斯酸?
(A)HSO₄ (B)BF₃
(C)NH₄⁺ (D)HCl
110. 测定各种酸和碱(0.1mol · L⁻¹溶液)相对强度的方法是什么?
(A)用石蕊试纸试验每个溶液
(B)加海绵状锌观察气体的放出
(C)细心嗅每种溶液的气味
(D)用极谱仪测量每个溶液
(E)测量每个溶液的导电率
111. KMnO₄ 能稳定存在于何处?
(A)空气中 (B)水中
(C)碱液中 (D)稀 H₂SO₄ 溶液中
(E)HCl 中
112. 100℃的纯水,pH 值是多少?
(A)>7 (B)<7
(C)=7 (D)哪个都不是
113. 用 0.1mol · L⁻¹NaOH 滴定 0.1mol · L⁻¹HAc(pK_a=4.7)的 pH 突跃范围为 7.7~9.7,则可用 0.1mol · L⁻¹NaOH 滴定 0.1mol · L⁻¹pK_a=2.7 的某酸,pH 突跃范围为多少?
(A)5.7~8.7 (B)5.7~9.7
(C)6.7~10.7 (D)5.6~10.7
(E)7.7~10.7
114. 在 Fe³⁺,Mg²⁺,Ca²⁺,Al³⁺混合液中,用 EDTA 法测定 Fe³⁺,Al³⁺,要消除 Ca²⁺,Mg²⁺ 的干扰,最简便的方法是下面哪一

种方法?

- (A)控制酸度法 (B)沉淀分离法
(C)络合掩蔽法 (D)溶剂萃取法

115. 用 NaOH 标准溶液滴定 FeCl_3 溶液中的游离 HCl, Fe^{3+} 将引起干扰, 加入下列哪一种化合物, 可消除其干扰?

- (A)EDTA (B)Ca-EDTA
(C)柠檬酸三钠 (D)三乙醇胺

116. 用 NaBiO_3 将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 时, 用浓硝酸酸化而不用盐酸, 原因是什么?

- (A) HNO_3 是氧化酸, NO_3^- 参加反应有助于将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^-
(B) HNO_3 的酸性比盐酸强
(C) Cl^- 能被强氧化剂 MnO_4^- 所氧化
(D) NO_3^- 能催化 NaBiO_3 对 Mn^{2+} 的氧化作用

117. 25°C 时, AgCl 、 Ag_2CrO_4 的溶度积分别为 1.56×10^{-10} , 9.0×10^{-12} ; AgCl 的溶解度 S_{AgCl} 与 Ag_2CrO_4 的溶解度 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 的关系是什么?

- (A) S_{AgCl} 比 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 小 (B) S_{AgCl} 与 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 大
(C) S_{AgCl} 与 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 相等 (D) S_{AgCl} 比 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 大 2 倍

118. 沉淀陈化的作用是什么?

- (A)使沉淀作用完全 (B)加快沉淀速度
(C)使小晶粒转化为大晶粒 (D)除去表面吸附的杂质

119. 微量稀土离子可以用 CaC_2O_4 来进行共沉淀分离, 它是利用了何种性质?

- (A)利用生成混晶进行共沉淀分离
(B)利用胶体的凝聚作用进行共沉淀分离
(C)利用形成离子络合物进行共沉淀分离
(D)利用生成螯合物进行共沉淀分离
(E)利用表面吸附作用进行共沉淀分离

120. 离子交换的亲合力是指哪种能力?
(A)离子在离子交换树脂上的吸附力
(B)离子在离子交换树脂上的交换能力
(C)离子在离子交换树脂上的吸引力
(D)交换树脂对离子的选择性吸收
(E)交换树脂对离子的渗透能力
121. 在同一种离子交换柱上,对同价离子来说,不同离子的亲合力主要决定于什么性质?
(A)离子半径越小,离子的亲合力则越大
(B)原子序数越小,离子的亲合力则越大
(C)离子水合程度越大,离子的亲合力则越大
(D)水合离子半径越小,离子的亲合力则越大
122. 在实验室中,离子交换树脂有何作用?
(A)鉴定阳离子 (B)富集微量物质
(C)作酸碱滴定的指示剂 (D)作干燥剂或气体净化剂
(E)净化水以制备纯水
123. 用蒸馏操作分离混合物的基本依据是下列性质的哪种差异?
(A)密度 (B)挥发度
(C)溶解度 (D)化学性质
124. 在分光光度法中,浓度测量的相对误差较小($<4\%$)的吸光度范围是多少?
(A)0.01~0.09% (B)0.1~0.2
(C)0.2~0.7 (D)0.8~1.0
(E)1.1~1.2
125. 某物质的摩尔吸光系数(ϵ)最大,说明什么问题?
(A)光通过该物质溶液的厚度厚
(B)该物质的溶液浓度大
(C)该物质对某波长的光吸收能力很强
(D)测定该物质的灵敏度

126. 在分光光度法中,测定结果的相对误差与被测物浓度的关系如何?
- (A)随浓度增大而增大
(B)随浓度增大而减小
(C)在浓度增大过程中出现一个最低值
(D)在浓度增大过程中出现一个最高值
(E)与浓度无关
127. 哪种氢氧化物既溶于 NaOH,又能溶于 NH_3 中?
- (A) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (B) $\text{Ni}(\text{OH})_2$
(C) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (D) $\text{Cd}(\text{OH})_2$
(E) $\text{Al}(\text{OH})_3$
128. 镧系元素随着原子序数的增加,其原子半径有何变化?
- (A)随之加大 (B)随之减少
(C)基本不变 (D)随之加大,但有个别元素例外
(E)随之减少,但有个别元素例外
129. 用 NaOH 溶液滴定硼酸,须在硼酸溶液中加入大量
- (A)乙醇 (B)丙三醇
(C)甘露醇 (D) H_2O
130. 甲基红的 pH 变色范围是 4.4(红)~6.2(黄),溴甲酚绿的 pH 变色范围是 4.0(黄)~5.6(蓝),将这两种指示剂按一定比例混合后的变色点 pH 为 5.1。将这种混合指示剂用于以 NaOH 标准溶液滴定 HAc 试液,试问滴定终点时指示剂由何色变为何色。
- (A)由红色变为蓝色 (B)由红色变为黄色
(C)由黄色变为蓝色 (D)由绿色变为红色
(E)由酒红色变为绿色
131. 用于表示样本平均值的离散程度时,所采用的统计量是
- (A)标准偏差 S (B)变异系数 CV
(C)全距 R (D)平均值的标准偏差 $S_{\bar{x}}$

132. 若单次测量的平均偏差为 δ , 则平均值 \bar{x} 的平均偏差为
 (A) δ (B) δ/\sqrt{n}
 (C) $\sqrt{n}\delta$ (D) δ/n
133. $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{HF}_2$ 溶液的 pH 是多少(已知 $\text{NH}_4^+:\text{pK}_a' = 9.25$, $\text{HF}:\text{pK}_a = 3.17$)
 (A) 1.58 (B) 3.18
 (C) 6.21 (D) 9.25
134. 用 NaOH 滴定浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HF, HCN, CHCl_2COOH 的混合溶液时, 在滴定曲线上可得到
 (A) 1 个突跃 (B) 2 个突跃
 (C) 3 个突跃 (D) 无突跃
135. 对 Fe_3O_4 的滴定度为 $0.005585\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 其量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)为
 (A) 0.00804 (B) 0.01166
 (C) 0.01608 (D) 0.02412
136. 于非缓冲溶液中用 EDTA 溶液滴定一金属离子溶液的 pH 值是
 (A) 升高 (B) 降低 (C) 不变
137. 二乙三氨五乙酸(EDPA, 用 H_5L 表示) 的五个 pK_a 值分别是 1.94, 2.87, 4.37, 8.69 和 10.56, 请向下列何种 pH 值时, 溶液中的 HL^{4-} 组分的浓度最大?
 (A) 1.94 (B) 2.87
 (C) 5.00 (D) 9.62
138. 莫尔法测定 Cl^- 的含量时, 要求介质为中性或弱碱性, 若溶液酸度过高, 则有
 (A) AgCl 沉淀不完全 (B) AgCl 沉淀易胶溶
 (C) Ag_2CrO_4 沉淀不易形成 (D) AgCl 沉淀吸附 Cl^- 增强
139. 用 EDTA 直接滴定有色金属离子, 终点所呈现的颜色是:

- (A)指示剂—金属离子络合物的颜色
 (B)游离指示剂的颜色
 (C)EDTA—金属离子络合物的颜色
 (D)上述 B 与 C 的混合颜色
140. 以下各混合酸(碱)中,能准确滴定其中强酸(或强碱)的是:
 (A) $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pK}_a = 9.26$)
 (B) $\text{HCl} + \text{HAc}$ ($\text{pK}_a = 4.74$)
 (C) $\text{HCl} + \text{氯乙酸}$ ($\text{pK}_a = 2.86$)
 (D) $\text{NaOH} + \text{NH}_3$ ($\text{pK}_b = 4.74$)
141. 有甲、乙、丙三瓶同体积同浓度的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaHC_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,若用 HCl 或 NaOH 调节至同样 pH,最后补加水至同样体积,此时 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 是:
 (A)甲瓶最小 (B)乙瓶最大
 (C)丙瓶最小 (D)三瓶相等
142. 用纸上色层上行法分离物质 A 和 B 时,已知 A 组分的比移值 $R_{f(A)} = 0.45$, B 组分的比移值 $R_{f(B)} = 0.63$,欲使分离后, A、B 两组分的斑点中心之间的距离为 2.0cm,那末色层用的滤纸条的长度(cm)至少应为:
 (A) 9 (B) 10
 (C) 11 (D) 15
143. 已知在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中, $\varphi^{\theta'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68\text{V}$, $\varphi^{\theta'}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14\text{V}$,计算以 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 至 99.9%、100%、100.1% 时的电位分别为:
 (A) 0.23V、0.32V、0.50V (B) 0.50V、0.41V、0.32V
 (C) 0.17V、0.32V、0.56V (D) 0.23V、0.41V、0.50V
144. $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液,因保存不当,吸收了 CO_2 ,用此溶液测定 HAc 的含量,将会使结果:
 (A)偏高 (B)偏低 (C)无影响

【填空题】

1. 电光分析天平标尺向右边跑,说明_____边重。
2. 写出实验室用纯水的常用制备方法_____和_____。
3. 在容量分析中,配制氢氧化钠标准溶液必须用煮沸过的蒸馏水,目的是为了_____。
4. 为了防止汞蒸气中毒,应在实验室墙_____端,装排气风扇。
5. 实验室中常用离子交换法制备纯水,主要是将待处理水流经_____树脂柱后,使水中_____等离子除去。再经过_____树脂柱后,使_____等离子除去。为提高柱子的交换能力及效果,常使用_____混合交换柱。
6. 玛瑙研钵的主要成分是_____,使用时不能接触_____试剂。
7. 优级纯、分析纯和化学纯试剂的英文缩写分别为_____,_____和_____。按纯度由低到高的顺序为_____,_____,_____。
8. 平均偏差和标准偏差是用来衡量分析结果的_____,当平行测定次数 $n < 20$ 时,常用_____偏差表示。
9. 用四次分别测定,测得溶液量浓度结果为 0.2041、0.2049、0.2039 和 0.2043。列式表明;平均值 $\bar{x} =$ _____,平均偏差 $\bar{d} =$ _____,标准偏差 $S =$ _____,变异系数 $CV =$ _____。
10. 多元酸能被准确滴定的条件是_____,分步滴定的条件是_____。
11. 酸碱指示剂的选择原则是_____。
12. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液的质子平衡式是_____。
13. 今有除去 CO_3^{2-} 的氢氧化钠标准溶液,因保存不当,又吸收了 CO_2 ,若以它测定盐酸时,选甲基橙指示终点,所得盐酸浓度_____。

14. 分析纯的盐酸不能用作酸碱滴定的基准物质, 其原因是
 _____, 只是_____盐酸才可能用做基准物质。

15. 在下列各滴定中, 应选择哪种指示剂

No	滴 定 类 型	指示剂
(1)	NaOH 滴定 H_3PO_4 至第一化学计量点	
(2)	NaOH 滴定 H_3PO_4 至第二化学计量点	
(3)	HCl 滴定吸收了 CO_2 的 NaOH 溶液总碱量	

16. 在络合滴定中, 由于_____的存在, 使_____参加主反应能力降低的效应称为酸效应; 由于_____的存在, 使_____参加主反应的能力降低的效应称为络合效应。

17. 设络合物 MX_4 的逐级稳定常数为 k_1, k_2, k_3, k_4 , 则其第三级积累稳定常数 $\beta_3 = \underline{k_1 k_2 k_3}$; 第二级不稳定常数 $k'_2 = \underline{\frac{1}{k_2}}$; 总稳定常数 $K_{\text{稳}} = \underline{k_1 k_2 k_3 k_4}$; 总不稳定常数 $K'_4 = \underline{\frac{1}{k_1 k_2 k_3 k_4}}$

18. 用 EDTA 标准溶液进行铅、铋的连续滴定时, 首先控制 pH 为_____时, 加入_____指示剂, 滴定_____; 然后用_____调节 pH 为_____时, 再滴定_____至溶液为_____色。

19. 用重铬酸钾法测铁矿中全铁时, 滴定前要加入_____, 加入后要_____滴定, 因为_____。

20. 碘量法就是利用 I_2 的_____性和 I^- 的_____性。

21. 国际规定以标准氢电极作为标准电极, 指定在_____℃时, 把纯氢气体在_____大气压下通入氢离子活度为_____的溶液中, 这样构成的氢电极就叫标准氢电极, 并人为地规定它的电极电位等于_____V。

22. 用碘量法测定铜合金中铜含量, 加入 NH_4HF_2 的作用是_____, 终点前加入 NH_4SCN 的目的是_____。

23. 碘量法中常使用的标准滴定液是_____它长期放置后不稳定, 配制此溶液的水需预先_____, 此标准滴定液用_____来标定。
24. 使用还原剂_____还原 Fe^{3+} 时, 要_____滴加, 因为_____, 还原剂不能加过量, 否则结果_____; 如不慎过量, 可滴加_____溶液至使溶液呈_____色。
25. 电对的电位越高, 其_____态的_____能力越强; 电对的电位越低, 其_____态的_____能力越强。
26. 在容量分析中, 配制高锰酸钾标准溶液, 必须将高锰酸钾与蒸馏水共沸半小时以上, 其目的是_____。
27. 在沉淀滴定中, 佛尔哈德法使用的指示剂是_____。法扬司法使用的指示剂是_____。
28. AgCl 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中的溶解度比在水中_____, 因为_____效应; AgCl 在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中的溶解度比在水中_____, 因为_____效应。
29. 重量分析中, 对称量形式的要求, 一是称量形式的摩尔质量要_____, 二是在称量形式中被测元素的百分含量要_____。
30. 二氯化汞的溶度积为 4×10^{-15} , 但测定它的溶解度为 $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 原因是_____。
31. 物质中常见的亲水基团有_____, _____, _____等; 物质中常见的疏水基团有_____基、_____基、_____基和_____基等。
32. 用纯水洗玻璃仪器时, 使其既干净又节约用水的方法, 是_____。
33. 利用光度法测定络合物的组成(配位数), 常用的基本方法_____法、_____法。
34. 朗伯-比耳定律的表达式是 $\lg \frac{I_0}{I} = A = \epsilon b C$, 这里 I_0 是

- _____；I 是_____；A 是_____，b 是_____，常用单位是_____；当浓度 C 的单位以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示时，则常数 ϵ 称为_____。
35. 溶液的颜色与滤光片的颜色关系为_____，吸光度 A 与透光率成 $A = -\lg T$ 关系。
36. 当光束照射到物质上时，光与物质发生相互作用，于是产生光的_____、_____、_____、_____等现象。光度分析主要是利用物质对光的_____性质。
37. 光度计的种类和型号繁多，但都是由下列基本部件组成_____、_____、_____、_____。
38. 符合比耳定律的有色溶液的浓度改变时，其最大吸收峰位置_____，吸光度_____，摩尔吸光系数_____。
39. 在进行分析前，首先要保证所取试样具有_____，采集与制备试样的具体步骤应根据_____、_____、_____等来决定。
40. 在原子吸收光谱中，某一元素的原子蒸气，吸收光源所发射的_____，而使入射光减弱，这种吸收是符合比耳定律的。
41. 水浴的加热温度是_____℃，空气浴的加热温度是_____℃，油浴的加热温度是_____℃，砂浴的加热温度是_____℃。
42. 比色分析时，滤光片的选择应根据溶液的颜色来决定，即滤光片透过最大的单色光波长应是溶液 λ_{max} 最大的单色光波长。
43. 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH (甲基橙作指示剂) 比用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl (酚酞指示剂) 所得的 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$ 体积比 1。
44. 写出邻苯二甲酸氢钾的共轭酸碱对_____，和质子化的氨基乙酸的共轭酸碱对_____。
45. BaSO_4 沉淀中包夹了 BaCl_2 ，对于测定 SO_4^{2-} 来说，引入了

- _____ 误差,对于测定 Ba 来说,引入了 _____ 误差,若 BaSO_4 中包夹了 H_2SO_4 ,则对 S 的测定产生了 _____ 误差,而对 Ba 的测定则 _____。
46. 某计算式为 $x=4A-3B$,若 $S_A=S_B=0.10$,则 $S_x=$ _____。
47. HAc 是 HClO_4 和 HCl 的 _____ 溶剂, H_2O 是 HClO_4 和 HCl 的 _____ 溶剂。
48. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的质子条件是 _____。

参考答案

【选择题】

1. (D) 2. (D) 3. (D) 4. (E)
5. (1)(A), (2)(D), (3)(C), (4)(A), (5)(B)、(C), (6)(C)
6. (D) 7. (A) 8. (D) 9. (A) 10. (D) 11. (B)
12. (E) 13. (A) 14. (C)、(D) 15. (A) 16. (C)
17. (C) 18. (C) 19. (B) 20. (B) 21. (E) 22. (D)
23. (C) 24. (B) 25. (D) 26. (C)、(D) 27. (C) 28. (C)
29. (B) 30. (B) 31. (D)
32. (A)(2 位), (B)(5 位), (C)(2 位), (D)(4 位), (E)(不定), (F)(4 位), (G)不定, (H)(2 位), (I)(1 位)
33. (B) 34. (B) 35. (C) 36. (B)(C) 37. (D) 38. (B)
39. (D) 40. (A)(B)(D) 41. (C) 42. (B) 43. (A)(B)(C)
44. (B) 45. (C) 46. (A) 47. (A) 48. (E) 49. (B)
50. (B) 51. (B) 52. (E) 53. (C) 54. (B) 55. (D)
56. (E) 57. (D) 58. (E) 59. (B) 60. (A) 61. (D)
62. (C) 63. (D) 64. (A) 65. (A) 66. (D) 67. (D)
68. (B) 69. (A) 70. (C) 71. (A) 72. (D)
73. (B)(C)(D) 74. (D) 75. (D) 76. (A) 77. (D)

78. (D) 79. (A) 80. (D) 81. (A) 82. (A)(C)(E)
 83. (B) 84. (E) 85. (A) 86. (B) 87. (A) 88. (B)
 89. (E) 90. (C) 91. (E) 92. (C) 93. (B) 94. (B)
 95. (C) 96. (C) 97. (A)(D) 98. (C) 99. (A) 100. (D)
 101. (D) 102. (D) 103. (B) 104. (A) 105. (C)
 106. (B) 107. (C) 108. (E) 109. (B) 110. (E)
 111. (D) 112. (B) 113. (B) 114. (A) 115. (B)
 116. (C) 117. (A) 118. (C) 119. (E) 120. (B)
 121. (D) 122. (E) 123. (B) 124. (C) 125. (C)(D)
 126. (C) 127. (C) 128. (B) 129. (B)(C) 130. (E)
 131. (D) 132. (B) 133. (B) 134. (A) 135. (D)
 136. (B) 137. (D) 138. (C) 139. (D) 140. (A)
 141. (D) 142. (C) 143. (A) 144. (A)

【填空题】

1. 右 2. 离子交换法, 蒸馏法 3. 除去 CO_2 的影响 4. 下
 5. 阳离子交换, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} , 阴离子交换, SO_4^{2-} 、 Cl^- , 阴、阳
 离子
 6. SiO_2 , HF 。 7. GR, AR, CP, CP、AR、GR 8. 精密度, 标准。

9. (A) $\frac{\sum_{i=1}^4 x_i}{4}$ (B) $\frac{\sum |d|}{4}$ (C) $\sqrt{\frac{\sum d^2}{4-1}}$ (D) $\frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$

10. $K_a C \geq 10^{-8}$, $K_{a1}/K_{a2} > 10^5$

11. 指示剂变色范围部分或全部落在滴定的 pH 突跃范围之内

12. $[\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$

13. 不变 14. 含量不确定, 恒沸

15. (1) 甲基红, (2) 百里酚酞, (3) 甲基橙

16. H^+ , 配位体, 其它络合剂, 金属离子

17. $k_1 k_2 k_3$, $\frac{1}{k_3}$, $k_1 k_2 k_3 k_4$, $\frac{1}{k_1 k_2 k_3 k_4}$

18. I^- , XO , Bi^{3+} , $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 5~6, Pb^{2+} , 黄
19. 硫磷混酸, 立即, 在硫磷混酸中 Fe^{2+} 更易被氧化
20. 氧化性, 还原性 21. 298K, 100KPa, $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, O
22. 控制 pH 3~4 及掩蔽 Fe^{3+} , $\text{CuI} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{CuSCN} \downarrow + \text{I}^-$ 释放出 CuI 吸附的 I_2 , 产生溶解度更小的 CuSCN, 使沉淀趋于完全
23. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 煮沸, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
24. SnCl_2 , 趁热逐滴, 还原反应需在加热时进行, 偏高, 2% 的 KMnO_4 , 浅黄
25. 氧化, 氧化, 还原, 还原
26. 使溶液中可能存在的还原性物质完全氧化为 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
27. 铁铵矾, 吸附指示剂
28. 小, 同离子, 大, 络合 29. 大, 小
30. HgCl_2 的固有溶解度大
31. $-\text{OH}^-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, 烃, 卤代烃, 芳香, 苯胺
32. 少量多次 33. 摩尔比, 连续变化
34. 入射光强度, 透射光强度, 吸光度, 液层的厚度, cm, 摩尔吸光系数
35. 互补, $A = \lg \frac{1}{T}$
36. 反射, 散射, 吸收, 透射, 选择性吸收
37. 光源, 单色器, 吸光池, 检测量 38. 不变, 改变, 不变
39. 代表性, 待测试样性质, 均匀程度, 数量 40. 特征谱线
41. $<98^\circ\text{C}$, $<300^\circ\text{C}$, $<300^\circ\text{C}$, $<400^\circ\text{C}$
42. 吸收 43. 大
44. $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{KC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$,
 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
45. 正, 负, 负, 无影响 46. 0.5
47. 分辨, 拉平
48. $[\text{H}^+] = 0.1 + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$

第四章 有机化学

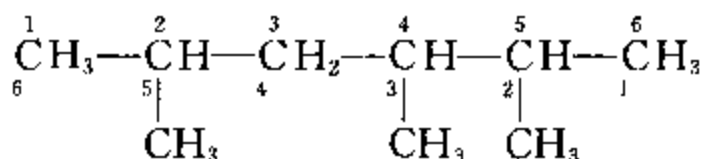
4.1 有机物系统命名法

根据 IUPAC 命名法及 1980 年中国化学学会命名原则,按各类化合物分述如下。

1. 带支链烷烃

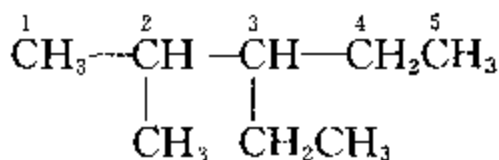
主链 选碳链最长、带支链最多者。

编号 按最低系列规则。从靠侧链最近端编号,如两端号码相同时,则依次比较下一取代基位次,最先遇到最小位次定为最低系统(不管取代基性质如何)。例如,



命名为 2,3,5-三甲基己烷,不叫 2,4,5-三甲基己烷,因 2,3,5 与 2,4,5 对比是最低系列。

取代基次序 IUPAC 规定依英文名第一字母次序排列。我国规定采用立体化学中“次序规则”:优先基团放在后面,如第一原子相同则比较下一原子。例如,

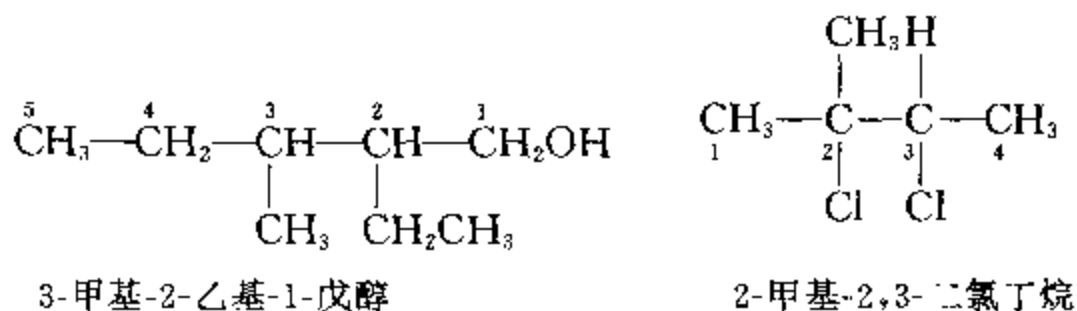


称 2-甲基-3-乙基戊烷,因 $\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$,故将 $-\text{CH}_3$ 放在前面。

2. 单官能团化合物

主链 选含官能团的最长碳链、带侧链最多者,称为某烯(或炔、醇、醛、酮、酸、酯、……)。卤代烃、硝基化合物、醚则以烃为母体,以卤素、硝基、烃氧基为取代基,并标明取代基位置。

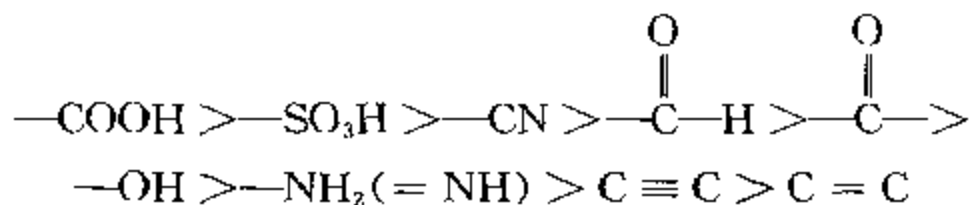
编号 从靠近官能团(或上述取代基)端开始,按次序规则优先基团列在后面。例如,



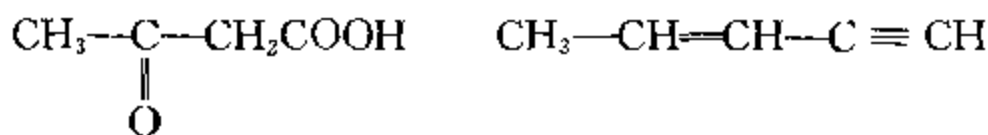
3. 多官能团化合物

(1) 脂肪族

选含官能团最多(尽量包括重键)的最长碳链为主链。官能团词尾取法习惯上按下列次序,

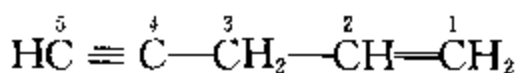


如烯、炔处在相同位次时则给双键以最低编号。例如,



3-丁酮酸或 3-氧代丁酸

3-戊烯-1-炔

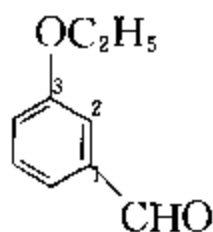


1-戊烯-4-炔

(2) 脂环族、芳香族

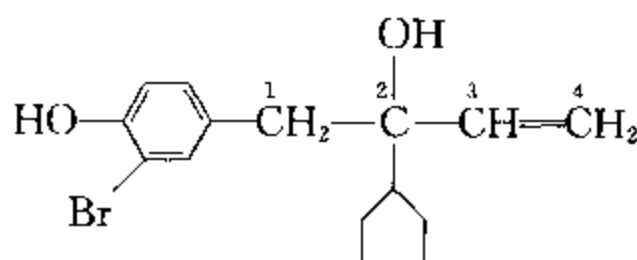
如侧链简单,选环作母体;如取代基复杂,取碳链作主链。例

如：



3-乙氧基苯甲醛

(选苯为母体, CHO 为词尾)

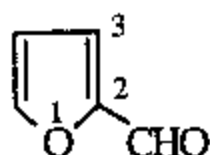


1-(4-羟基-3-溴苯基)-2-环戊基-3-丁烯-2-醇

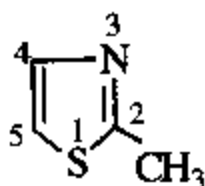
(选醇作为词尾)

(3) 杂环

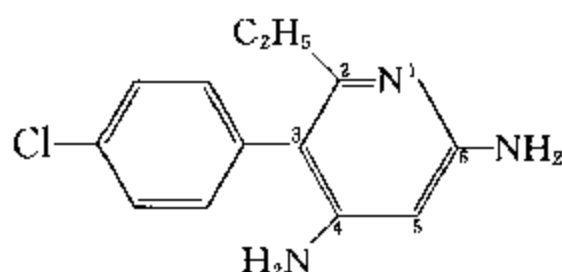
从杂原子开始编号, 有多种杂原子时, 按 O、S、N、P 顺序编号。例如：



2-呋喃甲醛(糠醛)



2-甲基噻唑

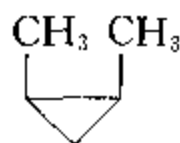


2-乙基-3-(4-氯苯基)-4,6-二氨基吡啶

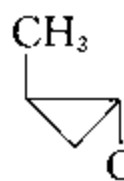
4. 顺反异构体

(1) 顺反命名法

环状化合物用顺、反表示。相同或相似的原子或基团处于同侧称为顺式, 处于异侧称为反式。例如,



为顺式



为反式

(2) Z, E 命名法

化合物中含有双键时用 Z、E 表示。按“次序规则”比较双键原子所连基团大小, 较大基团处于同侧称为 Z, 处于异侧称为 E。

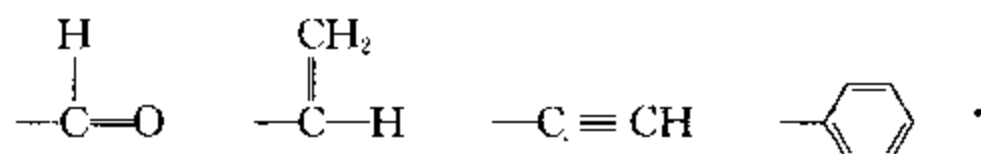
次序规则是：

(1) 原子序数大的优先, 如 $I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > H$, 未共享电子对：为最小；

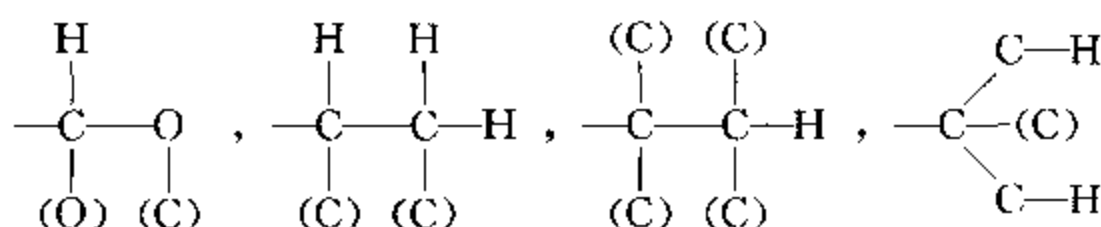
(Ⅱ) 同位素质量高的优先, 如 $D > H$;

(Ⅲ) 二个基团中第一个原子相同时, 依次比较第二、第三个原子;

(Ⅳ) 重键

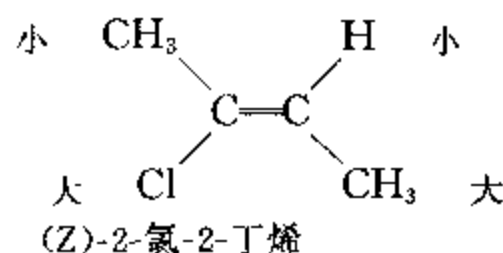
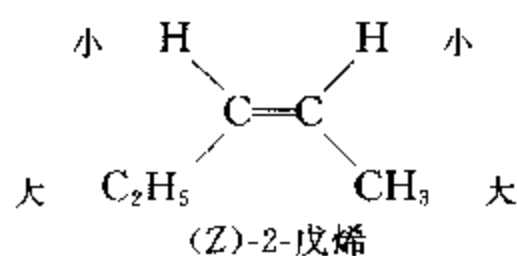


分别可看作



(Ⅴ) Z 优先于 E, R 优先于 S。

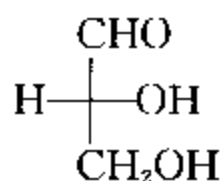
例如



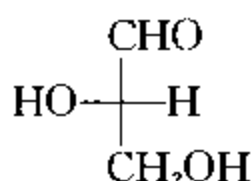
5. 旋光异构体

(1) D, L 构型

主要应用于糖类及有关化合物, 以甘油醛为标准, 规定右旋构型为 D, 左旋构型为 L。凡分子中离羰基最远的手性碳原子的构型与 D-(+)-甘油醛相同的糖称 D 型; 反之属 L 型。例如,



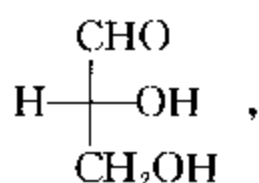
D-(+)-甘油醛



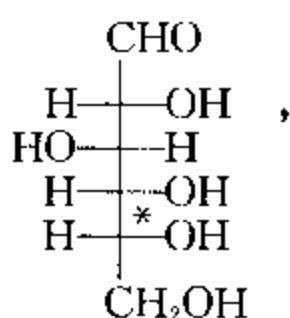
L-(-)-甘油醛

氨基酸习惯上也用 D、L 标记。除甘氨酸无旋光性外， α -氨基酸碳原子的构型都是 L 型。

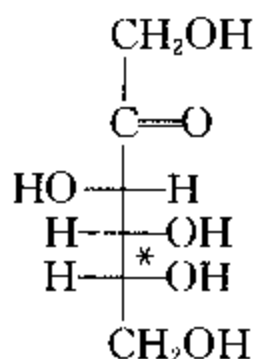
其余化合物可以通过化学转变的方法，与标准物质相联系确定。例如：



D-(+)-甘油醛



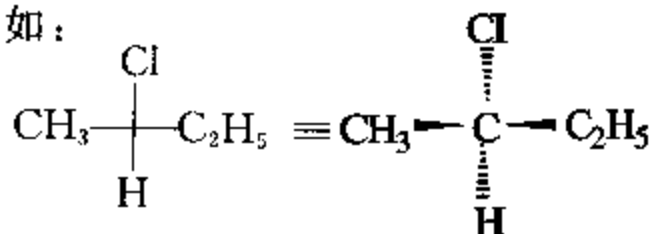
D-(+)-葡萄糖



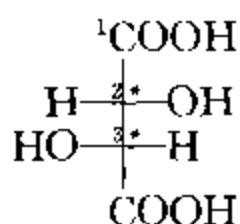
D-(-)-果糖

(2) R, S 构型

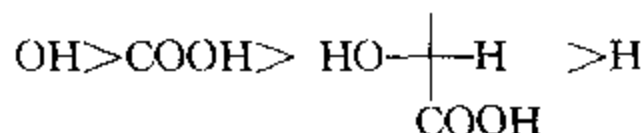
含一个手性碳原子化合物 Cabcd 命名时，先将手性碳原子上所连四个原子或基团按“次序规则”由大到小排列（比如 $a > b > c > d$ ），然后将最小的 d 放在远离观察者方向，其余三个基团指向观察者，则 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 顺时针为 R，逆时针为 S；如 d 指向观察者，则顺时针为 S，逆时针为 R。在实际使用中，最常用的表示式是 Fischer 投影式，例如：



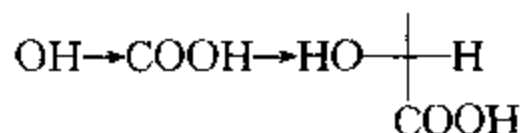
称为 (R)-2-氯丁烷。因为 $\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$ ，最小基团 H 在 C 原子上下（表示向后），处于远离观察者的方向，故命名法规定 $\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3$ 顺时针为 R。又如，



命名为(2R,3R)-(+) -酒石酸,因为



C₂ 的 H 在 C 原子左右(表示向前),处于指向观察者的方向,故按命名法规定,虽然



逆时针,C₂ 为 R。C₃ 与 C₂ 亦类似。

4.2 异构现象和立体化学

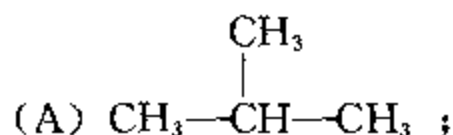
具有相同分子式而有不同的分子结构、性质相异的化合物叫做同分异构体。

1. 构造异构

分子式相同而构造式不同,即分子中原子互相连接的方式和次序不同,称构造异构。有碳架异构、位置异构、官能团异构、互变异构。

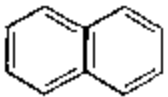
【例 1】C₄H₁₀ 的烃中没有 -CH₂- ,这个化合物的构造式如何?

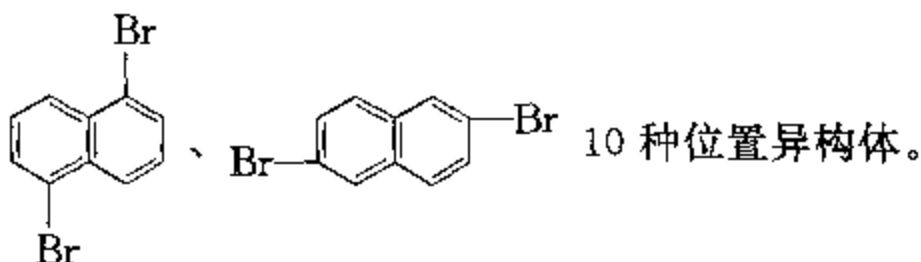
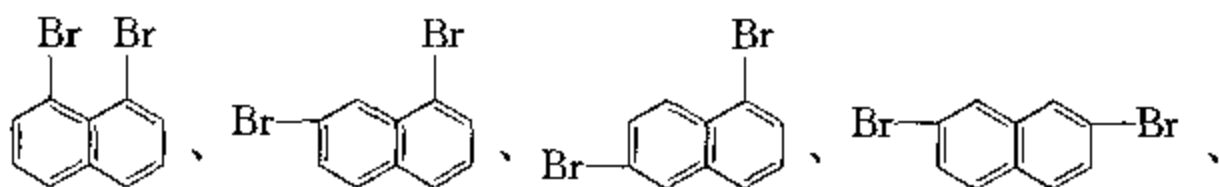
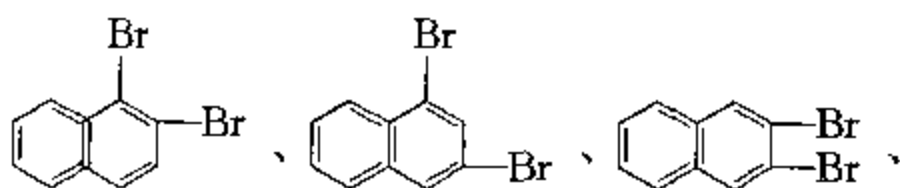
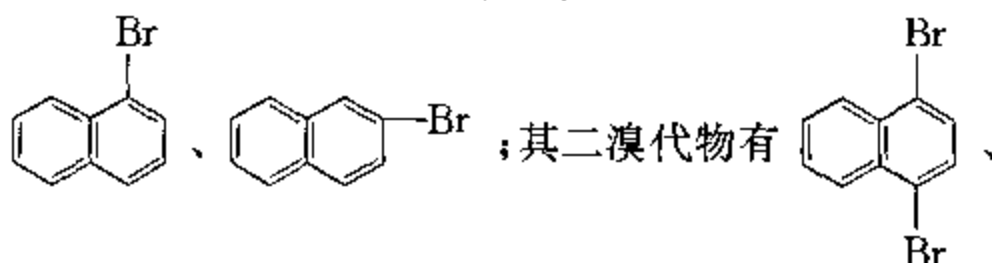
解:C₄H₁₀ 有二个碳架异构体:



(B) CH₃CH₂CH₂CH₃, 故答案为(A)。

【例 2】某有机化合物分子式为 $C_{10}H_8$ ，某一溴代化合物有 2 种，其二溴代化合物有几种？

解：此化合物为萘 。其一溴代物有两种位置异构体



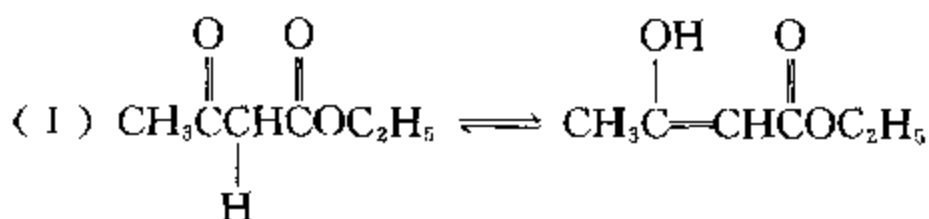
【例 3】丁醇的同分异构体是哪一个？

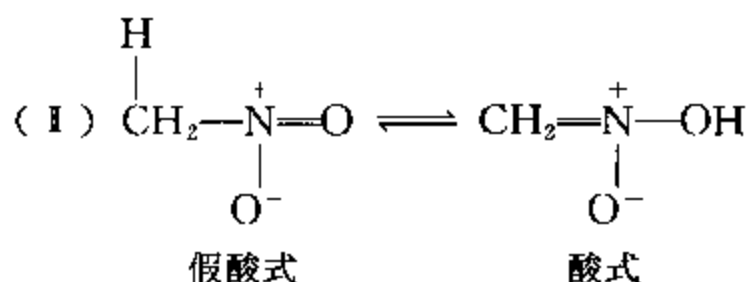
(A) 2-丁酮 (B) 乙酸乙酯 (C) 丁酸 (D) 乙醚

解：丁醇 $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 和乙醚 $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ 分子式相同，均为 $C_4H_{10}O$ ，但官能团不同，为官能团异构，故答案为 (D)。

【例 4】写出乙酰乙酸乙酯 (I)、硝基甲烷 (II) 的互变异构体。

解：





β -酮酯类以及脂肪硝基化合物在酸或碱催化作用下,有酮式和烯醇式异构体同时存在,并迅速互变,构成动态平衡体系,称互变异构体。它们在化学上可以区分,并能各自分离成纯物质,其差异在于电子分布和某一相对流动原子或基团位置不同(大多数情况下是H)。能使烯醇式稳定的因素有:(1)能使双键稳定的因素,如C=O或Ph能与C=C双键共轭;(2)分子内氢键的形成。

2. 立体异构

构造式相同但原子或基团在空间的排列不同(即构型不同)产生的异构现象叫立体异构。如顺反异构、对映异构。

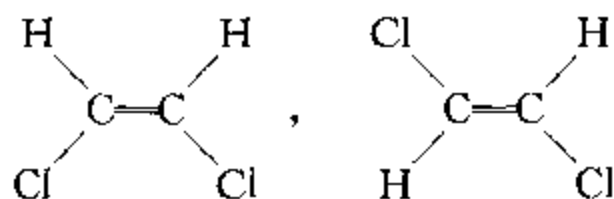
(1) 顺反异构

分子中存在双键或环等限制旋转的因素,使分子中某些原子或基团在空间位置不同,产生顺反异构现象。双键可以是C=C、C=N、N=N。双键产生顺反异构体的条件是双键两端每个原子所连二基团或原子不同。

【例1】下列物质哪一个可能以顺反异构体形式存在?

(A)C₂H₃Cl; (B)C₂H₄Br₂; (C)C₂H₂Cl₂; (D)C₆H₄Cl₂

解:(C)。因为(A)CH₂=CHCl有一个C原子上所连二个原子相同,(B)均为 σ 键可自由旋转,(D)取代苯只有位置异构,所以均不能产生顺反异构体。而(C)有两种位置异构体,其中CH₂=CCl₂的C原子上所连二个基团相同,无顺反异构体;而CHCl=CHCl每个C原子上所连二个基团均不相同,故有顺反异构体。



(2) 对映异构(旋光异构)

对映异构仅存在于具有手性的分子中,一个分子与其镜像不能重合叫手性分子。Van't Hoff 总结了很多系列观察结果,提出判断分子是否具有手性的结论如下:

① 通式 CH_3X , CH_2X_2 或 CH_2XY 只有一种化合物,为非手性分子。

② 通式 CHXYZ ($\text{H}, \text{X}, \text{Y}, \text{Z}$ 均不相同) 有二个对映异构体,为手性分子。即当一个 C 原子上连有四个不同基团时,该碳原子为手性碳原子;当一个分子含有一个手性碳原子时该分子为手性分子;含有多于一个手性碳原子时该分子不一定产生对映异构体;当一个分子有对映异构体时,不一定必须含有手性碳原子。

推而广之,任何四面体原子连有四个不同基团时称为手性原子或手性中心。如果连结在四面体中心原子上的基团有二个或二个以上相同,分子与镜像能重合,则该分子没有手性。

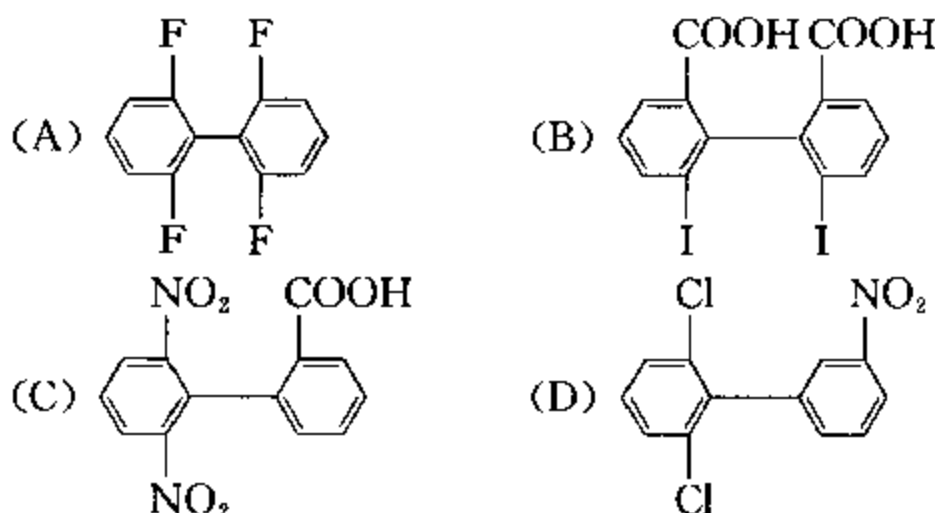
判定分子手性最直观的方法是构成分子及其镜像的模型,试验它们能否重合,但这是费时而麻烦的。另一种有助我们判别手性分子的方法是寻找分子中有否对称因素,具有对称面 m 、对称中心 i 或交替对称轴 S 的分子无手性。具有对称轴的分子不一定没有手性。对一般有机化合物有无 m, i 就可判别有无手性。

【例 2】 下列化合物中哪一种可能有对映异构体?

- (A) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ (B) $\text{CH}_3\text{CHClCOOEt}$
 (C) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOEt})_2$ (D) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

解: 检查每个碳原子,发现(B)中 C_2 上所连四个基团不同,故为手性分子,存在对映异构体。

【例 3】在下列化合物中,哪一个能拆分出对映异构体?



解: (A)、(C)、(D)均有对称面, (B)无对称面和对称中心, 故为手性分子, 有对映异构体。

对映异构体的物理性质(如熔点、沸点、溶解度、折光率)、红外光谱, 与一般试剂的反应速率都是相同的, 其不同点只表现在与其它手性物质作用时, 如在手性溶剂中溶解度不同, 与手性试剂作用的反应速率不同。如 D-(+)-葡萄糖在动物代谢中有营养价值, 而 D-(-)-葡萄糖没有。左旋氯霉素有抗菌作用, 而其对映体无疗效。

对映异构体最易观察到的性质不同是旋光性。用旋光仪测出的使偏振光平面旋转的角度叫旋光度。比旋光度定义为 $[\alpha]_t^\lambda = \alpha_t / (c \cdot L)$, 其中 α 是观察到的旋光度, t 是测定时温度, λ 是所用波长, 钠光时标记为 D; c 是溶液浓度 g/ml, L 是管长度 dm; 当不用水作溶剂时应注明溶剂的名称和浓度。例如, 右旋酒石酸在乙醇中浓度为 5% 时, 其比旋光度记为 $[\alpha]_D^{20} = +3.79$ (乙醇 5%)。

【例 4】在 25ml 容量瓶中将 1.25g 某化合物溶于乙醇中, 所配制溶液在 10cm 长的旋光管中, 于 25℃ 时测得其旋光度为 -4.18° , 求该化合物的比旋光度。

解:
$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-4.18}{1 \times \frac{1.25}{25}} = -83.6^\circ$$

(3) 外消旋体和内消旋体

含一个手性碳原子的分子有一对对映体, 其等量对映体的混

合物称外消旋体,旋光性互相抵消, $[\alpha]$ 为0。但物理性质与原对映体不同,化学性质基本相同,生理作用仍发挥各自的相应效能。如乳酸的左旋体、右旋体、外消旋体性质见表4.1。

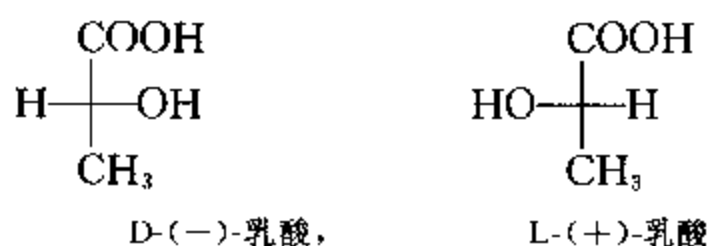
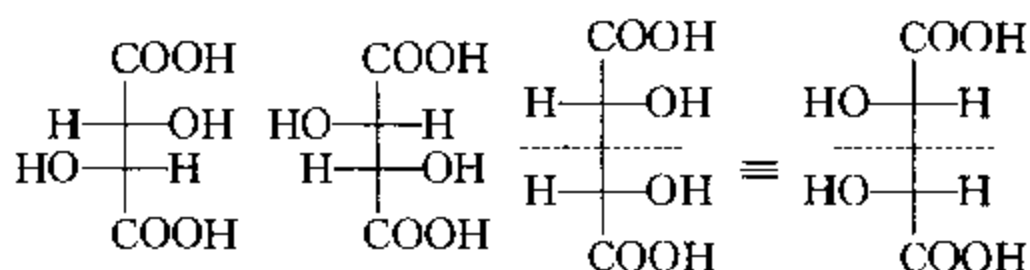


表 4.1 乳酸对映体的性质

乳 酸	对 映 体	熔 点℃	比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$
乳糖发酵	左旋体	53	-3.82
在肌肉中	右旋体	53	+3.82
酸牛乳中	外消旋体	18	±0

又如合霉素由氯霉素左旋体和右旋体组成,其抗菌能力是左旋氯霉素的一半。

含二个相同手性碳原子的分子,除有一对对映体和外消旋体外,还有内消旋体。其分子内有一对称面可使分子两半部互为物体和镜像,从而使分子内部旋光性互相抵消, $[\alpha]_D^{20}$ 等于0,称为内消旋体。内消旋体与外消旋体不同,是纯物质。例如,酒石酸除外消旋体外,还有内消旋体。



外消旋体

内消旋体

(两式在纸面上转180°即重合)

后一种与前二种化合物称为非对映异构体。非对映异构体的物理性质有很大差别。

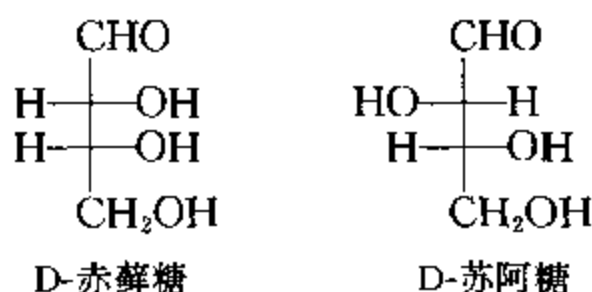
当分子中含有 n 个不同的手性碳原子时,可以有 2^n 个对映异

构体。如分子中含有相同的手性碳原子时,其对映异构体数目将小于 2^n 。

【例 5】(R)-2-氯丁烷与(S)-2-氯丁烷、D-赤藓糖与 D-苏阿糖和内消旋酒石酸与外消旋酒石酸三组物质的下列性质是否相同?(A)熔点;(B)沸点;(C)在水中溶解度;(D)比旋光度。


解:第一组物质二者为对映异构体,(A)、(B)、(C)相同,(D)数值相同方向相反;

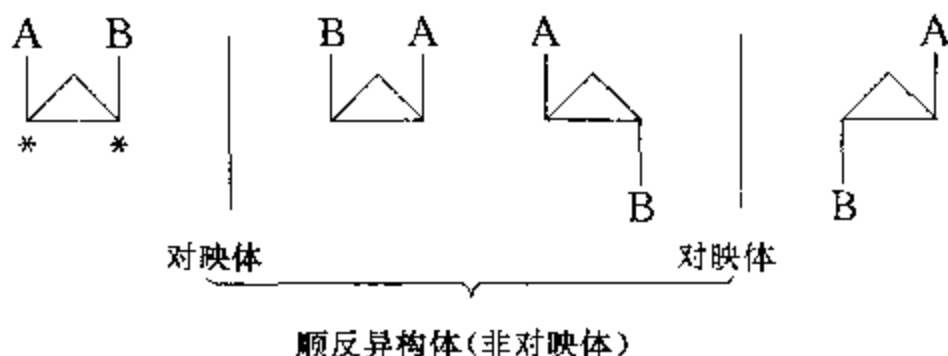
第二组物质二者为非对映异构体,(A)、(B)、(C)、(D)均不相同;



第三组物质二者为非对映异构体,后者是混合物,(A)、(B)、(C)、不相同,(D)相同均为 0。

环状化合物的立体异构比较复杂,往往顺反异构和对映异构同时存在。顺反异构和对映异构称为构型异构,不能通过键的旋转互变,必须断键才能互变。

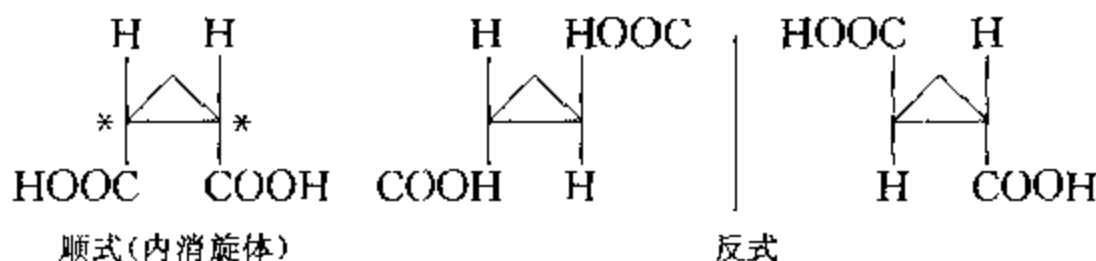
例如,三元环  有二个手性碳原子,应当有 $2^n = 4$ 个立体异构体。



如 $A=B$,则顺式异构体有对称面,形成内消旋体。

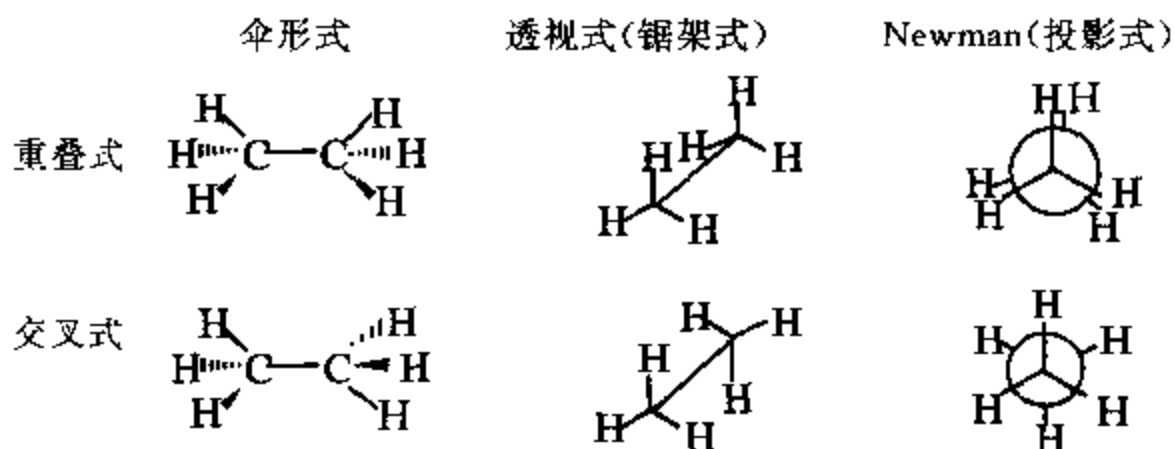
【例 6】写出 1,2-环丙烷二甲酸的构型异构体:

解:



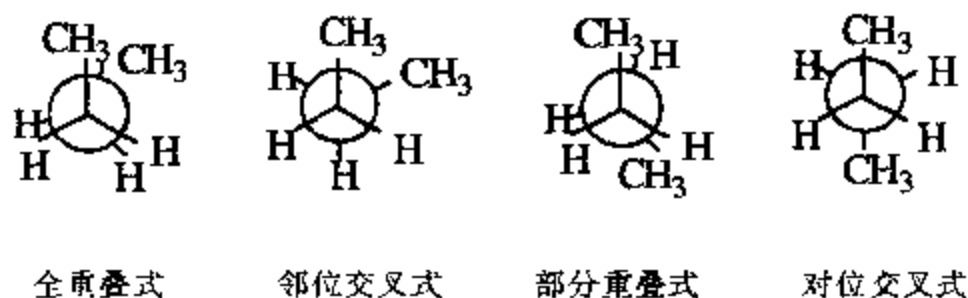
3. 构象异构

由于原子或基团绕键轴旋转,分子形成不同的空间排布形象,称为构象异构。表达方式有三种,以乙烷为例说明之。



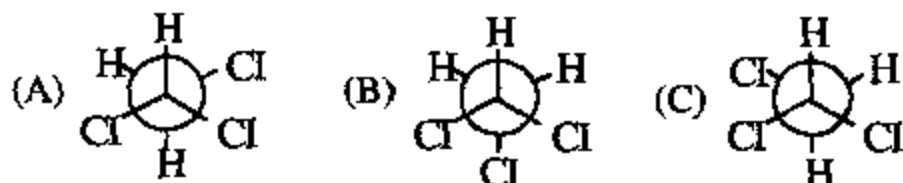
乙烷重叠式与交叉式能量差最大为 12.1 kJ/mol ,故室温下不能分离出来。

乙烷中每个甲基上有一个 H 被 CH_3 取代,可得正丁烷。由于二个 CH_3 相对位置不同,正丁烷有 4 种典型构象:全重叠式、邻位交叉式、部分重叠式、对位交叉式。全重叠式二个 CH_3 相距最近,能量最高;对位交叉式相距最远,能量最低,两者能量差达 $21.8 \sim 29.3 \text{ kJ/mol}$ 。



【例 7】用 Newman 投影式表示 1,1,2-三氯乙烷的交叉构象, 并指出它们间的能量关系, 哪个能量高?

解:



(A)、(C)能量相等, C_2 上之 Cl 与 C_1 上之一个 Cl 均处于邻位交叉, 另一个 Cl 对位交叉;

(B)能量最高, C_2 上之 Cl 与 C_1 上之二个 Cl 均处于邻位交叉。

环己烷的二个典型的构象为椅式和船式:

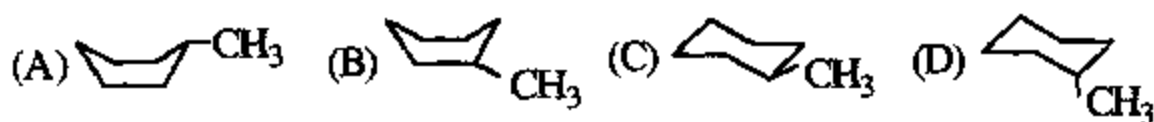


椅式构象中相邻碳原子的键处于交叉式, 能量较低。船式构象中 2,3 和 5,6 处于重叠式, 1,4 船头船尾距离较椅式近, 张力也较大, 能量较高。环己烷的船式构象与椅式构象能量差约为 29.3 kJ/mol 。

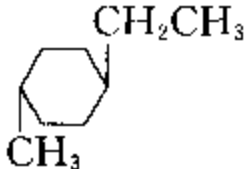
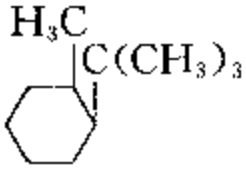
环上有取代基存在时, 大基团处于 e 键, 能量较低。


环己烷可以通过 C—C 键的转动, 从一种椅式构象转到另一种椅式构象。此时原来的 a 键变 e 键, e 键变 a 键, 叫做转环作用, 室温时每秒可转环达 $10^4 \sim 10^5$ 次。

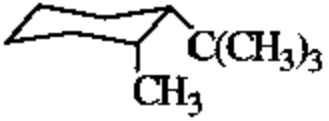

【例 8】下列构象中哪一个最稳定?



解: 椅式构象与船式比较, 椅式稳定, 甲基在 a 键与在 e 键比较, 在 e 键的能量低, 故 (C) 最稳定。

【例 9】化合物  (I) 和  (II) 的最稳定构象分别为何?

解: (I) 的最稳定构象为 。由于乙基大于甲基, 若先将乙基置于 e 键, 甲基与之成反式, 也应处于 e 键, 故此构象最稳定。如转环成另一种构象, 二个取代基均处于 a 键, 不稳定。

(II) 大基团叔丁基应处于 e 键, 相邻甲基顺式应处于 a 键, 故  最稳定, 转环后  大基团处于 a 键, 不稳定。

4.3 结构特征与重要特性

有机化合物的结构特征主要是碳原子以共价键方式与氢和其它元素结合。

1. σ 键与 π 键

表 4.2 σ 键、 π 键特征比较

σ 键	π 键
由原子轨道轴向交叠而成, 交叠程度大	侧面交叠, 交叠程度较小
电子云对键轴呈圆柱形对称分布, 核对其束缚力较大	π 电子云分布在分子平面上下, 流动性较大, 极化性也大
绕键轴旋转不破坏交叠	不能自由旋转, C-C 原子相对旋转会减少甚至破坏交叠, 造成键的断裂, 因此有顺反异构现象。
键能大、稳定	键能较小, 易破裂, 易起化学反应

2. 键参数

(1) 键能

表 4.3 各类键的键能

类 型	C—C(σ)	C—H(σ)	C=C (1 σ , 1 π)	C \equiv C (1 σ , 2 π)
键能(kJ/mol)	347	414	611	837

从表中可见, π 键键能比 σ 键键能小。

(2) 键长

表 4.4 各类键的键长

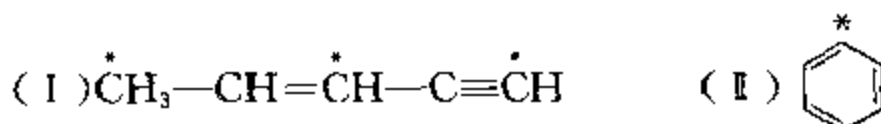
类 型	C—C	C=C	C \equiv C	C=O	C=N	C—H	C—Cl	O—H	N—H
键长 pm	154	134	120	122	130	109	176	97	103

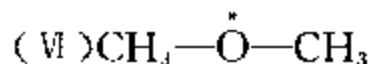
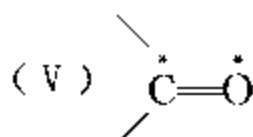
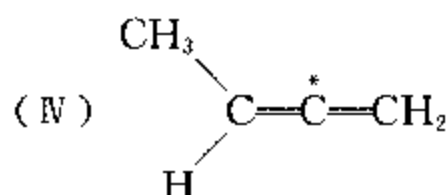
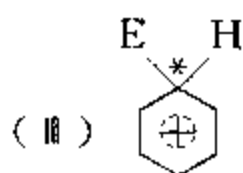
由于构成共价键的原子在分子中相互影响, 同一类型的共价键在不同化合物中可能稍有差别。

【例 1】比较 $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ (I); $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ (II); $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ (III); $\text{CH}_2=\text{CH—C}\equiv\text{CH}$ (IV) 各化合物中 C—C 单键的键长。

解: 因各化合物中 C—C 单键的键长分别是: (I) 153pm、(II) 151pm、(III) 145.6pm、(IV) 143.2pm, 故 (I) > (II) > (III) > (IV)。这是因为各化合物的杂化轨道分别是: (I) $\text{sp}^3\text{—sp}^3$, (II) $\text{sp}^3\text{—sp}^2$, (III) $\text{sp}^3\text{—sp}$, (IV) $\text{sp}^2\text{—sp}$, s 成分越大, 电子云越靠近核, 键长越短。

【例 2】指出下列化合物中(*)原子的杂化轨道:





解：各个杂化轨道分别是：(I) sp^4 、 sp^2 、 sp ；(II) sp^2 ；(III) sp^3 ；(IV) sp ；(V) sp^2 、 sp^2 ；(VI) sp^3 。

(3) 键角

表 4.5 各类键的键角

类 型	正常单键	C=C 双键	C≡C 叁键
键 角	$109^{\circ}18'$	120°	180°

(4) 键的极性

用偶极矩衡量。键的偶极矩如 C—H 为 0.4D，C—O 为 1.5D。分子的偶极矩是分子内各键的偶极矩的矢量和。如甲烷偶极矩为 0，是非极性分子；氯甲烷为 1.86D，是极性分子。分子的极性对其熔点、沸点、溶解度等都有影响。键的极性对化学反应有决定性的作用。

【例 3】指出 CH_4 、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CH_2Cl_3 和 CCl_4 五种分子的极性和非极性。

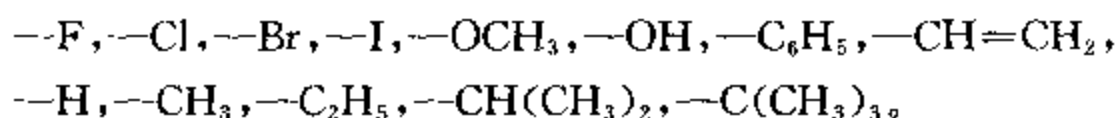
解：极性分子有： CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 $CHCl_3$ ；非极性分子有： CH_4 、 CCl_4 。

3. 电子效应

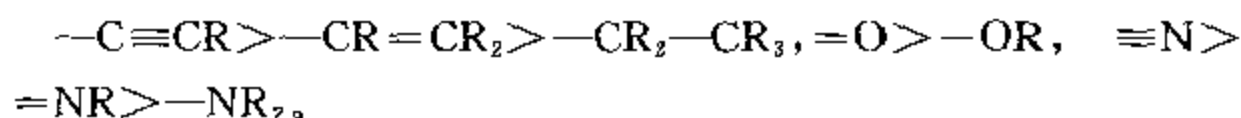
(1) 诱导效应

某一原子或基团的极性引起电子偏移可沿着 σ 键向某一方向传递，称为诱导效应。诱导效应在传递过程中迅速减弱，一般三个原子以后已很微小，可忽略不计。

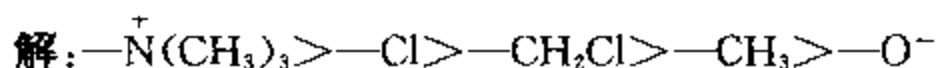
诱导效应的正负以 H 为标准,如吸电子能力较 H 强,叫吸电子基,用 $-I$ 表示。如吸电子能力比 H 弱,称给电子基,用 $+I$ 表示。其大小可通过取代乙酸的酸性变化来衡量。各基团吸(给)电子次序如下:



带正电荷的基团具有高度吸电子性,如 $-\overset{+}{N}R_3, -\overset{+}{O}R_2, -\overset{+}{S}R_2$ 等;带负电荷的基团具有高度给电子性,如 $-O^-, -S^-$ 等。价键不饱和度愈大,吸电子性愈强,如



【例 4】 $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3, -\text{O}^-$ 和 Cl 的吸电子诱导效应($-I$)大小顺序如何?



【例 5】比较 ClCH_2COOH (I)、 CH_3COOH (II)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (III) 三种化合物的酸性。

解:吸电子能力 $-\text{Cl} > -\text{H} > -\text{CH}_3$;取代基吸电子能力大,使酸根负离子稳定,酸性大;故酸性次序为(I) > (II) > (III)。

(2) 共轭效应

在共轭体系中由于 π 电子离域,电子云密度平均化,体系内能降低,因而更加稳定,这种效应叫共轭效应。其特点是:

① 共平面性 共轭体系中各 σ 键必须能在同一平面上,参与共轭的 p 轨道才能互相平行交叠;

② 键长平均化 共轭链愈长,单键双键的键长愈接近。苯环中键长完全相等;

③ 能量降低 降低的能量叫共轭能,如丁二烯为 14.6 kJ/mol;苯为 151 kJ/mol;萘为 255 kJ/mol;

④ 折射率较高 紫外吸收 λ_{max} 变长;

⑤ 通过共轭链传递 电子云正负极性交替分布,很少减弱。

共轭体系有以下两种类型:

① $\pi-\pi$ 共轭 如丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2, \Pi_4^4$ 。

② $p-\pi$ 共轭 有三种:

等电子体系,如烯丙基游离基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot, \Pi_3^3$;

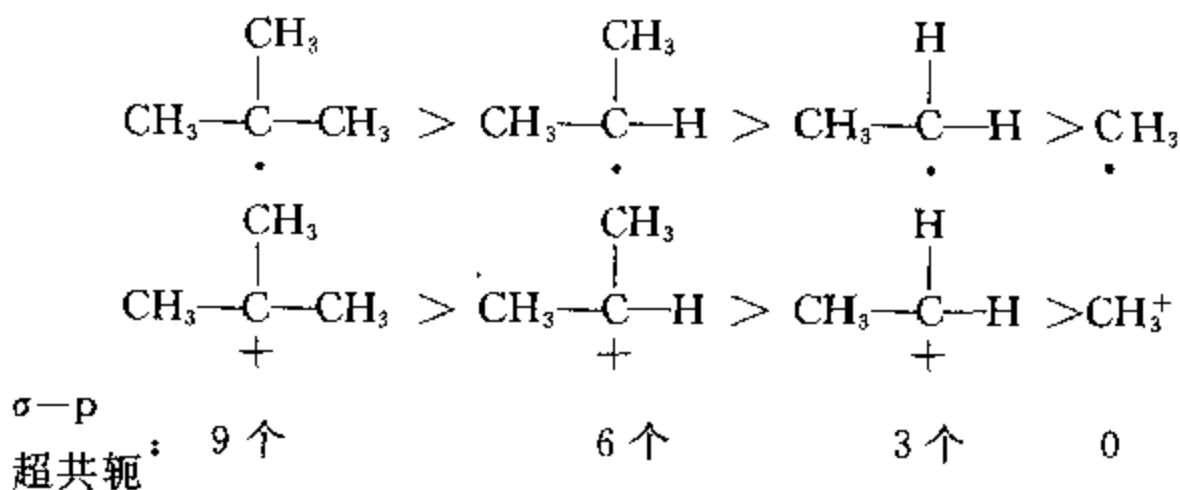
缺电子体系,如烯丙基正离子 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+, \Pi_3^2$;

多电子体系,如氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}, \Pi_3^4$ 。

【例 6】在 CH_3COCl 分子中有哪一类共轭体系? (A) Π_3^4 键; (B) Π_3^3 ; (C) 无大 π 键; (D) Π_4^4 键。

答: (A)。

(3) $\sigma-\pi, \sigma-p$ 超共轭— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 在苯环上的定位效应及致活效应均小于 CH_3 , 是由于— CH_3 与苯环有 3 个 $\sigma-\pi$ 超共轭效应。 $\sigma-p$ 超共轭可用来解释游离基及碳正离子的稳定性次序。例如,






4. 芳香性

(1) 苯的稳定性

表 4.6 列举了化合物的氢化热,从中发现苯的氢化热比环己二烯还少 24.3kJ/mol ,显示出苯的特殊的稳定性,原因是苯分子具有芳香性。

表 4.6 化合物的氢化热

化 合 物	 + H ₂	 + 2H ₂	 + 3H ₂
氢化热 kJ/mol	119.7	232.7	208.4

芳香性的主要特征如下：

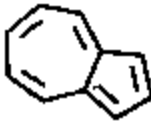
- ① 体系共平面；
- ② 单键双键键长趋向平均化；
- ③ 不易起加成反应而易起亲电取代反应；
- ④ 芳香化合物的稳定性可用共轭能衡量，共轭能等于分子的实际能量减去相应的单键和双键定域体系的键能 $DRE = E_x - E_{\text{定域}}$ ；
- ⑤ 核磁共振谱可以揭示离域 π 电子体系在磁场中的反映，芳香体系呈现抗磁环流，使芳环上环外氢移向低磁场、环内氢移向高磁场。


(2) 休克尔(Hückel)规则

平面单环的共轭 π 体系有 $(4n+2)$ 个 π 电子具有芳香性，被 π 电子离域稳定化；而有 $4n$ 个 π 电子的体系却因 π 电子离域而更不稳定，称具有反芳香性。

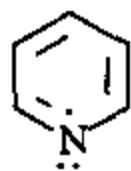
在轮烯中符合 $(4n+2)$ 规则的 $[10]$ -轮烯由于张力太大，分子不能保持在一个平面里，无芳香性。环辛四烯成盆形不在一平面内，也为非芳香性。 $[14]$ 、 $[18]$ 、 $[22]$ 、 $[26]$ -轮烯均有芳香性。 $[30]$ -轮烯以上无芳香性。

环状正离子和负离子符合 $(4n+2)$ 规则的 π 体系，也具有芳香性。如环丙烯正离子、环戊二烯负离子、环庚三烯正离子等。一个

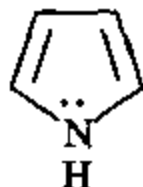
有趣的例子是蓝烃 ，它由七元环和五元环骈合而成，具有芳香性；它的偶极矩约为 1.0D，表明它具有离子结构，一个是

环庚三烯正离子，一个是环戊二烯负离子 。

符合 Hückel 规则的杂环化合物也具有芳香性。如



吡啶



吡咯



呋喃



噻吩

吡啶杂原子 N 上有一个 π 电子参与共轭, 构成 6π 电子体系。其余化合物中的杂原子 N、O、S 上有二个 π 电子参与共轭, 构成 6π 电子体系。

具有反芳香性的体系如环丁二烯、[16]、[20]、[24]-轮烯和去氢轮烯均已发现。环丙烯负离子、环戊二烯正离子、环庚三烯负离子也表现为反芳香性。

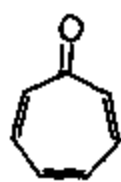
【例 1】 指出下列化合物是芳香性(A)、非芳香性(B)或反芳香性(C)。



(I)



(II)



(III)



(IV)



(V)

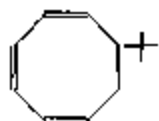
解: I (C); II (B); IV (A); V (A); (III) 由于氧电负性较大, 使羰基碳带正电荷, 类似于环庚三烯正离子, 应为(A)。

【例 2】 下列化合物中哪一个具有芳香性?

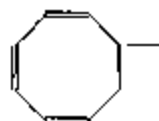
(A)



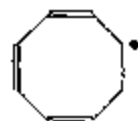
(B)



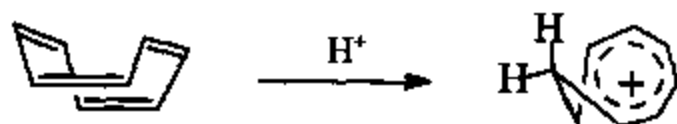
(C)



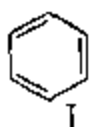
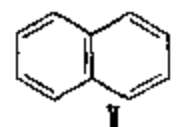
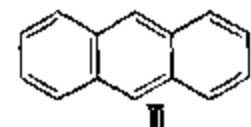
(D)

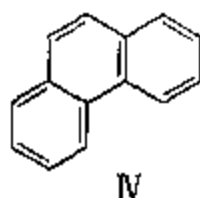


解: 答案为(B)。因为(A)8个 π 电子, (C)8个 π 电子, (D)7个 π 电子均无芳香性; (B)相当于环辛四烯在氟磺酸中质子化, 即



NMR 谱表明亚甲基二个质子的信号分别为 4.87 和 10.732, 表明一质子在抗磁环流中, 环上 π 电子构成“同芳香性”体系。

【例 3】化合物 、、、



的芳香性大小次序由大到小是：

(A) $I > II > III > IV$

(B) $I > II > IV > III$

(C) $IV > III > I > I$

(D) $II > I > IV > III$

解：答案为(B)。

5. 酸碱性

按照经典概念酸是质子给与体, 碱是质子受体。Lewis 使之普遍化, 定义接受电子对的物质是酸, 提供电子对的物质是碱。

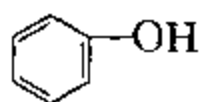
(1) 酸性

影响化合物 HA 酸性的因素为：

① H—A 键的强度；

② A 的电负性；

③ 与 HA 比较使 A^- 稳定的各项因素, 如诱导效应、共轭效应、芳香性等；其余为外界条件的影响, 如溶剂等等。其中②, ③影响最重要。

【例 1】比较乙酸 CH_3COOH (I) 苯酚  (II) 与甲醇 CH_3OH 的酸性。

解：(I) 与甲醇比较由于共轭效应， $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$ 比 CH_3O^- 稳定，故酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{OH}$ ；

(II) 与甲醇比较， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 中的 O^- 与苯环共轭，比 CH_3O^- 稳定，故酸性 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH}$ 。

【例 2】指出下列化合物中哪一个酸性最强？

(A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (B) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (D) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$

解：S—H 键的离解能比 O—H 键小，硫醇、硫酚的酸性比醇和酚强，而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 比较， $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ 中 S^- 与苯环共轭，比 CH_3S^- 稳定，故硫酚酸性最强，答案为(D)。

【例 3】环庚三烯(I)、环戊二烯(II)和 2,4-己二烯(III)的酸性大小次序如何？

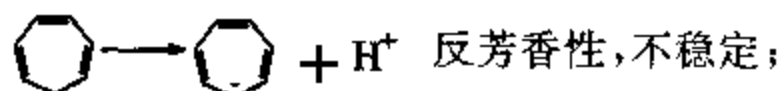
(A) $\text{I} > \text{II} > \text{III}$

(B) $\text{I} > \text{III} > \text{II}$

(C) $\text{I} > \text{I} > \text{II}$

(D) $\text{II} > \text{III} > \text{I}$

解：(I)



(II) $\text{Cyclopentadiene} \longrightarrow \text{Cyclopentadienyl}^- + \text{H}^+ \quad \text{芳香性, 稳定;}$

(III) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

$\longrightarrow \text{CH}_2^--\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}^+$, 共轭体系, 比较稳定。

故酸性大小次序为 $\text{II} > \text{III} > \text{I}$, 故选(D)。

【例 4】对于 CH_4 (I)、 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (II)、

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ (Ⅱ)、 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (Ⅳ) 各分子式中标记氢的酸性来说, 哪一种排列顺序是正确的?

- (A) I > Ⅱ > Ⅲ > Ⅳ (B) Ⅲ > Ⅱ > Ⅳ > I
 (C) Ⅲ > Ⅳ > Ⅱ > I (D) Ⅳ > Ⅲ > Ⅱ > I

解: (I) $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}^+$, 不稳定;

(Ⅰ) 有一个 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 吸电子基, 比 I 稳定;

(Ⅱ) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{H}^+$, 共轭体系最稳定

(Ⅳ) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}^--\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}^+$, 二个 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 吸电子基使 C 负离子比 (Ⅰ) 稳定。

故酸性次序为 Ⅲ > Ⅳ > Ⅱ > I, 答案为 (C)。

【例 5】指出下列化合物中酸性最大者:

- (A) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_3^+$ (B) NH_4^+ (C) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{NH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$
 (D) NH_3

解: 答案为 (A)。化合物其共轭碱的碱性越弱, 其本身的酸性越强。

(2) 碱性

衡量一个碱 B 的强度, 可用共轭酸 BH^+ 来比较, 如果共轭酸 BH^+ 的酸性愈强, 则 B 的碱性愈弱。

【例 6】下列负离子哪一个碱性最强?

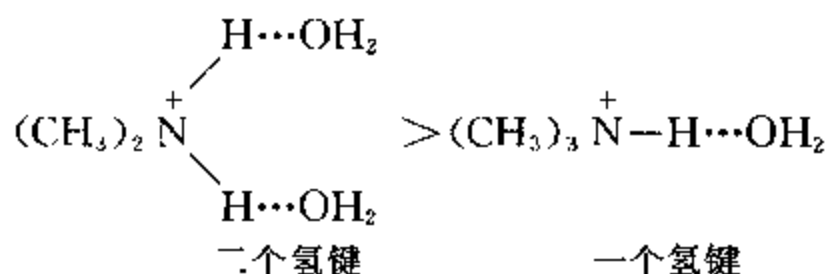
- (A) R^- (B) NH_2^- (C) RS^- (D) RO^- (E) HO^-

解: 相应共轭酸为 RH 、 NH_3 、 RSH 、 ROH 、 HOH , 显然, RH 酸

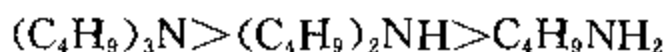
性最弱,故(A)R⁻碱性最强。

【例 7】比较水中 CH₃NH₂、(CH₃)₂NH、(CH₃)₃N、NH₃ 的碱性。

解:从给电子诱导效应来看,碱性顺序应为叔胺>仲胺>伯胺>NH₃。但实测结果是:(CH₃)₂NH>CH₃NH₂>(CH₃)₃N>NH₃。其解释是由于氢键的存在增加了共轭酸的稳定性,从而增加了碱性。故



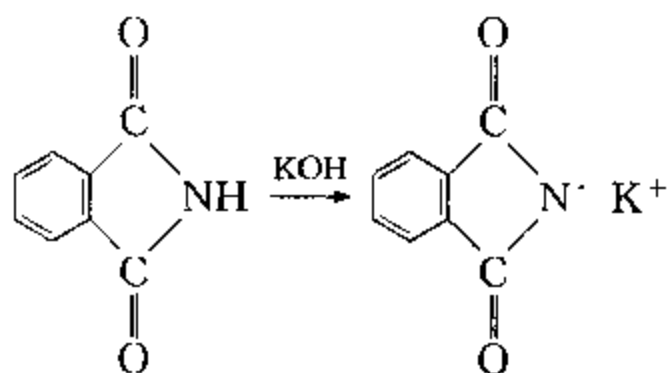
而在氯仿中测得的三种丁胺的碱性次序则为:



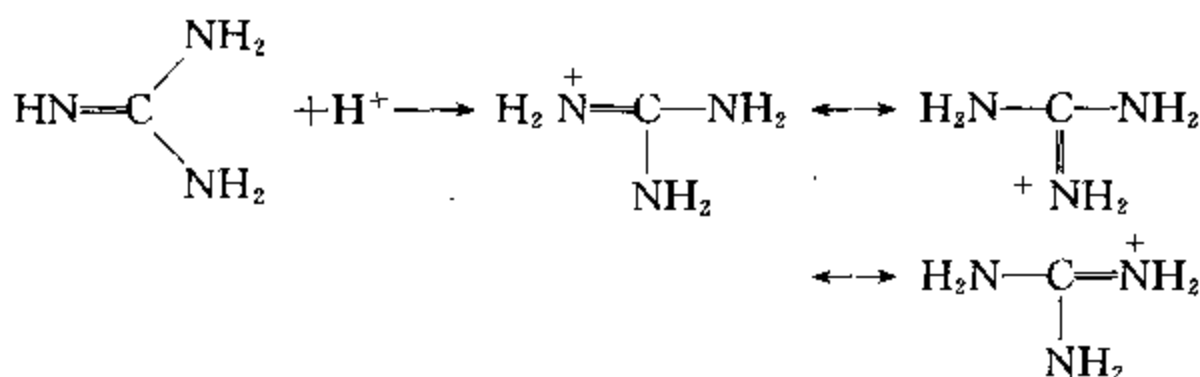
因氯仿中无氢键作用,故其次序与推测一致。而在水溶液中仍为:仲>伯>叔。

分子中吸电子基团减弱碱性。如(CF₃)₃N 没有碱性,

$\text{RC}(=\text{O})\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ 碱性很弱,邻苯二甲酰亚胺由于二个吸电子基团加上离域,使得 N 上的 H 带有酸性,以致能与碱金属成盐:



共轭效应也能增加碱性,比如脒的共轭酸由于离域得到高度稳定:



故胍是强碱。

6. 分子间的作用力及其影响

(1) 分子间的作用力

① 偶极—偶极作用 在极性分子之间，一分子偶极正端与另一分子偶极负端相互吸引，分子偶极矩越大，吸引力愈强。

② 色散力 非极性分子的偶极矩为 0，但分子运动过程中产生瞬时偶极矩，其相互作用称色散力，只有分子比较接近时才存在，其大小与分子的极化率和分子接触表面大小有关，在极性分子和非极性分子中都存在。

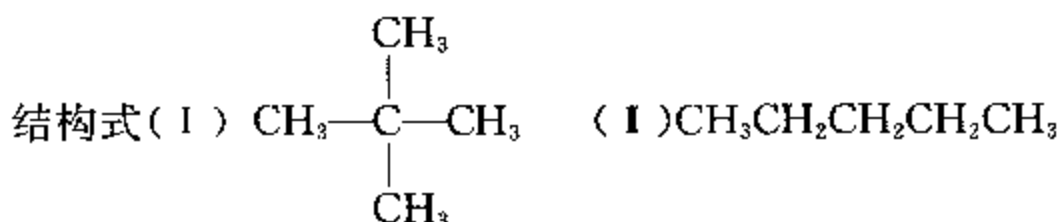
③ 氢键 氢原子与 F、O、N 相连时，由于这些原子吸电子能力很强，使 H 带正电性，可与另一 F、O、N 原子的未共享电子对产生静电吸引作用，形成氢键。分子通过氢键结合形成缔合体。能形成氢键的主要有 F、O、N 三种原子，S、Cl 不易形成氢键，即使形成也不稳定。

(2) 对沸点、熔点的影响

非离子型化合物的沸点，与分子量的大小、分子的极性、范德华引力、氢键等有关。分子极性愈大，分子愈大，分子间接触面积大，偶极间作用大，色散力也大，故沸点升高；断裂氢键需要能量，存在氢键使化合物沸点明显增高。熔点不仅与上述因素有关，还与分子在晶格中排列情况有关。分子对称性高，排列比较整齐的熔点较高。

【例 1】比较新戊烷(Ⅰ)和正戊烷(Ⅱ)的沸点和熔点。

解:



熔点 (I) -17°C (I) -130°C

沸点 9°C 36.1°C

新戊烷熔点比正戊烷高而沸点比正戊烷低,是由于新戊烷对称性比较高,而正戊烷分子间接触面较大。

【例 2】比较顺-1,2-二氯乙烯 (I) 和反-1,2-二氯乙烯 (II) 的沸点。

解: (I) > (II), 因为顺式偶极矩较大。

【例 3】羧酸酯化生成酯的沸点,一般比原来的羧酸低。(是非题)。

解: (+), 因为羧酸通过氢键缔合,而酯没有氢键。

(3) 对溶解度的影响

溶剂有以下三类:

① 质子溶剂 如水、醇、胺、氨、酸等,分子内有活泼氢;

② 偶极非质子溶剂 如丙酮、乙腈 (CH_3CN)、二甲基甲酰胺

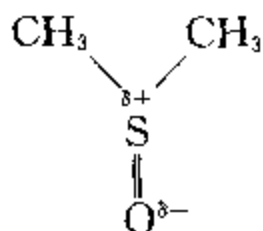
$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ (\text{HCN}(\text{CH}_3)_2) \end{array}$ 、二甲亚砜 ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)、六甲基磷酰胺 ($((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$) 等,分子内有极性基团而没有质子;

③ 非极性溶剂 如烃类、苯类、醚类与卤代烷等。

经验规律为相似相溶原则:极性大的分子与极性大的分子相溶,反之亦然。存在氢键的化合物易溶于质子溶剂中,故甲烷与烃类、苯类、醚类等可以互溶,水与甲醇可以互溶。醇分子增大时,与水分子中相似部分逐渐减少,在水中溶解度也减小。

偶极溶剂对有机试剂或无机试剂溶解度均很大,且其偶极正

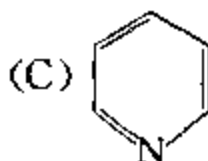
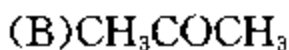
端藏于分子内部,负端露于分子外部,例如



。可与

正离子发生溶剂化作用,使负离子裸露出来,有利于亲核取代反应。有些很难在一般溶剂中进行的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应、在偶极溶剂中得到极大的加速。

【例 4】下列各化合物哪一个与水不混溶?



解: (A)、(B)、(C) 均能与水生成氢键缔合,能与水混溶,而 (D) 酯不能生成氢键,与水不混溶。

【例 5】下列各化合物哪一个在水中溶解度最大?



解: (A) 中有二个羟基,能与水形成氢键,故溶解度最大。

4.4 有机反应历程

1. 有机反应类型

(1) 加成反应 亲电加成 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$; 亲核加成 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$; 带有吸电子基团的加成 $\text{C}=\text{C}$, 如 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; 自由基加成 $\text{C}=\text{C}$ 。

(2) 取代反应 取代反应有三种: 亲电取代, 重要的是芳环上 H 被取代; 亲核取代, 经常是非 H 原子被取代; 自由基取代, 重要的是 α 取代。

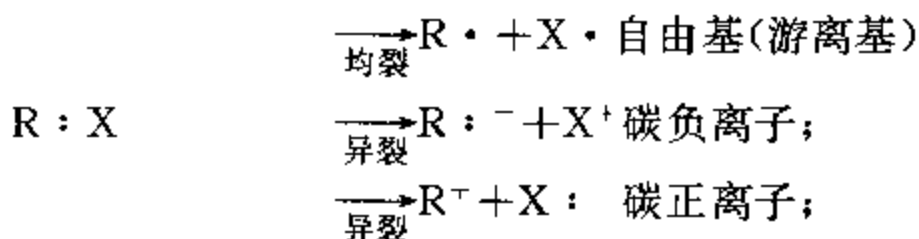
(3) 消除反应 主要是 1,2-消除生成烯, 也有 1,1-消除生成碳烯。

(4) 重排反应 常见的是碳正离子重排或其它缺电子的中间体重排。

(5) 周环反应 包括电环化反应、环加成反应及 σ 迁移反应。


2. 反应活性中间体

主要活性中间体有



其它活性中间体有碳烯 $\text{R}_2\text{C} :$ (卡宾 Carbene)

氮烯 $\text{RN} :$ (乃春 Nitrene);

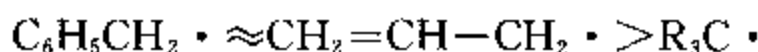
苯炔  (Benzyne)。

(1) 自由基

自由基的相对稳定性可以从 C—H 键离解能大小判别, 键离解能越大, 自由基稳定性越小。如按稳定性次序排列



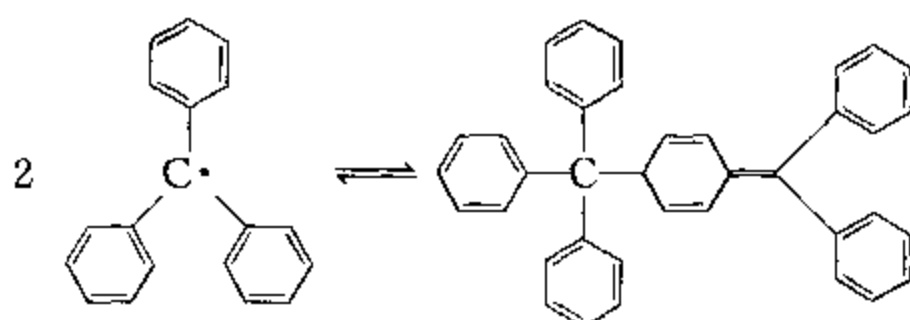
C—H 键离解能: 380.7 395.4 410.0 435.1
(kJ/mol)



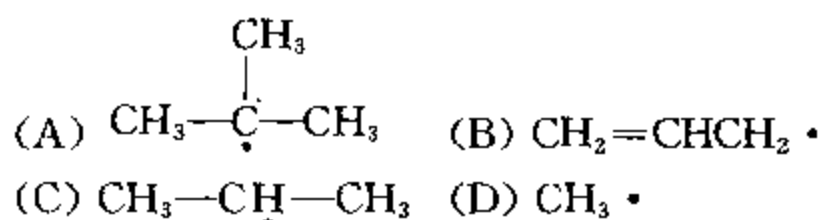
C—H 键离解能: 355.6 355.5
(kJ/mol)



$\text{Ph}_3\text{C} \cdot$ 为涡轮形, 具有约 30° 夹角, 因此稳定性不会比 $\text{Ph}_2\text{CH} \cdot$ 高得很多, 且易发生二聚形成醌式结构。



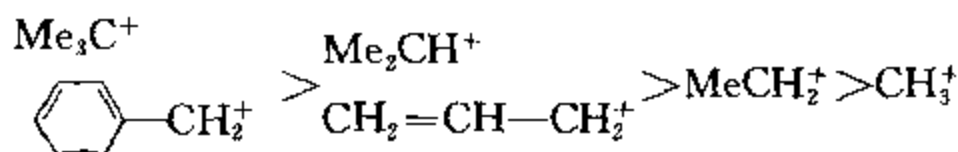
【例 1】下列游离基哪一个最稳定？



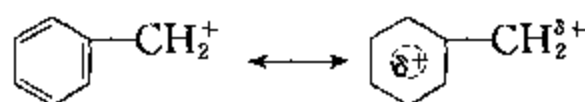
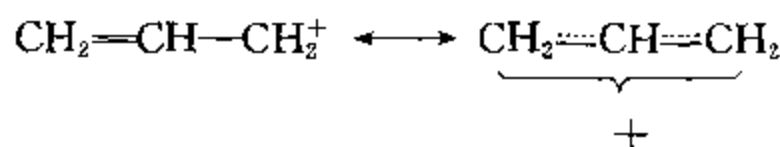
解：(B)。

(2) 碳正离子

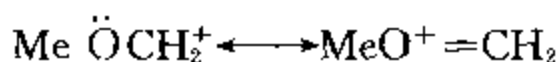
含有带正电荷的三价碳原子的化合物叫碳正离子，它具有 6 个价电子，一般情况下是 sp^2 杂化，平面构型，其稳定性次序为：



任何使正电荷离域的条件都能稳定碳正离子。

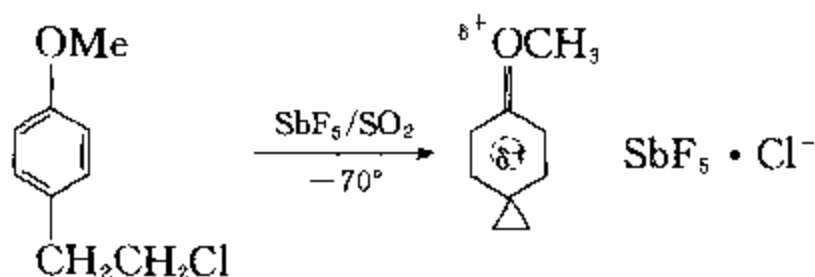


孤电子对能分散正电荷

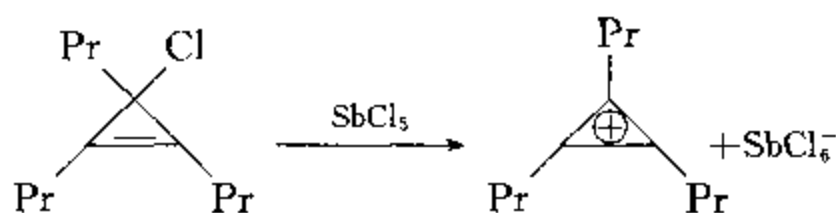


故 MeOCH_2Cl 溶剂解反应比 CH_3Cl 快 10^{14} 倍。

邻基效应生成桥式碳正离子



芳香化稳定碳正离子,例如



(3)碳负离子

碳负离子是碳原子上带有负电荷的体系,其结构大多是角锥形 sp^3 杂化构型,此构型使孤电子对和三对成键电子之间相斥作用最小。碳负离子的稳定性常常用碳氢化合物的酸性来衡量,化合物的酸性越大,碳负离子越稳定。

对碳负离子起稳定作用的因素有:

① 增加碳负离子上 s 轨道成分。 s 成分越高,离核越近,电子被碳原子核拉得越紧,则碳负离子越稳定。例如,

酸性次序: $\text{CH}_3-\text{CH}_3 < \text{CH}_2=\text{CH}_2 < \text{CH}\equiv\text{CH}$

轨道: $\text{sp}^3 \quad \text{sp}^2 \quad \text{sp}$

碳负离子稳定性: $\text{CH}_3-\text{CH}_2^- < \text{CH}_2=\text{CH}^- < \text{CH}\equiv\text{C}^-$

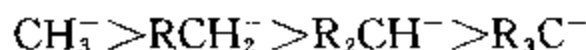
② 吸电子诱导效应。

	$\text{HC}(\text{CF}_3)_3$	HCF_3	CH_4
pK_a :	11	28	43

所以碳负离子稳定性次序为:



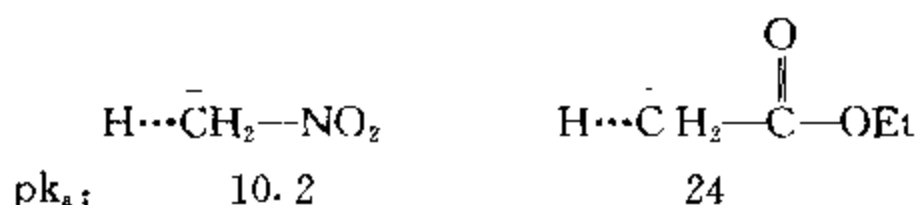
反之,给电子诱导效应使之不稳定,故



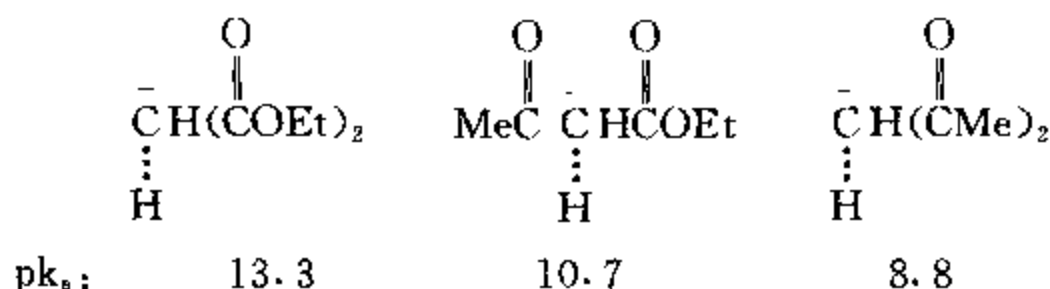
与碳正离子相反。

③ 碳负离子上的孤电子对与重键共轭

	$\text{H}\cdots\text{CH}_2^--\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{CH}_2^--\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{H}\cdots\text{CH}_2^--\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$
pK_a :	43	25	20

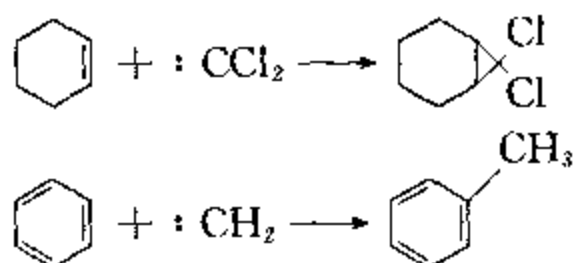


酯基稳定作用较差是由于其中 OEt 中氧原子有给电子性。



(4) 碳烯(卡宾 Carbene)

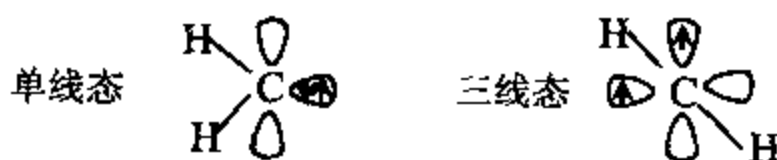
卡宾是一类只有 6 个价电子的二价碳原子的中性化合物,由于严重缺电子,为强亲电试剂,易与 π 键加成,甚至容易与 C—H σ 键发生插入反应。例如,



卡宾有两种结构状态:

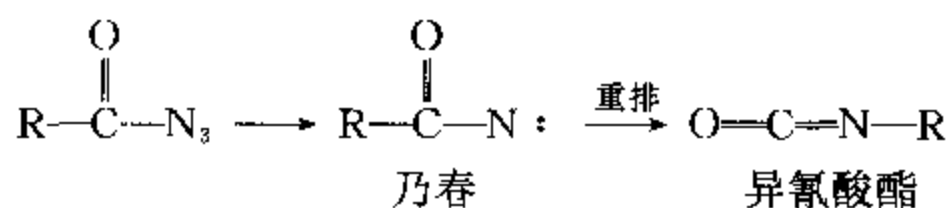
① 单线态 sp^2 杂化平面结构,二个未共享电子占据同一轨道,自旋方向相反。

② 三线态 sp 杂化线型结构,二个未共享电子各占据一个轨道,自旋方向相同,故能量较单线态为低(约差 33.5~37.7 kJ/mol),可看作双自由基,可用 ESR 谱(顺磁共振)测出。



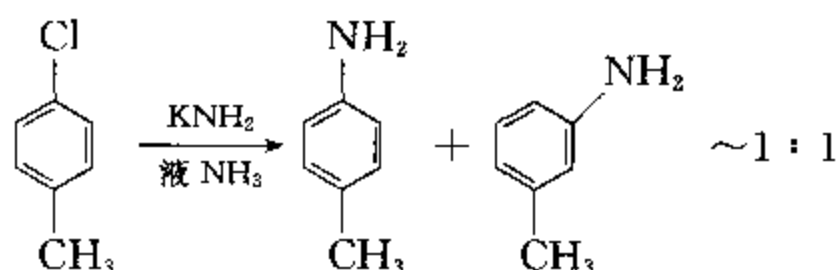
实际测得单线态卡宾的键角约为 103° ,三线态为 136° 。

氮烯(乃春 Nitrene)与卡宾类似,只是以 N 原子代换 C 原子。
例如在 Curtius 重排中

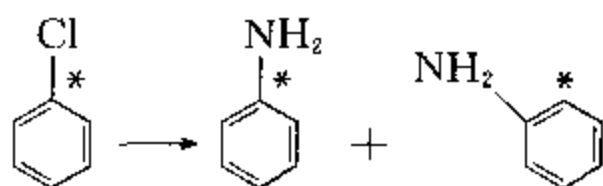


(5) 苯炔(Benzyne)

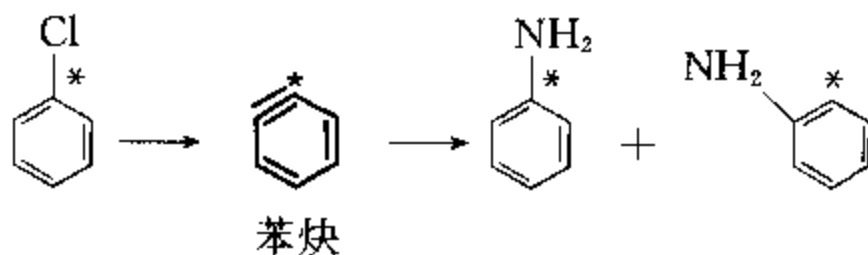
苯炔是芳香亲核取代反应中许多过去难以解释的现象中的关键中间体。例如,



氯苯中卤素连接在标记碳原子上也可得到下列结果:

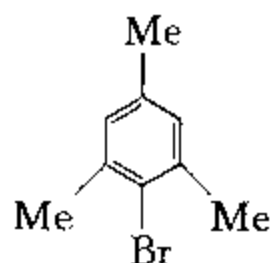


原因是通过苯炔中间体



苯炔的可能结构是 C_6H_4^{*} ; $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{I})-\text{CH}_3$ 与 NH_2^- 不

起反应,原因是邻位没有 H 原子,不能生成苯炔。



也相同。

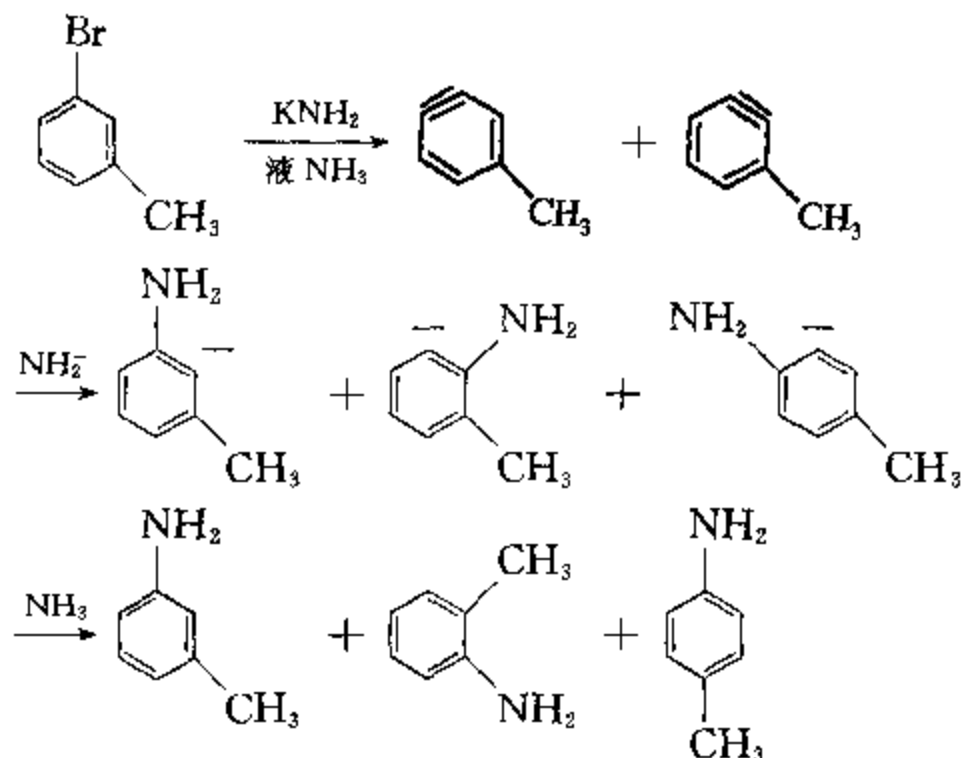
【例 2】间-溴甲苯与氨基钾在液氨中反应得到何种产物？

(A) 邻-甲苯胺和间-甲苯胺 (B) 间-甲苯胺

(C) 邻-甲苯胺和对-甲苯胺

(D) 邻-甲苯胺、间-甲苯胺和对-甲苯胺

解：(D)。因为

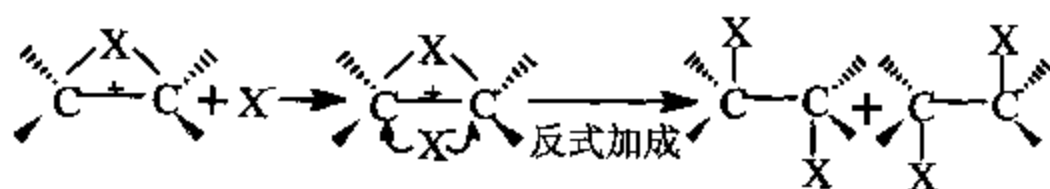


3. 加成反应

(1) $\text{C}=\text{C}$ 双键的加成反应

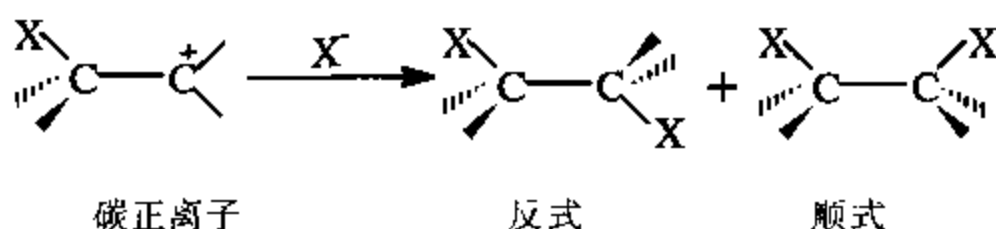
由于 π 键的存在,使分子易受亲电试剂进攻发生异裂,进行离子型加成,叫做亲电加成反应。

① 烯烃加卤素 一般情况下通过环状正卤离子得反式加成产物。



环状正离子

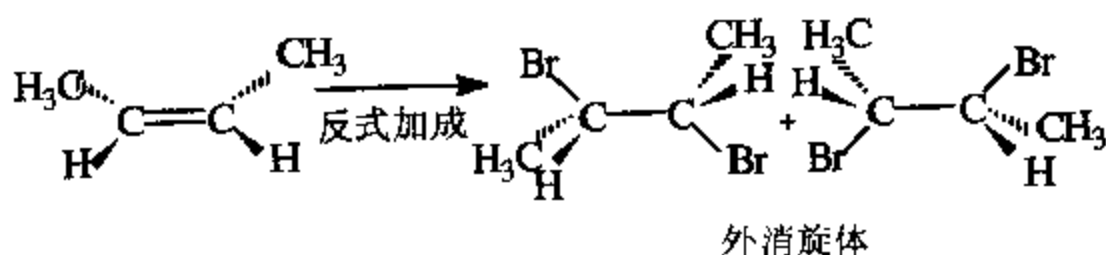
如双键碳原子有芳基等稳定碳正离子因素时,通过碳正离子得顺式和反式加成产物。



【例 1】(Z)-2-丁烯与溴加成得到的产物是外消旋体,它的加成方式通过哪一种历程?

- (A)生成碳正离子 (B)环状溴正离子
(C)单键发生旋转 (D)生成碳负离子

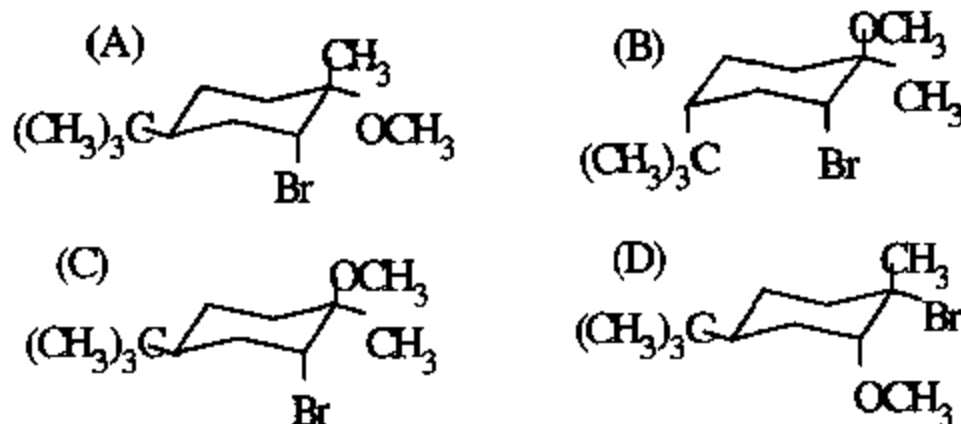
解:



说明了经过环状溴正离子历程,答案为(B)。

如果生成碳正离子则可能有顺式加式,即生成内消旋体。

【例 2】1-甲基-4-叔丁基环己烯 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_3$ 与溴在稀甲醇溶液中的加成产物是什么?



解:叔丁基大基团在 e 键较稳定,经过环状溴正离子进行反式加成,得到产物(C)。

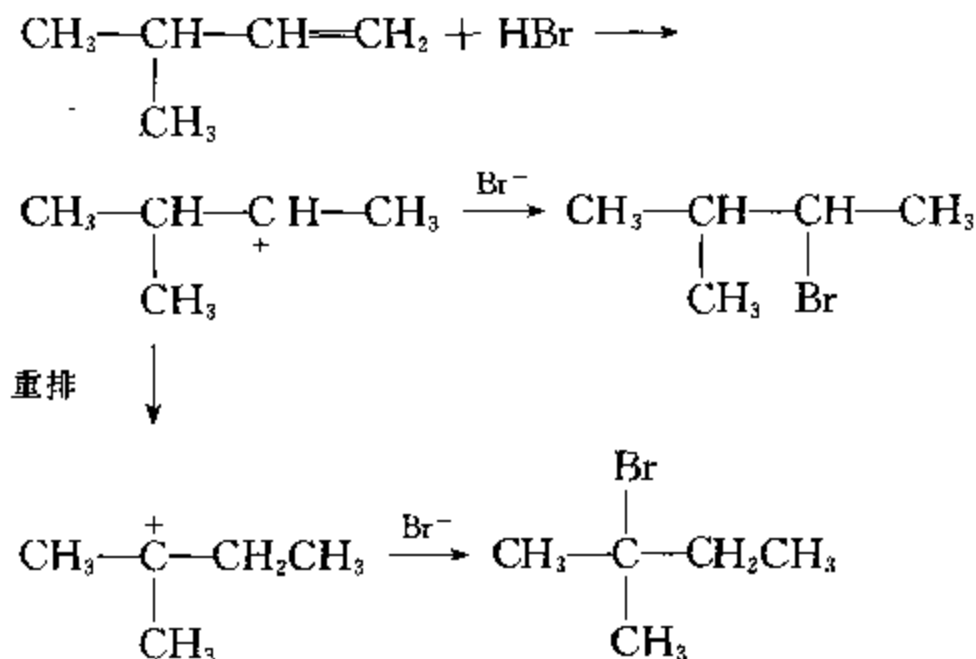
② 不对称烯烃加 HX 一般符合 Markovnikov 规则：氢原子加到含氢较多的碳原子上。

反应通过碳正离子中间体，因此在适当条件下可能发生碳正离子重排，得到重排产物。

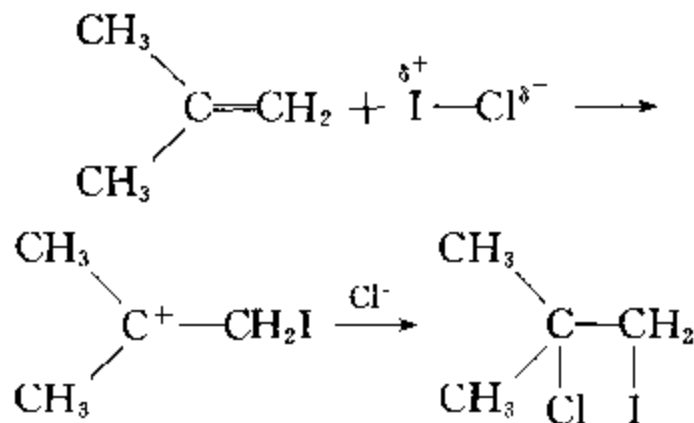
【例 3】 3-甲基-1-丁烯与 HBr 反应的主要产物是什么？

- (A) 2-溴-3-甲基丁烷与 2-溴-2-甲基丁烷
 (B) 2-溴-3-甲基-1-丁烯与 2-溴-3-甲基丁烷
 (C) 1-溴-3-甲基丁烷
 (D) 3-溴-3-甲基-1-丁烯

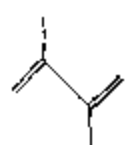
解：按 Markovnikov 规则

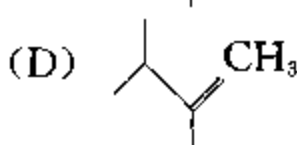
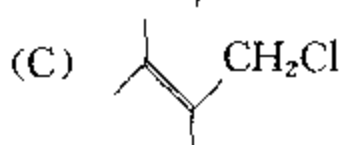
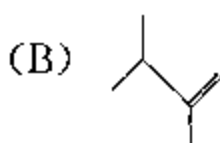
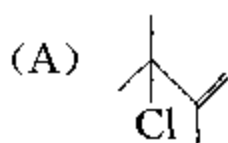


对 Markovnikov 规则的现代解释是：不对称烯烃与极性试剂加成时，加成反应总是通过较稳定的碳正离子中间体进行，例如，

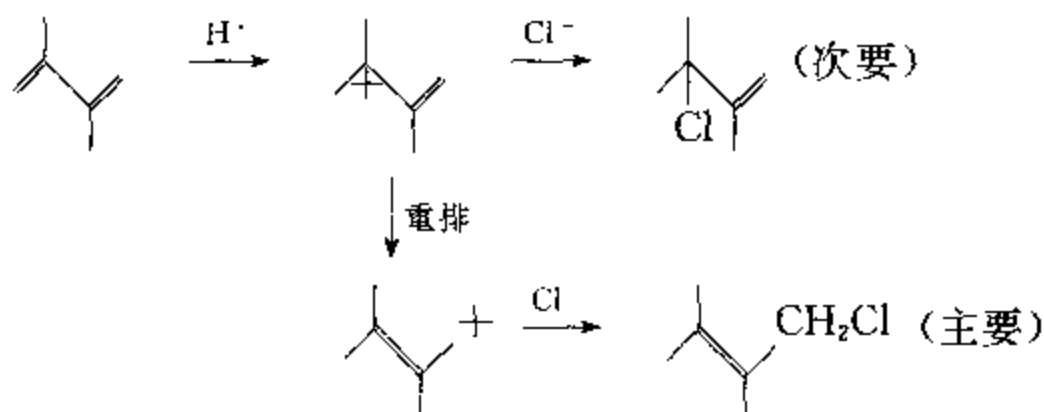


但是烯烃与 HBr 在非极性溶剂中有过氧化物存在下,发生自由基加成反应,得反 Markovnikov 规定产物,其它卤代物不发生这种反应。

【例 4】  $\xrightarrow{\text{HCl}}$ 主要产物是:

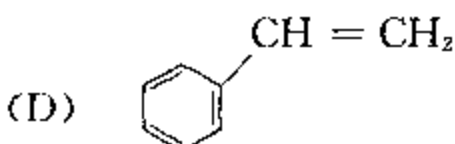
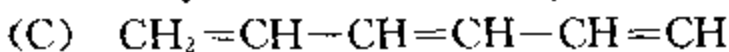
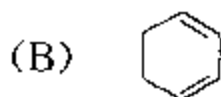
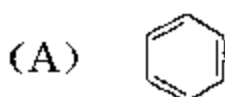


解: 答案为(C)



③ 催化加氢 反应历程尚不十分清楚,一般认为是自由基反应顺式加成。反应过程放热叫氢化热,常常用氢化热来衡量体系的稳定性。如一般双键氢化热约为 125.5kJ/mol,顺-2-丁烯为 119.7kJ/mol,反-2-丁烯为 115.5kJ/mol,说明反式烯烃比顺式稳定。

【例 5】下列哪个化合物氢化热量小?

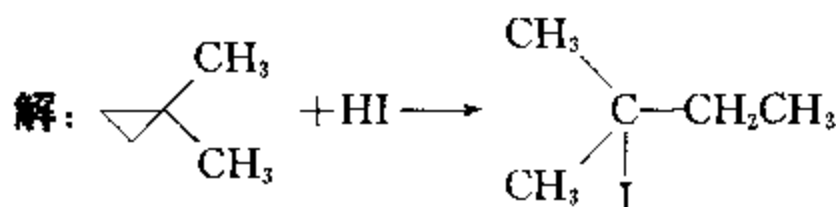
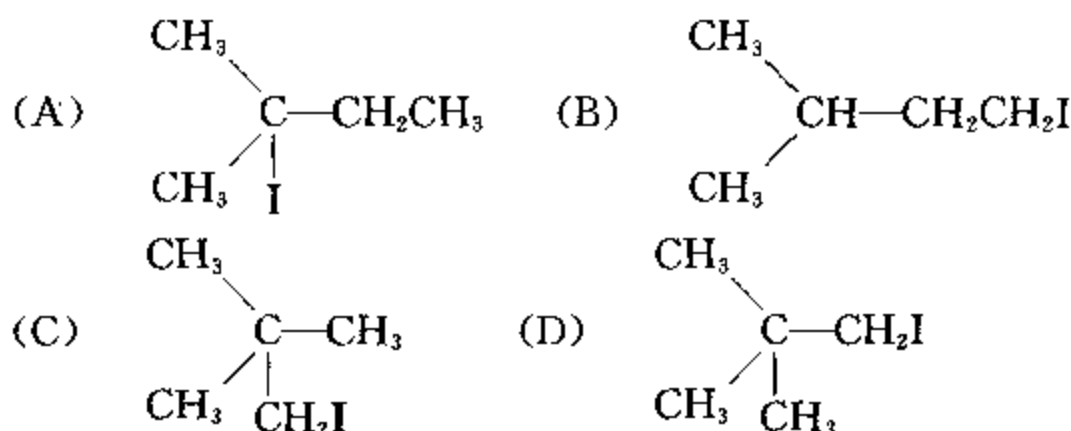


答:(A),因苯具有芳香性,显示出特殊的稳定性。

④ 小环烷烃的开环加成 小环烷烃具有某些烯烃的性质,也易与卤素、HX 等起加成反应。反应活性次序是环丙烷>环丁烷>环戊烷、环己烷。

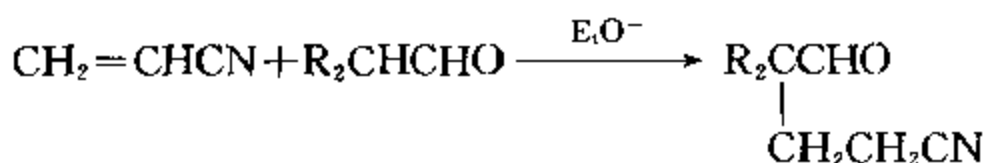
⑤ 环丙烷的烷基衍生物与氢卤酸加成也同样符合 Markovnikov 规则,H 加在含 H 最多的碳原子上,加成的位置发生在连结最少和最多烷基的碳原子上。

【例 6】1,1-二甲基环丙烷与 HI 反应的主要产物是什么?

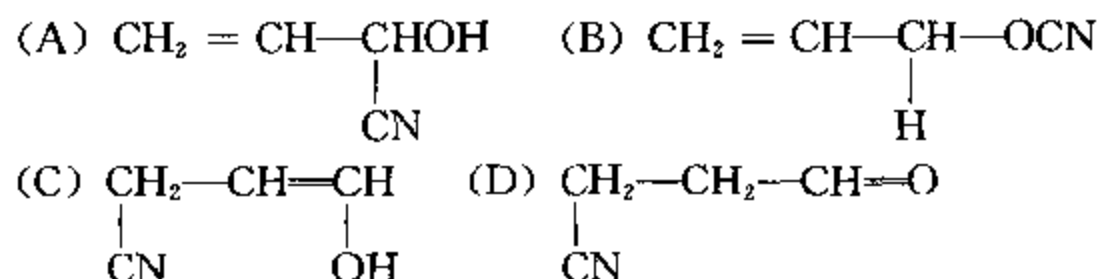


故为(A)。

⑥ 亲核加成反应 在 C=C 双键上引入吸电子基团抑制亲电加成,促进亲核加成。重要的例子是 Michael 反应。



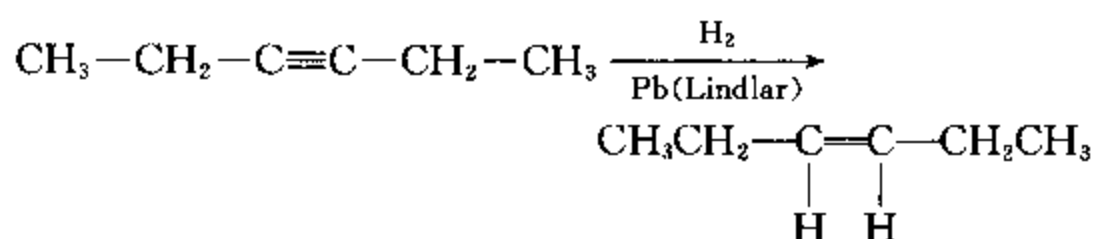
【例 7】下列四种化合物,哪一种是由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 和 HCN 的主要加成产物?



答:(D)为共轭加成。

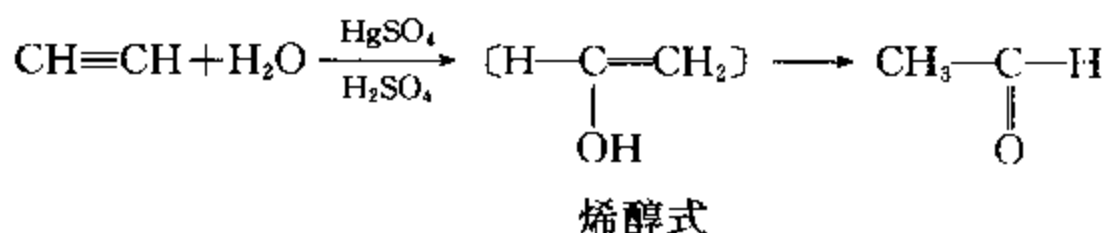
(2)C≡C 的加成反应

① 催化加氢 用 H_2/Ni 得烷烃,用 $H_2/Lindlar$ 催化剂($Pb/BaCO_3$,喹啉)得顺式加成产物烯烃。

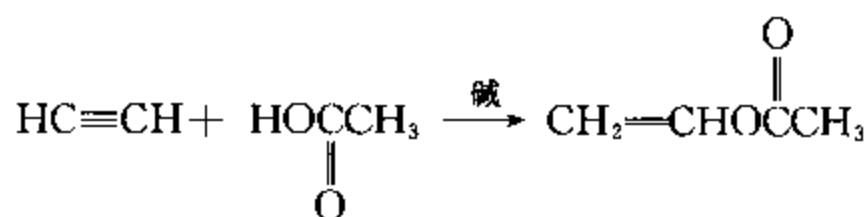
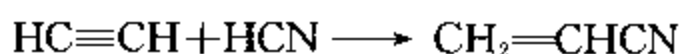


② 亲电加成反应 与 $C=C$ 相似,符合 Markovnikov 规则,过氧化物存在下与 HBr 进行反 Markovnikov 加成。

③ 水合成醛或酮 例如



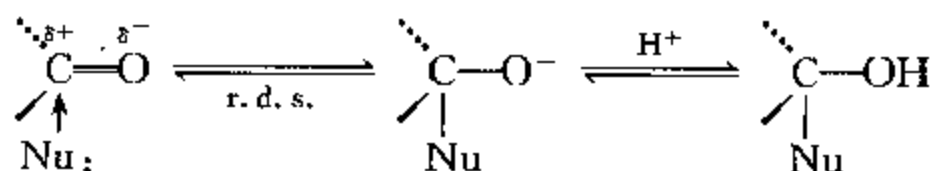
④ 炔烃可以进行亲核加成反应 例如,



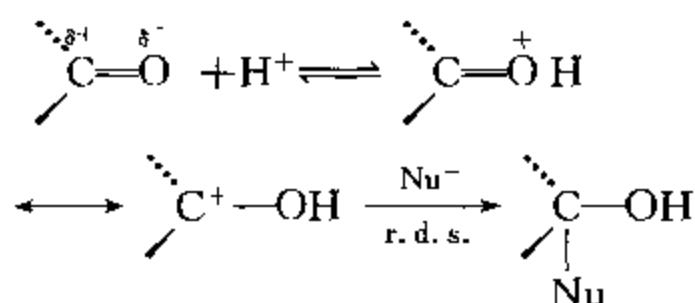
(3)C=O 双键的加成反应

由于 $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ 极化易受亲核试剂进攻,进行亲核加成反应,主要有二种历程。

① 亲核试剂亲核性强时,进攻羰基 C 原子。



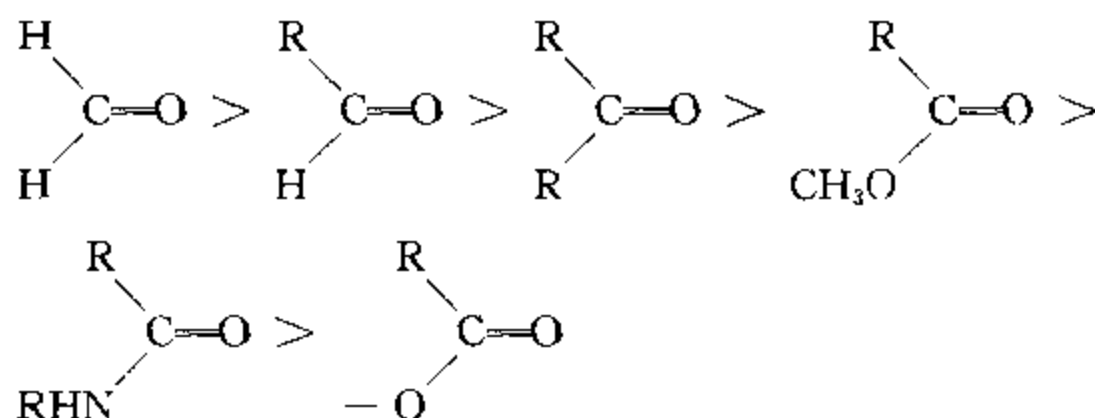
② 亲核试剂亲核性较弱时,在酸催化下历程为:



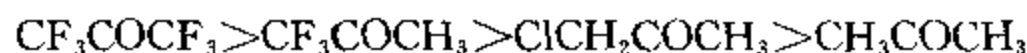
碱也可催化此类反应,碱的作用是使试剂变成亲核性更强的负离子 Nu^- 。

影响羰基活性的主要因素有二:

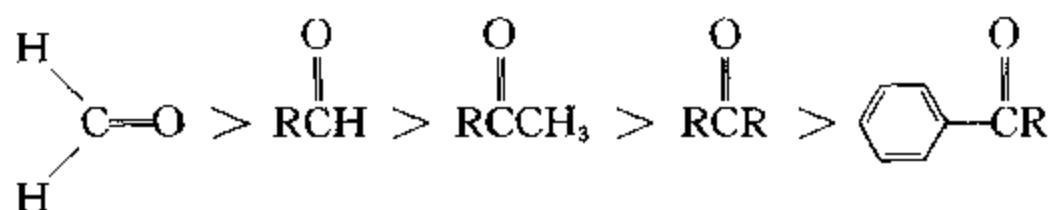
① 电子效应 给电子基团使羰基活性降低,



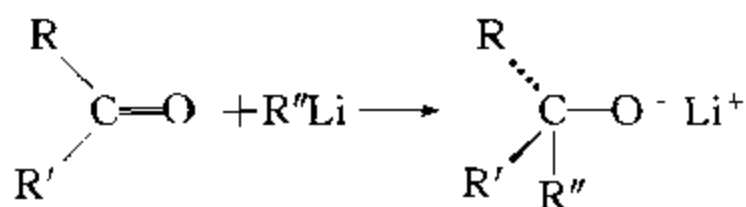
而吸电子基团使羰基活性增加。

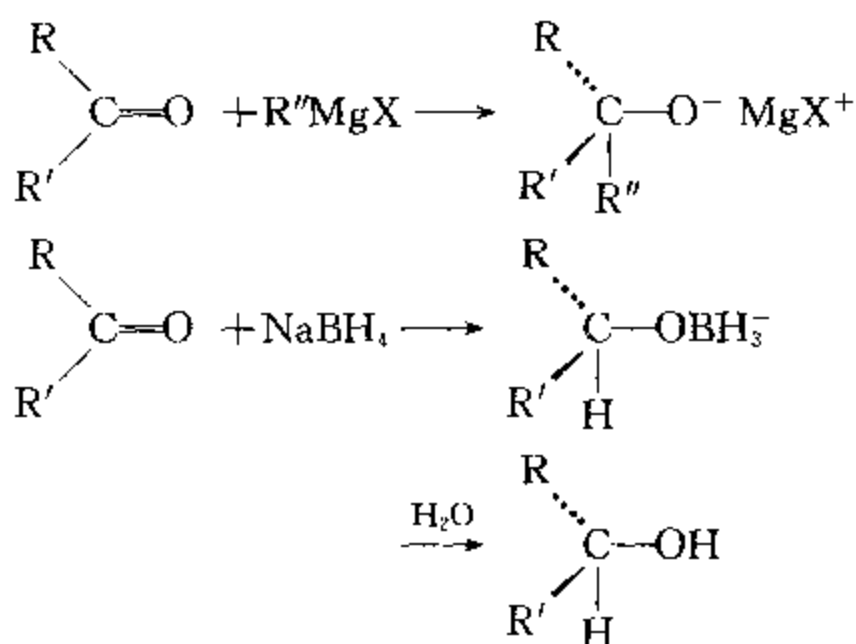


② 空间效应 在 r. d. s (速率决定步骤) 中羰基碳原子由 sp^2 杂化变成了 sp^3 杂化,键角由大变小,因此取代基体积大小对反应速度和平平衡位置有显著影响。故

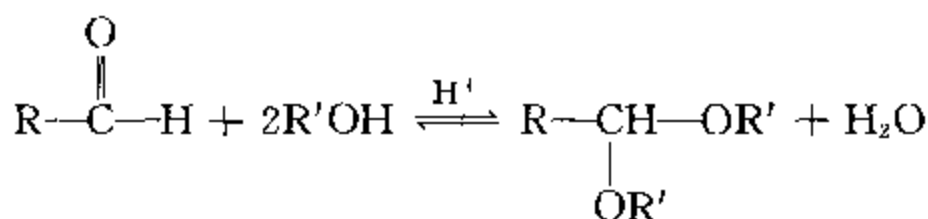
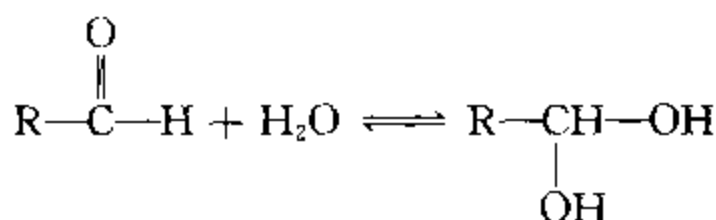
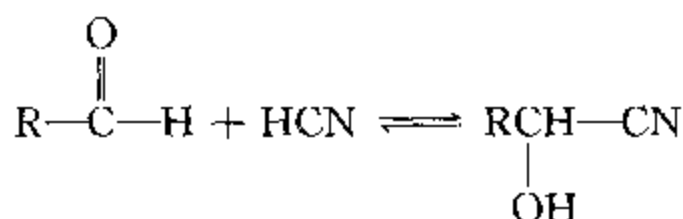


简单加成反应:强亲核试剂发生不可逆加成。如,

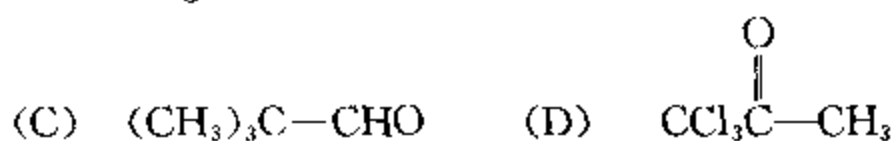
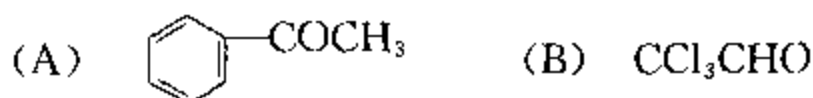




否则发生可逆加成。如，



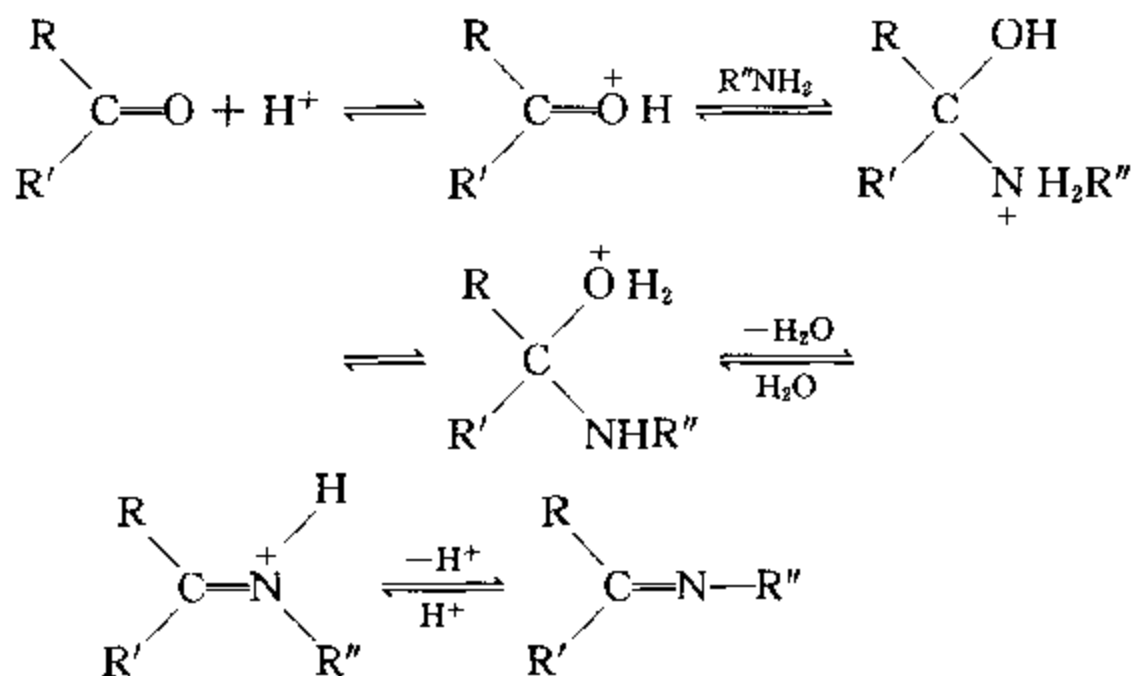
【例 8】哪一个醛或酮与水加成生成的水合物最稳定？



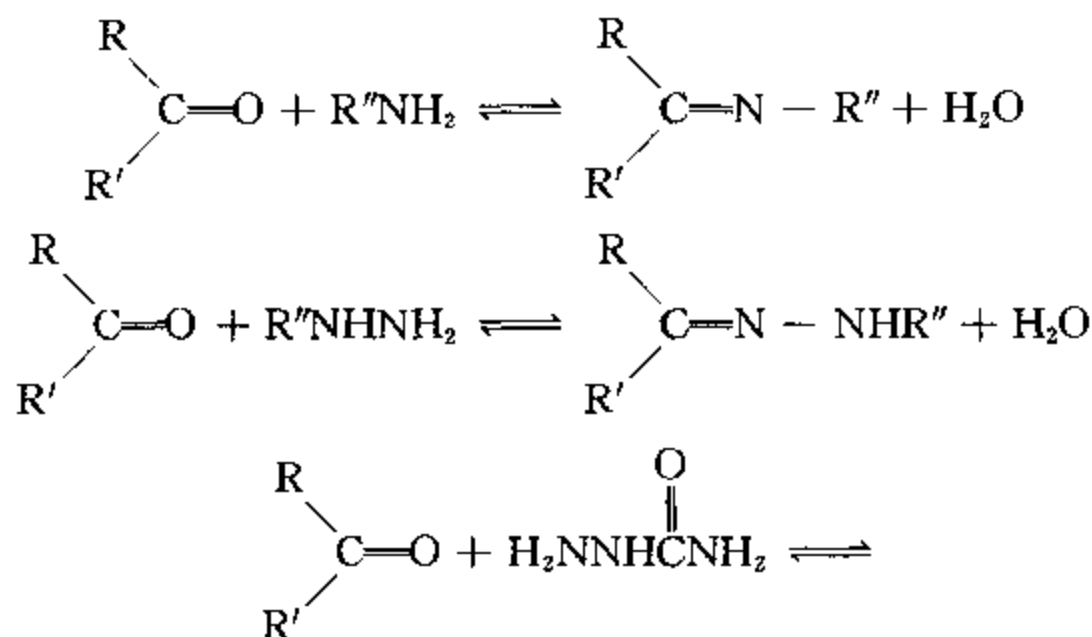
解：(B)CCl₃ 为强吸电子基，H 体积小，电子因素及空间因素均有利；(C)C(CH₃)₃ 为给电子基，空间阻碍较大；(D)CH₃ 比 H

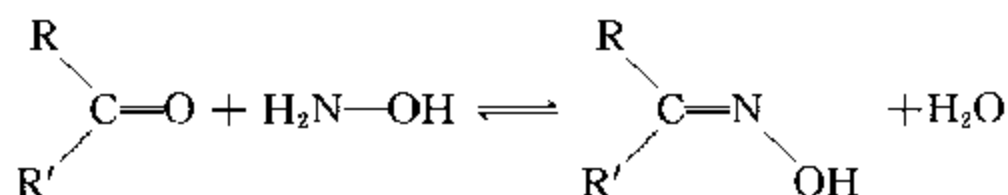
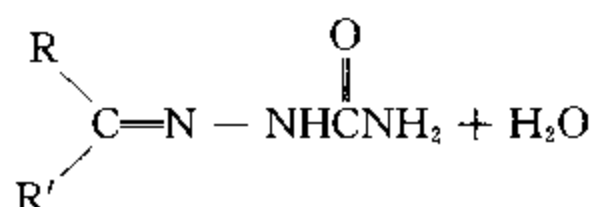
体积大；(A)苯环与 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 共轭，水合破坏共轭，所以不稳定。故答案为(B)。

加成-消除反应：如亲核体加成后还带着酸性的质子，就可能接着产生消除反应，得到取代产物，

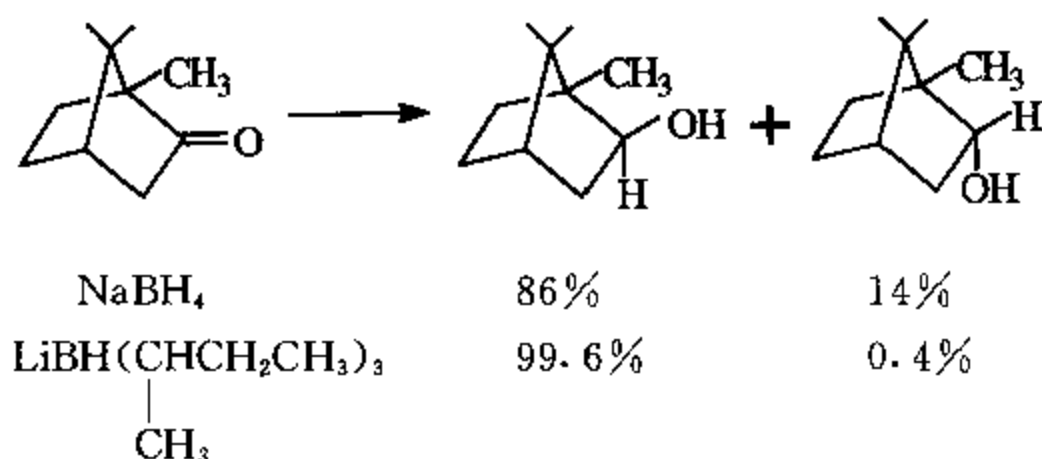


主要是与氨衍生物的反应。

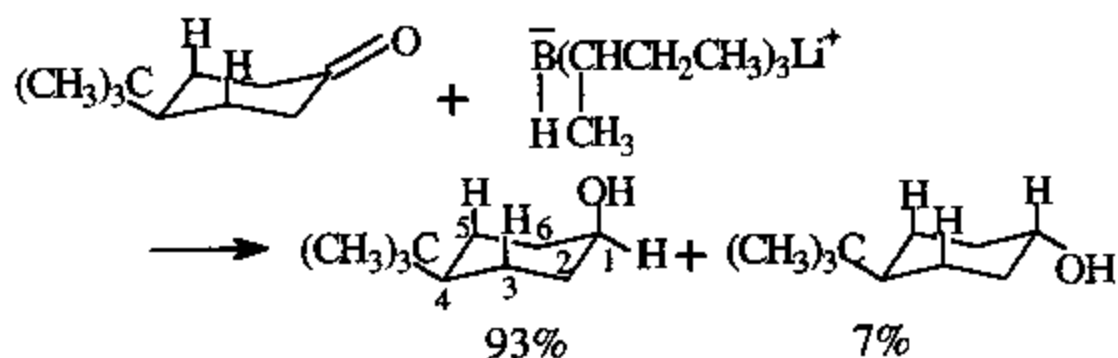




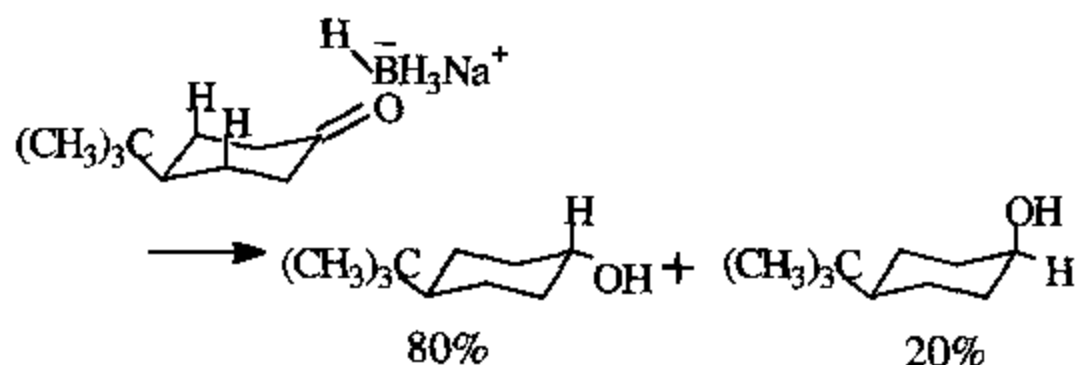
立体化学：亲核试剂容易从位阻小的一面进攻，如



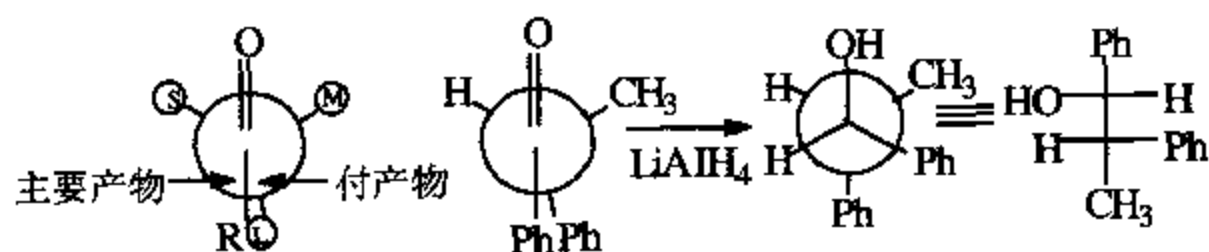
叔丁基环己酮还原时，如试剂体积大，3,5 直立 H 空间阻碍起主要作用，试剂从下面进攻为主要产物。



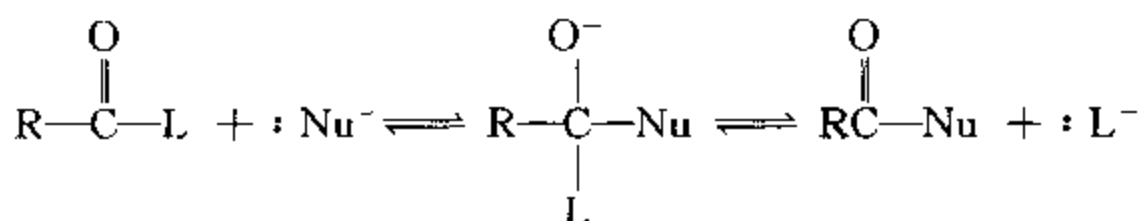
如试剂体积小，直立 H 影响小，生成 OH 在 e 键的产物张力较小，故 OH 在 e 键为主要产物。



Cram 规则:如羰基与手性碳原子相连,手性碳原子上另外三个基团分别为 L(大)、M(中)、S(小)起加成反应时羰基在 M 与 S 之间,亲核试剂从 S 一边进攻为主要产物。如反应为平衡控制则不服从此规则。



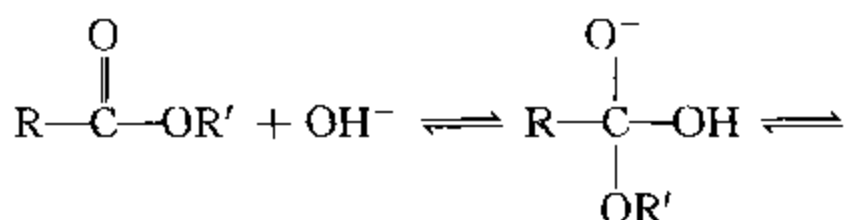
羧酸衍生物的反应大多数是通过加成—消除历程进行的。

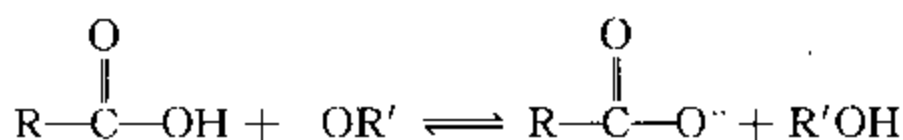


反应速度与离去基团的性质有关,其次序为:

酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

酯化和水解:大多数羧酸酯在碱性溶液中水解,按 B_{AC}2 历程为酰氧断裂双分子反应。



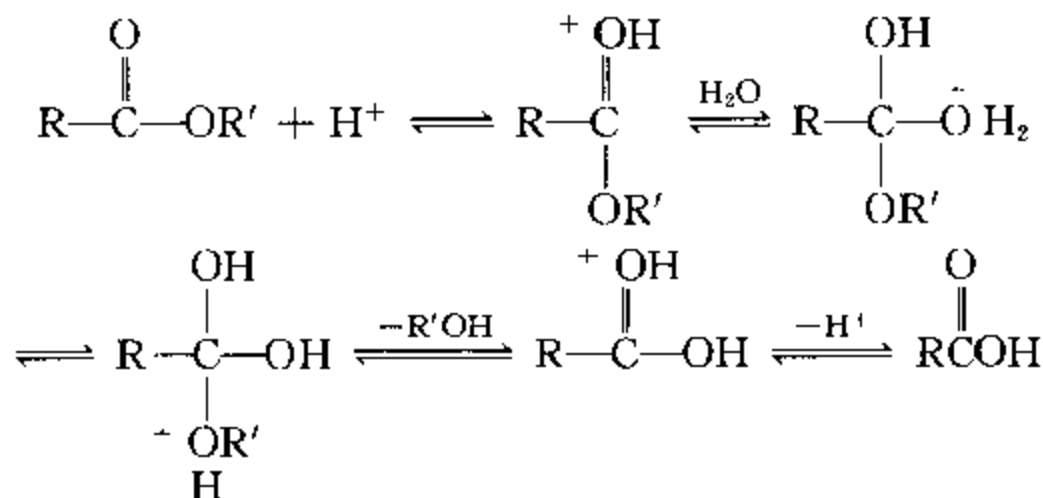


【例 9】 $\text{R}-\overset{^{18}\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ 在碱性条件下水解后,取出未水解的酯进行分析,其中 ^{18}O 含量与反应物比较有何变化?

(A)未变 (B)增加 (C)减少 (D)未定

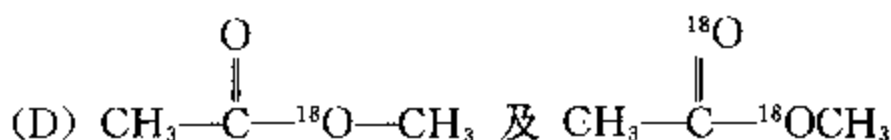
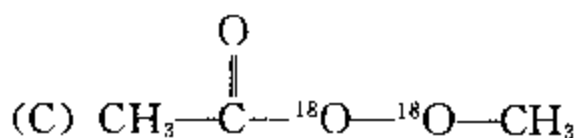
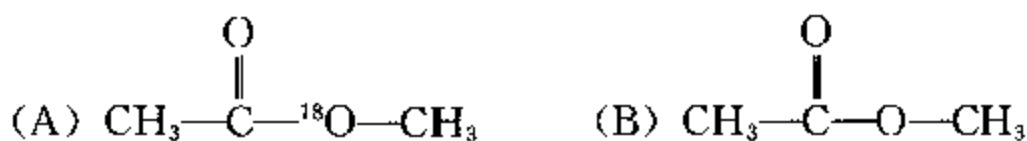
解:按 $\text{B}_{\text{AC}2}$ 历程为酰氧断裂, $\overset{^{18}\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 不变,故应为(A)。

酯的酸性水解是通过共轭酸进行的,



称 $\text{A}_{\text{AC}2}$ 历程,A 表示酸性水解。

【例 10】在反应 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3^{18}\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$ 中,产物是什么?



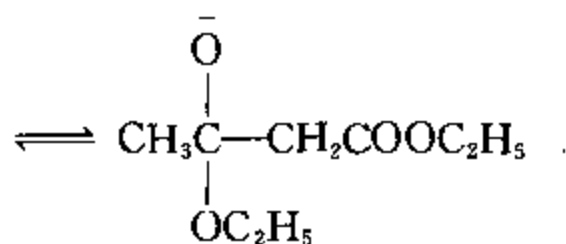
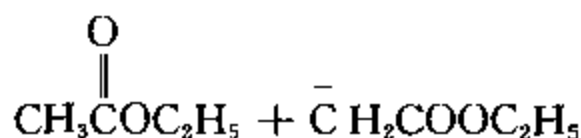
解:此反应为 $\text{A}_{\text{AC}2}$ 历程,在 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ 亲核进攻后, $^{18}\text{OCH}_3$ 留在酯中,故得到(A)。

③ 酯缩合反应 Claisen 酯缩合: 在醇钠等碱性催化剂存在下, 二分子酯缩合成 β -酮酸酯。

【例 11】用乙酸乙酯制备乙酰乙酸乙酯是哪一种反应?

- (A) 羟醛缩合 (B) Claisen 缩合
(C) Knoevenagel 缩合 (D) Dieckmann 缩合

解: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + ^-\text{OC}_2\text{H}_5 \xrightleftharpoons{-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} ^-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

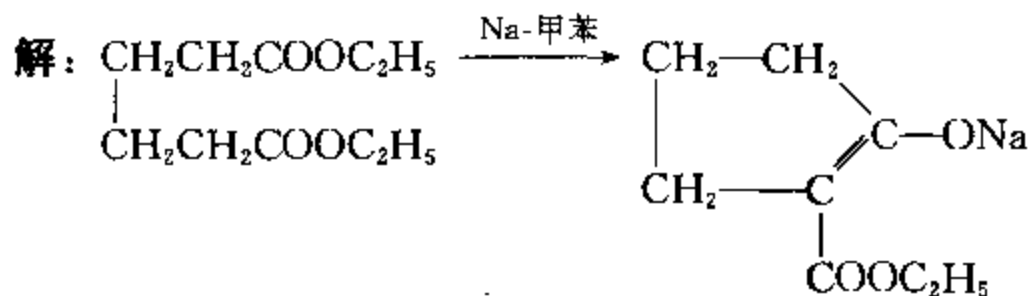


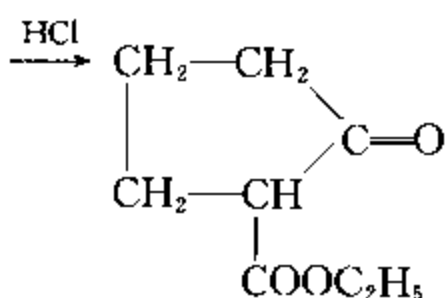
故为(B)

分子内的酯缩合反应叫 Dieckmann 缩合, 可用于五元环及六元环化合物的合成。

【例 12】己二酸二乙酯在金属钠的作用下反应生成 2-乙氧羰基环戊酮, 叫做什么反应?

- (A) 羟醛缩合反应 (B) Dieckmann 缩合反应
(C) Claisen 重排反应 (D) Cannizzaro 反应



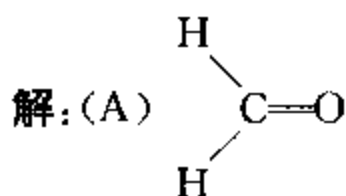


为分子内酯缩合, 故为(B)。

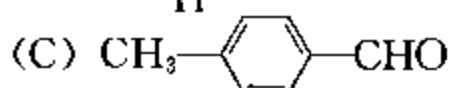
不带 $\alpha\text{-H}$ 的醛在强碱作用下发生负氢离子转移, 生成酸和醇叫做 Cannizzaro 反应。

【例 13】下列各化合物中哪一个不发生 Cannizzaro 反应?

(A) 甲醛 (B) 乙醛 (C) 对甲基苯甲醛 (D) 三甲基乙醛

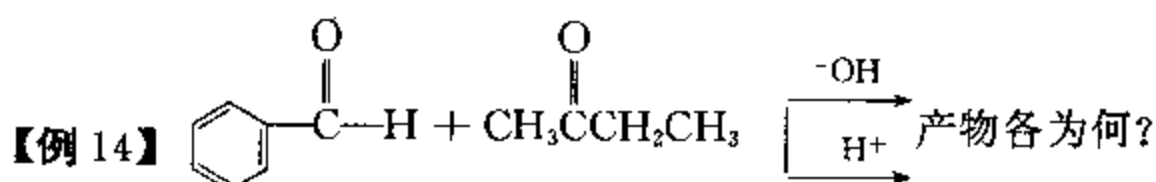


(B) CH_3CHO

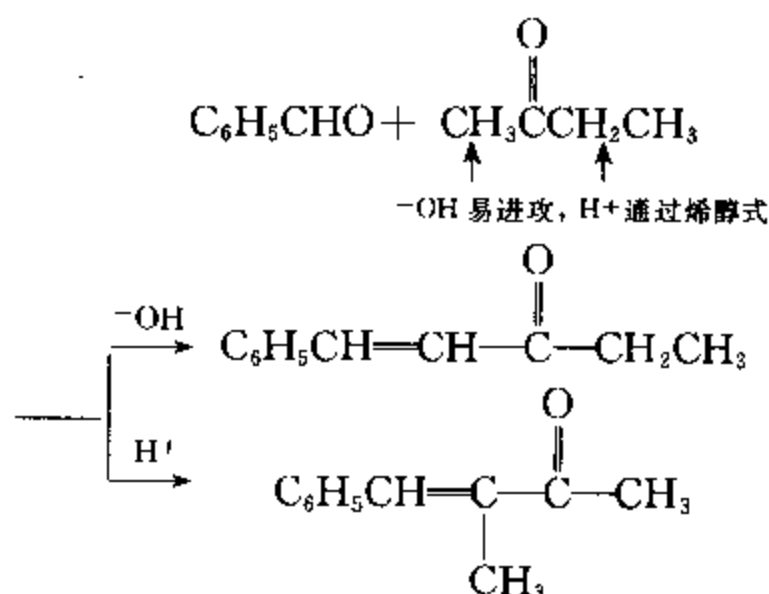


(D) $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, 其中(B)有

$\alpha\text{-H}$, 不发生 Cannizzaro 反应。



解: 羟醛缩合反应

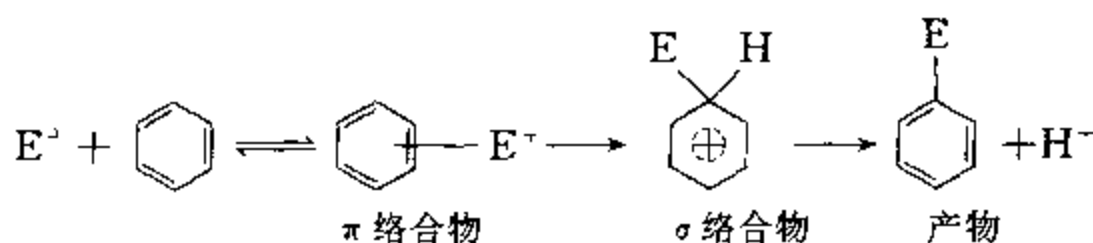


二者历程不同, 故产物也不同。

4. 芳环上的取代反应

(1) 亲电取代反应

芳环为大 π 体系, 电子云密度丰富, 极易进行亲电取代反应。
反应历程是:



① 亲电试剂 E^+

强亲电试剂: NO_2^+ , $\text{Br}_2 - \text{FeBr}_3$, $\text{BrOH}_2^+(\text{ClOH}_2^+)$, SO_3 , RSO_2^+ ,
可取代有致钝基团的芳环;

中等亲电试剂: R_3C^+ , $\text{RCH}_2\text{X} - \text{FeX}_3$, $\text{RC} \equiv \text{O}^+$,
 $\text{O}=\text{C}-\text{MX}_n$, H^+ , $\text{R}_2\text{C}=\text{OH}^+$, $\text{R}_2\text{C}=\text{O}^+ - \text{MX}_n^-$, 只取代有致活基
团的芳环;

弱亲电试剂: $\text{H}-\text{C} \equiv \text{NH}^+$, $\text{N} \equiv \text{O}^+$, $\text{ArN}^+ \equiv \text{N}$, 只能取代高度致
活的芳环。

② 苯环上两类定位基

邻对位定位基(第一类)

强活化: O^- , $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, 可和所有亲电试
剂发生反应;

中等活化: $-\text{NHCR}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCR}$, 除弱亲电试剂 NO^+
和 PhN_2^+ 外, 都能发生反应;

弱活化: $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$, $-\text{Ar}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$;

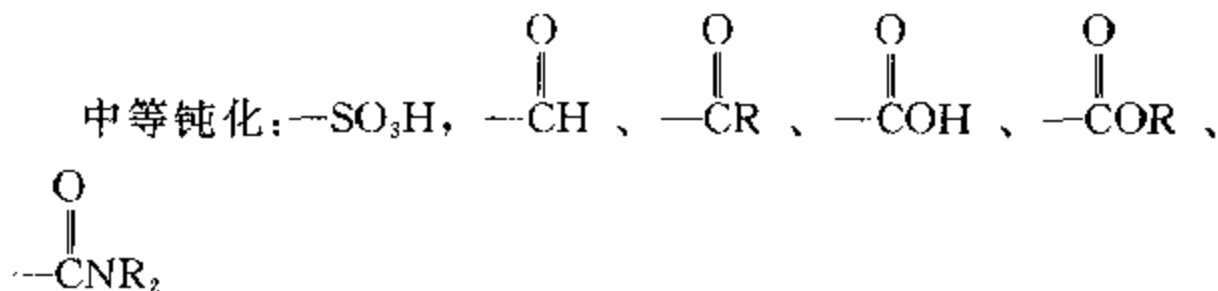
弱钝化: $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ 。

结构特点: 与苯环直接相连的原子上有负电荷或未共享电子

对,能向苯环供电共轭或超共轭。

间位定位基(第二类)

强致钝基团: $-^+NR_3$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-CN$, 一般只在间位取代,只有强亲电试剂能与之反应:



结构特点:与苯环直接相连的原子上有正电荷,吸电子基或重键(有吸电子性的),能使苯环电子云密度减弱。

CH_3 、 CH_2Cl 、 $CHCl_2$ 是邻对位定位基, CCl_3 是间位定位基。

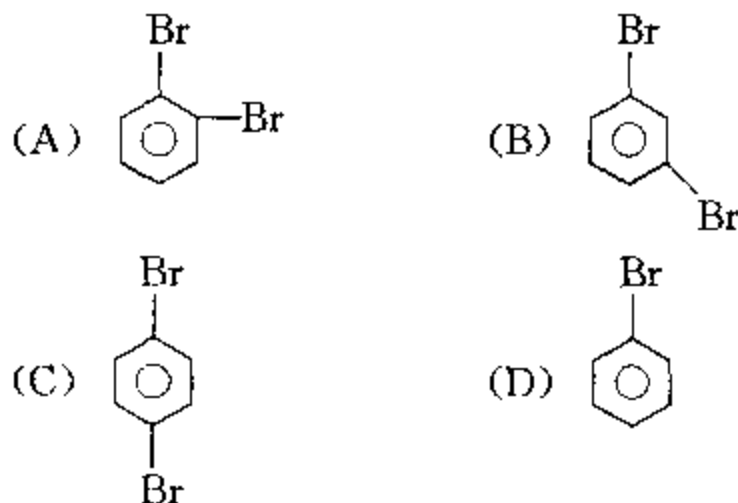
有二个取代基的定位效应主要由较强的定位基决定。

【例 1】芳香族化合物氯苯(I)、硝基苯(II)、N,N-二甲苯胺(III)、苯甲醚(IV)等进行硝化时,其反应速度的快慢顺序如何?

- (A) $I > II > III > IV$ (B) $III > IV > I > II$
 (C) $IV > III > I > II$ (D) $II > I > IV > III$

解:(B)。

【例 2】某溴苯与 $Br_2 + FeBr_3$ 反应只得到一种三溴苯产物,该溴苯应为:



解:(C)。因 $-Br$ 是邻对位定位基,所以,(A)和(B)都有两种

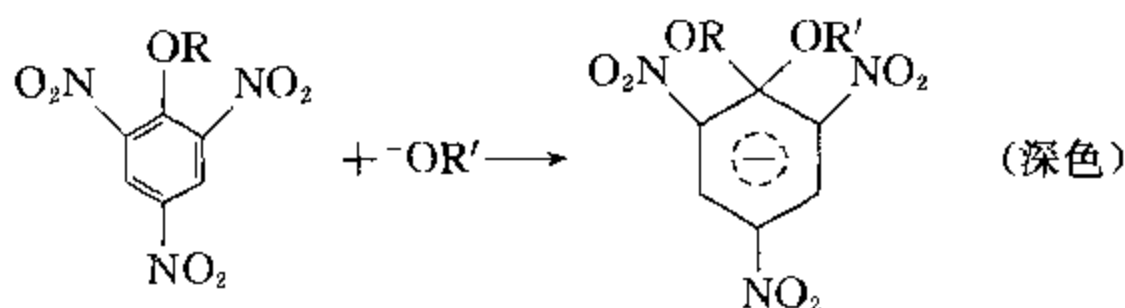
三溴苯产物,而(D)有 3 种三溴苯产物。

(2) 亲核取代反应

在特殊结构或特殊条件下产生。

① 加成—消除历程 芳环上有吸电子基使之活化,以 $-\text{NO}_2$

最强, $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 次之。被取代基以卤素为最常见,或亲核试剂如 OH^- 、 CN^- 、 ^-OR 、胺等。生成碳负离子络合物中间体叫 Meisenheimer 络合物。例如,



已被核磁和 X 射线所证实。

【例 3】2,4-二硝基氯苯和氨发生反应生成 2,4-二硝基苯胺的反应历程是什么?

- (A) 亲电取代反应 (B) 双分子消除—加成反应
(C) 双分子加成—消除反应 (D) 单分子亲核取代反应

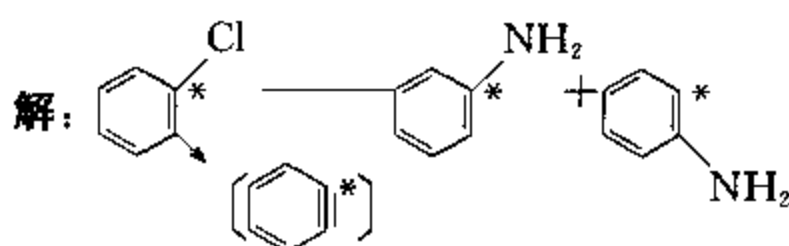
答:(C)

② 苯炔历程(消除—加成历程) 发生于试剂碱性很强时。

特征为亲核试剂不一定进入离去基团所在位置上,可以在它的邻位。

【例 4】氯苯与氨基钠在液氨中作用生成苯胺时,其反应可能的中间体是什么?

- (A) 碳正离子 (B) 卡宾 Carbene
(C) 碳负离子 (D) 苯炔



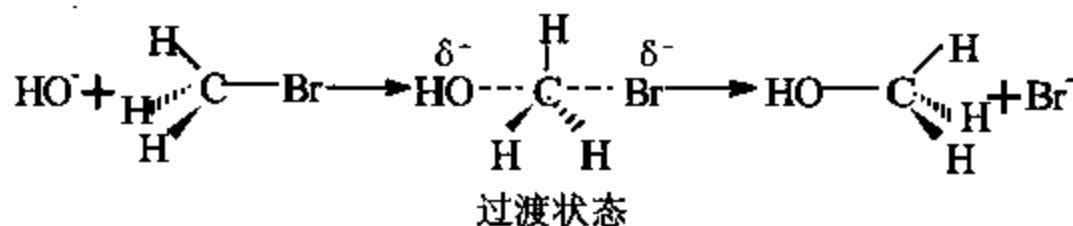
故为(D)

5. 饱和碳原子上的亲核取代反应

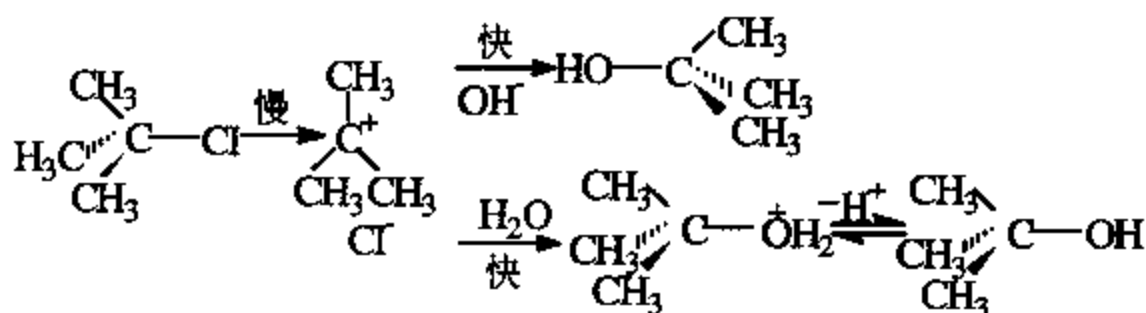
通式是: $\text{Nu}^- + \text{R}-\text{L} \longrightarrow \text{NuR} + \text{L}^-$

其中 Nu^- 表示亲核试剂, 可以是负离子或带未共享电子对的中性分子; $\text{R}-\text{L}$ 表示作用物、为中性分子或正离子; L 表示离去基团。

反应进行有两种类型, 一种是单分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}1$, 速率 $=k_1[\text{RL}]$; 另一种为双分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}2$, 速率 $=k_2[\text{RL}][\text{Nu}^-]$ 。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 为一步反应, 亲核试剂进攻与离去基团离去同时发生。例如:



$\text{S}_{\text{N}}1$ 为二步反应, 先离解成碳正离子, 随即快速的受试剂进攻。例如,



其势能图如图 4-1 所示。

判断反应按 S_N2 或 S_N1 进行,可从作用物结构、亲核试剂亲核性强弱、离去基团离去的难易及溶剂极性等方面分析,从产物的立体化学及改变反应条件对反应速度的影响来判别。

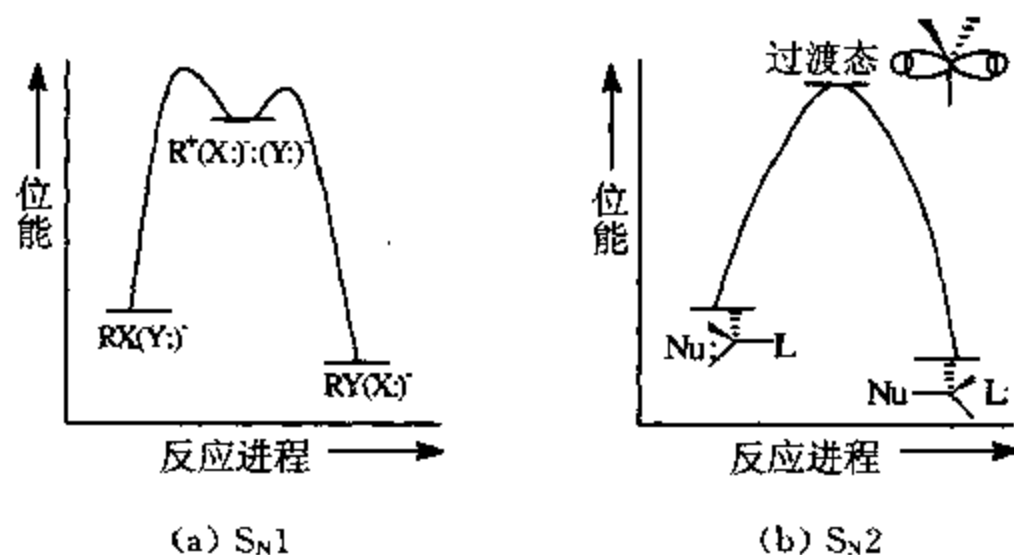


图 4-1

作用物结构:

	S_N1 反应	S_N2 反应
	CH_3-X	$(CH_3)_3CCH_2X$
	CH_3CH_2X	$(CH_3)_3CX$
	$(CH_3)_2CHX$	$(CH_3)_2CHX$
	$CH_2=CH-CH_2X$	CH_3CH_2X
	$(CH_3)_3CX$	CH_3X
	$C_6H_5-CH_2X$	$CH_2=CH-CH_2X$
	$(C_6H_5)_2CHX$	$C_6H_5-CH_2X$
	$(C_6H_5)_3CX$	

【例 1】在加热条件下,下列化合物分别与氢氧化钠水溶液作用,反应最快的是哪一个?

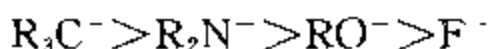
- | | |
|-----------|---------|
| (A) 氯乙烷 | (B) 氯乙烯 |
| (C) 3-氯丙烯 | (D) 氯甲烷 |

答:(C), S_N1 与 S_N2 均最快。

凡使碳正离子稳定的因素,有利于 S_N1 ; 空间障碍小,有利于 S_N2 ; α 和 β 位有大的取代基,不利于 S_N2 。

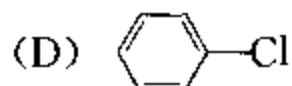
亲核试剂亲核性强,有利于 S_N2 , 亲核原子相同时,碱性与亲核性有平行关系,如 O 原子相同,则 $RO^- > HO^- > ArO^- > RCOO^- > ROH > H_2O$

周期表中同一周期元素生成的同类型亲核试剂,其亲核性大小基本上与碱性的强弱一致。例如,



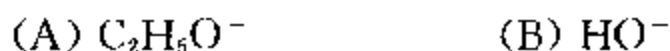
周期表中同族元素生成的负离子或分子,中心原子较大者亲核性较强。例如, $RS^- > RO^-$, $RSH > ROH$, $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

【例 2】 在 S_N2 反应机理中,最活泼的是哪一个化合物?



答: (C), 因空间阻碍最小。

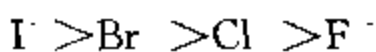
【例 3】 溴甲烷起 S_N2 取代反应时,下列离子中哪种离子反应性最强?



答: (A), 因乙基为给电子基, $C_2H_5O^-$ 亲核性最强。

离去基团离去的难易,对 S_N1 及 S_N2 反应速率都有影响,但对可能按 S_N1 或 S_N2 进行的反应(如仲卤代烷),L 离去倾向大,反应易按 S_N1 进行;L 离去倾向小,则反应易按 S_N2 进行。

卤离子离去倾向的大小次序为:



L 越稳定,离去倾向越大。

HL 是 L 的共轭酸,其碱性比 L 弱,离去倾向比 L 大,如 H_2O

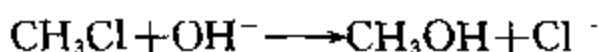
$>\text{OH}^-$, $\text{ROH} > \text{RO}^-$, 因此醇、醚、胺等在酸性溶液中, 质子化后易起反应。

I^- 即是一个好的亲核试剂, 又是一个好的离去基团, 故在氯化物或溴化物的反应中, 加少量 I^- 能促进反应。

溶剂极性增加, 稳定碳正离子, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。极性非质子溶剂使正离子溶剂化, 负离子裸露出来, 大大有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 。

立体化学特征: $\text{S}_{\text{N}}1$ 外消旋化, $\text{S}_{\text{N}}2$ 构型转化。如出现构型保持, 则可能有邻基参与。

【例 4】在下列反应式中, 如果将 CH_3Cl 的浓度增加为原来的 3 倍, OH^- 的浓度增加为原来的 2 倍, 其反应速度将有什么变化?



(A) 增至 2 倍

(B) 增至 3 倍

(C) 增至 5 倍

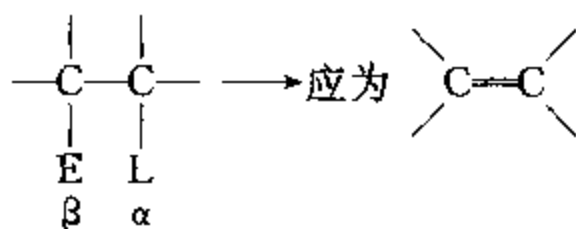
(D) 增至 6 倍

解: 此反应按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程, 故答为 (D)。

6. 消除反应

最常见的是从相邻二原子上消除一小分子, 形成重键, 称 β -消除反应。其次 1,1- α 消除反应也有重要应用。

(1) β -消除反应



最常见的是消除 HX ,
也有消除 X_2 的

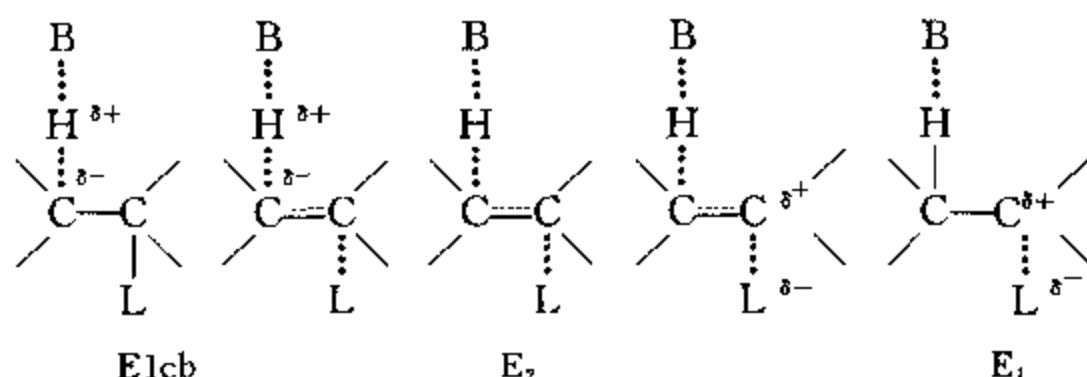
根据 E 和 L 离去的先后可分为三种历程:

① E_1 单分子消除。L 带一对电子离去, 生成碳正离子, 再失去 H^+ , 形成烯烃。与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 第一步相同, 不同的是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 由亲核试剂 Nu: 进攻 $\alpha\text{-C}$, E_1 由碱 B: 进攻 $\beta\text{-H}$;

② E_2 双分子消除。L 的离去与 B: 进攻 $\beta\text{-H}$ 同时进行, 生成双键;

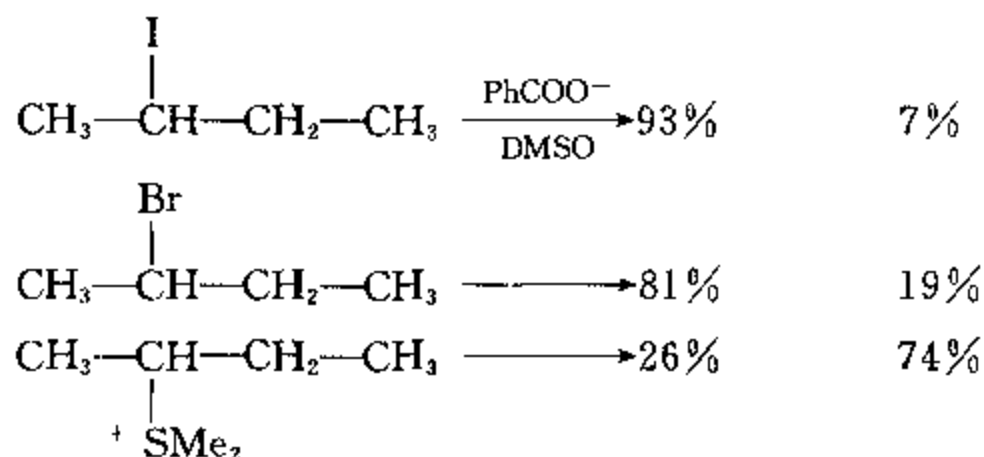
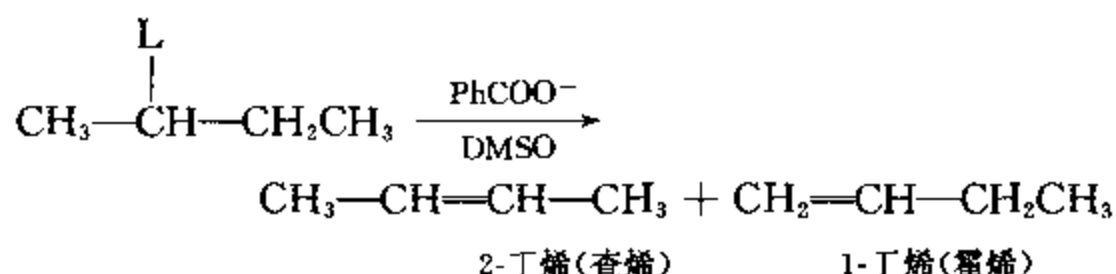
③E1cb 首先 B: 进攻 β -H, 生成碳负离子(共轭碱 Conjugate base), 故叫共轭碱单分子消除反应。

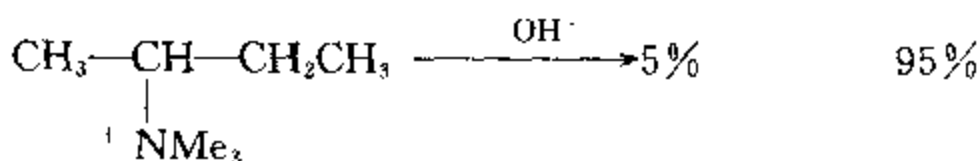
E_1 、协同的 E_2 和 E1cb 是三种极端状态, 中间有许多中间状态可以构成一个连续的谱。



影响因素为: E_1 与 S_N1 同时存在, 碱和高温有利于 E_1 ; 亲核试剂浓度大, 有利于 S_N1 ; E_2 与 S_N2 同时存在, β 位上有活泼 H 或侧链有利于 E_2 ; β -C 上有强吸电子基团, 有利于 E1cb; 试剂碱性大、浓度大, 有利于 E1cb; 溶剂极性大, 有利于 E_1 。

消除反应的方向, 按 Zaïanев 规则, 生成取代基较多的烯烃叫查烯, 按 Hoffmann 规则, 季盐(季铵盐, 铊盐 R_2S^+Me 等)消去生成取代基较少的烯烃叫霍烯。例如,





影响查烯与霍烯比例的因素为：

- ①β-H 的酸性 优先消去酸性高的 H；
- ②碱强度 碱性强的霍烯多，偏向 E1cb；碱体积大霍烯多，因生成霍烯位阻小；
- ③作用物本身的位阻 位阻大的霍烯多
- ④离去基团的性质 L 不易离去时，B：容易获得哪一个 H 很重要，L 易离去时则无甚紧要。

此外还有两种情况，桥环化合物除非环大到 8 个 C 以上，双键不能在桥头上；如能形成共轭双键，则这种共轭产物占优势。

【例 1】什么是 2-甲基-3-戊醇脱水的主要产物？

- | | |
|---------------|---------------|
| (A) 2-甲基-1-戊烯 | (B) 甲基环戊烷 |
| (C) 2-甲基-2-戊烯 | (D) 2-甲基-3-戊烯 |

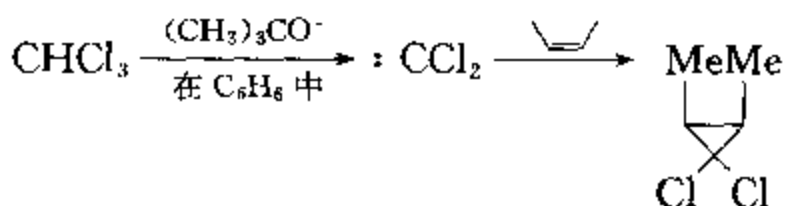
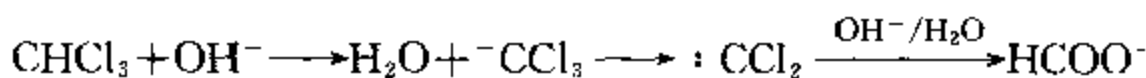
答：(C)，主要得查烯。

(2) 1,1-α 消除反应

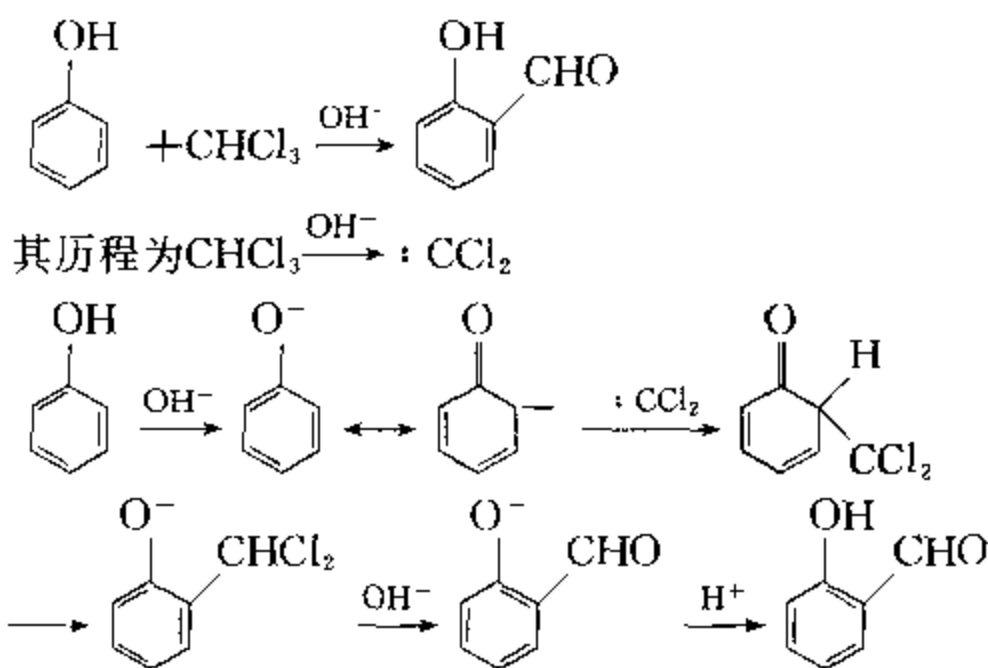
H 和离去基团 L 在同一个碳原子上失去。发生的条件是：

- ①强吸电子基团 L 增加 α-H 的酸性，稳定负电荷；
- ②使用很强的碱 B；
- ③无 β-H 原子(不是绝对的)。

研究得最多的是卤仿在强碱下的水解。



另一重要的反应是 Reimer-Tiemann 反应：



7. 自由基反应(游离基反应)

凡中间体有自由基(具有未配对电子)参加的叫自由基反应。酸碱的存在或溶剂极性的改变对它影响很小,但使用非极性溶剂抑制离子反应,有利于自由基反应的进行。

自由基反应可以被光、热、过氧化物等引发剂所引发或加速,被氧、氧化氮、酚类、醌、二苯胺等能接受自由基的化合物所抑制。在橡胶塑料制品中加入抑制剂可以防止老化,也叫防老剂或抗氧剂。

【例 1】叔丁烷与氯发生取代反应,主要产物是 2-氯-2-甲丙烷,其原因为何?


- (A) 叔碳原子的位阻大
- (B) 叔碳原子的自由基最稳定
- (C) 伯氢原子最易取代
- (D) 伯氢原子所占的比例大

答:(B)

【例 2】下列化合物在光照下分别与溴的四氯化碳溶液作用,哪一个反应最快?

- (A) 苯
- (B) 环己烷

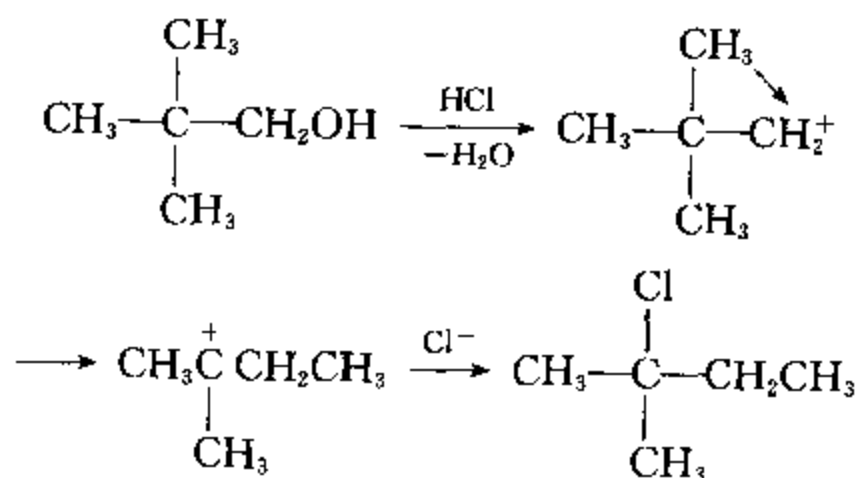
(C) 甲苯 (D) 氯苯

解: 因为 -CH₂· 最稳定, 所以为(C)。

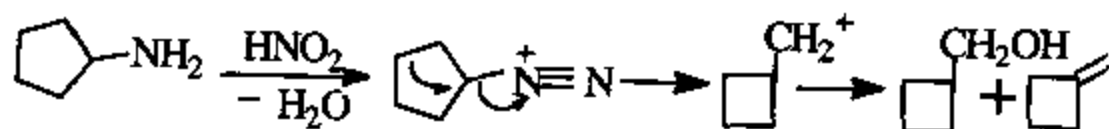
8. 分子重排

(1) Wagner-Meerwein 重排

原来是指醇在酸性条件下的重排反应, 即离去基团为 H₂O, 后扩大到其它离去基团。



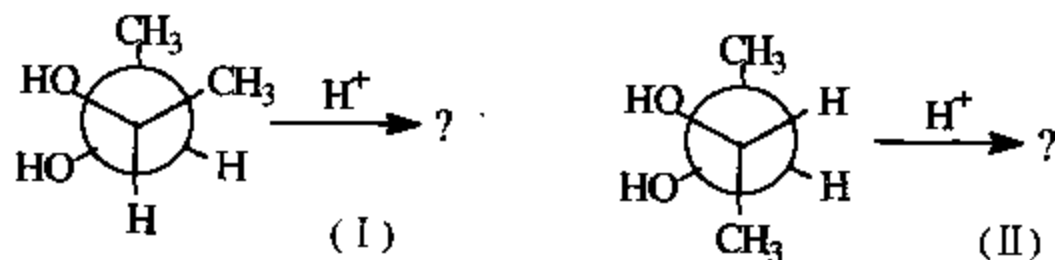
Цемвянов 重排是上述重排的一种, 生成环扩大或缩小产物;



(2) Pinacol (片呐醇) 重排

重排基团和离去基团处于反式位置, 经过碳正离子桥式中间过渡态。

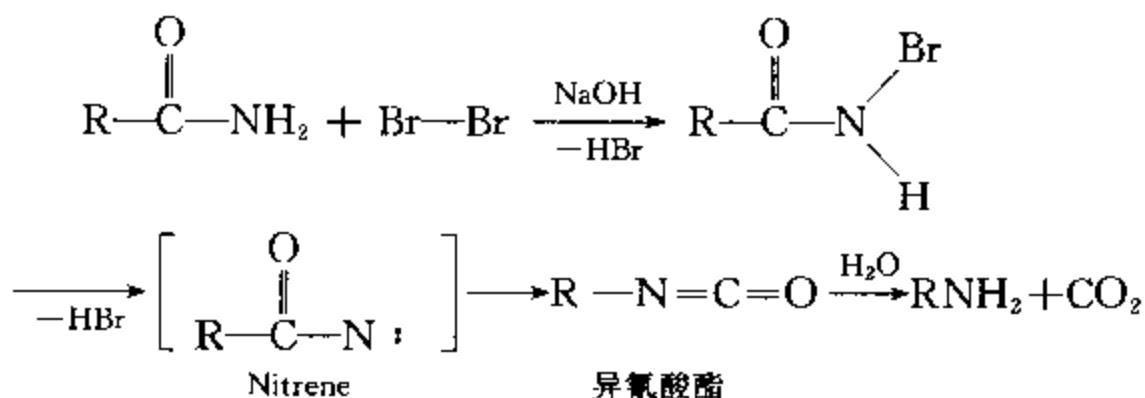
【例 1】下列各反应的产物是什么?



解: (I) CH₃ 迁移, 产物为 (CH₃)₂CHCHO;

(II) H 迁移, 产物为 CH₃CH₂COCH₃

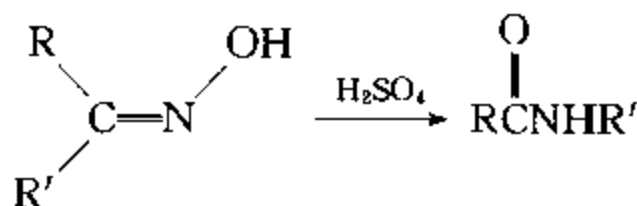
(3) Hoffmann 重排反应



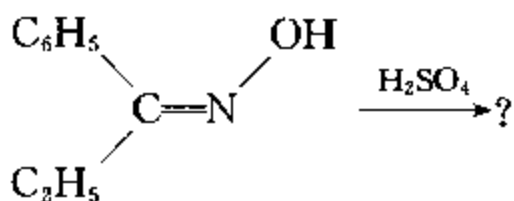
通过异氰酸酯的类似反应还有 Curtius 重排(酰基叠氮化合物)、Schmidt(叠氮酸)重排和 Losson 重排(异羟肟酸,可能通过 Nitrene 中间体)。

(4) Beckmann 重排反应

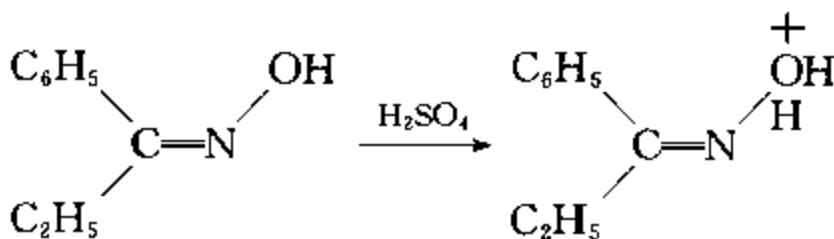
在酸性催化剂(如 H_2SO_4 、 P_2O_5 、 SO_3 、 SOCl_2 、 PCl_5 及 SO_2Cl_2 等)作用下,酮肟转变为酰胺的反应,转移基团与羟基处于反式位置。

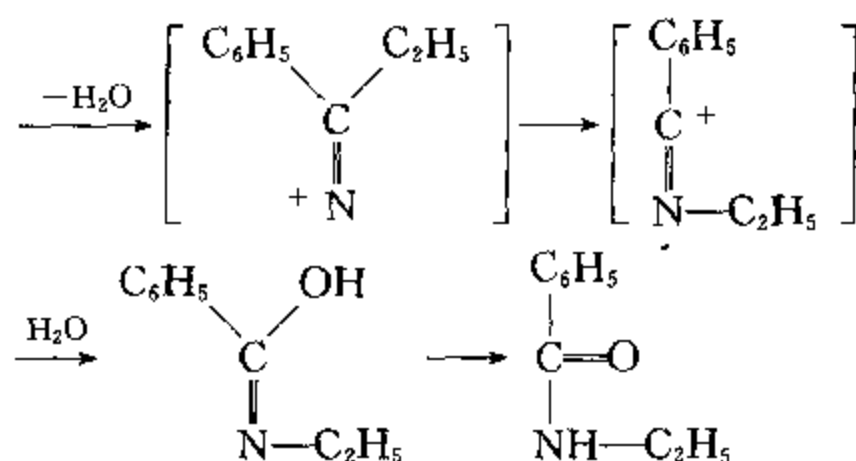


【例 2】下列反应产物是什么?

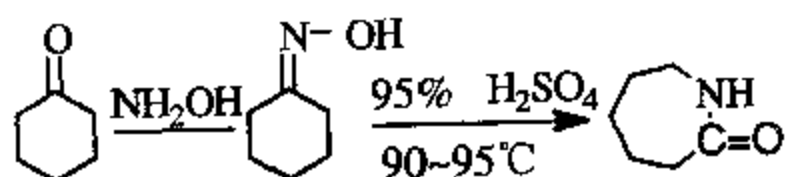


解:



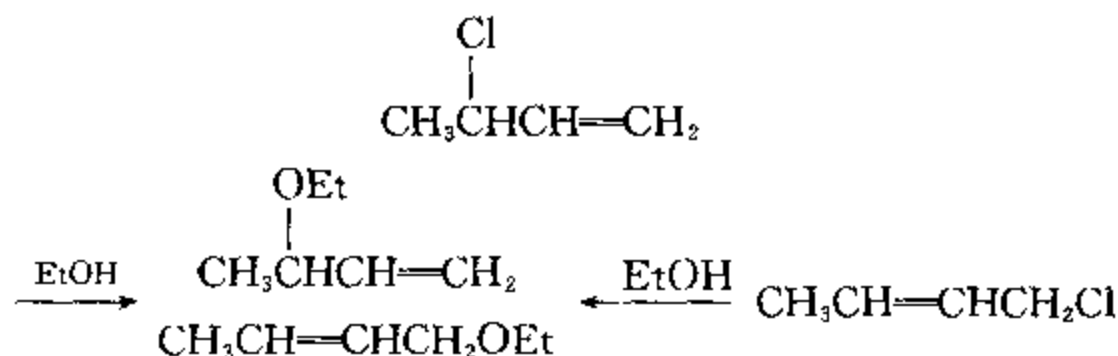


Beckmann 重排在合成上有重大价值,其中最重要是从环己酮合成 ϵ -己内酰胺,这是合成纤维尼龙-6 的原料。

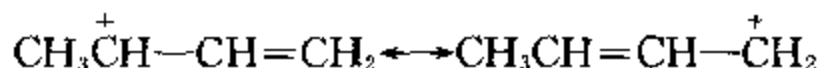


(5) 烯丙基重排

3-氯-1-丁烯在 EtOH 中进行 $\text{S}_{\text{N}}1$ 溶剂解,得到二个异构醚,而由 1-氯-2-丁烯可得到同样产物



这说明了生成相同的中间体-离域的烯丙基正离子。



EtO^- 可进攻其中之一得到二种产物。

9. 周环反应

周环反应是通过环状过渡态进行的协同反应,化学键的断裂

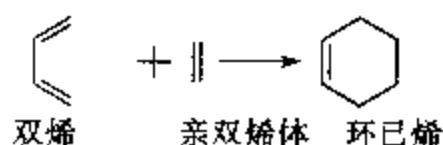
和生成一步完成。反应历程中不存在活性中间体,反应速率不受溶剂极性影响,不被酸碱催化,也没有发现任何引发剂或阻聚剂对反应有影响。这些反应在加热或光照下进行。1965年,Woodward 和 Hoffmann 等人在大量实践的基础上提出了著名的化学反应中分子轨道对称守恒原理,用分子轨道对称性质去研究这一类反应,得出了选择规则,能准确地预测许多反应的结果,现总结如下:

基态(热):偶-异-顺 单-同-对

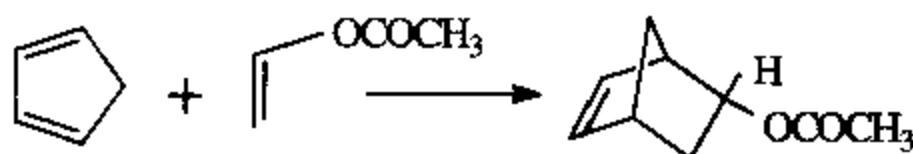
激发态(光):偶-同-对 单-异-顺

偶和单是指过渡态参与变化的电子对数目是偶数还是奇数; $4n$ 体系电子对数目为偶数, $4n+2$ 电子对数目为奇数;同和异是指同面和异面,适用于环加成和 σ 迁移反应;顺和对是指顺旋和对旋,适用于电环化反应。

例如 Diels-Alder 反应,

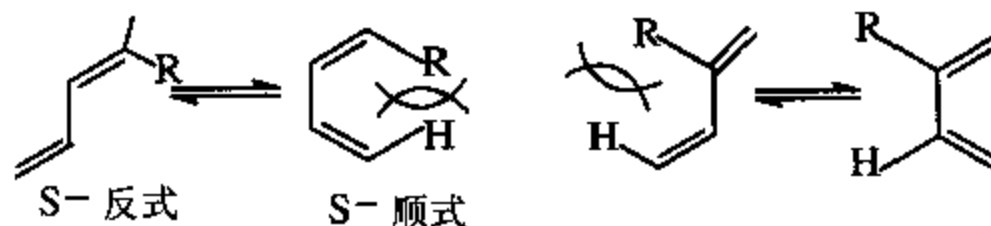


有 $4+2=6$ 个 π 电子,3 对为奇数,在加热条件下同面加成。



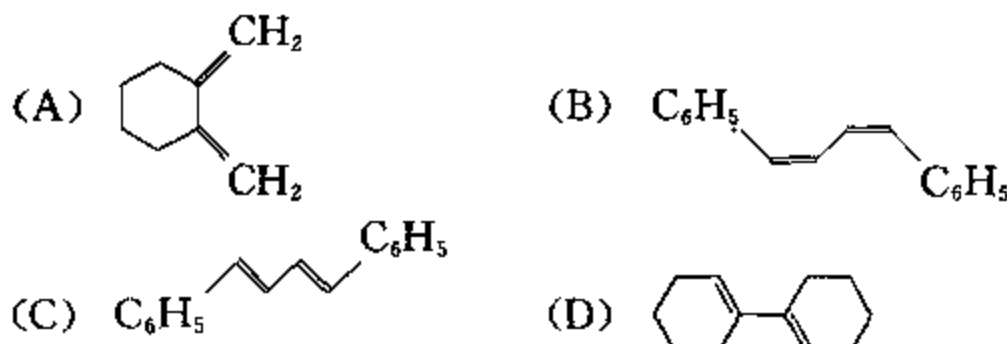
为立体定向顺式加成反应。

二烯烃与烯炔反应时必须处于顺式(cis)构象。



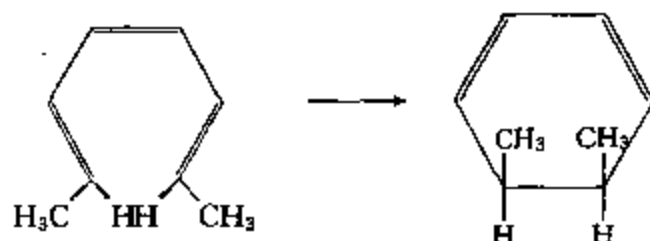
1-位取代基大,由于空间阻碍对反应不利,2-位取代基大,平衡有利于顺式构象,促进反应。

【例 1】下列化合物中,哪一个与顺丁烯二酸酐不能发生双烯加成(Diels-Alder)反应?



解:有二个苯环空间阻碍很大,不易生成顺式构象。故不能发生 Diels-Alder 反应。答案为(B)。

【例 2】下列反应在哪一种条件下进行?



- (A) 加热顺旋 (B) 光照对旋
(C) 加热对旋 (D) 光照顺旋

解:上述反应为 6π 体系,电子对数为奇数,产物由对旋得到:单一对,应为热反应,故为(C)。

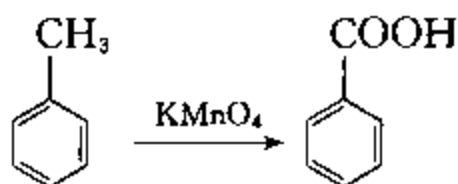
10. 氧化还原反应

原子或离子失去电子叫氧化,得到电子叫还原。在共价键中,原子并未失去或得到整个电子,只是共享电子对更靠近电负性大的原子,在计算氧化数时,可以认为电负性大的原子得到一个电子,电负性小的原子失去一个电子。有机化合物中所含的 O、N、S、X 等杂原子,其电负性都比 C 大,因此碳原子算“+”,杂原子算“-”。碳原子与氢原子相连时则算“-”,相同原子相连时算 0;反应时原子的氧化数增加为氧化,反之为还原。

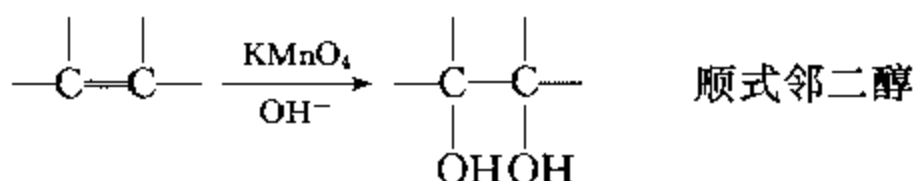
在有机化学中,氧化一般是指分子中加入氧或去掉氢的反应,还原是指去掉氧或加入氢的反应。

(1) 氧化反应

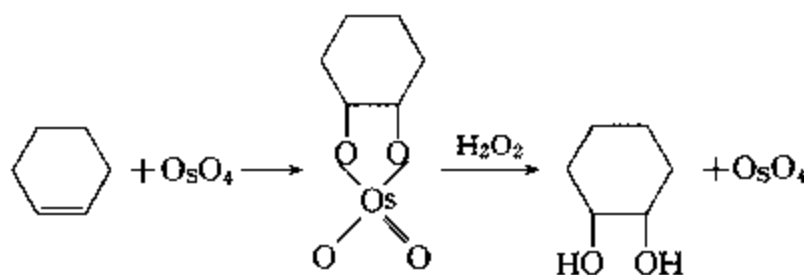
① KMnO_4



环上有羟基或氨基应先保护起来,以免苯环被氧化。

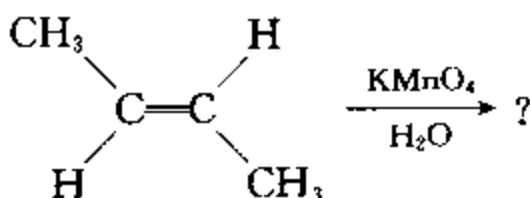


四氧化锇与烯烃反应与 KMnO_4 相似,产物也是顺式二醇:



生成锇酸酯再用过氧化氢氧化成四氧化锇,因此, OsO_4 只须用催化量就行了。

【例 1】下列反应生成什么产物?



- (A) CH_3COOH ; (B) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$; (C) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CHCH}_3$; (D) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$;

答:(B)

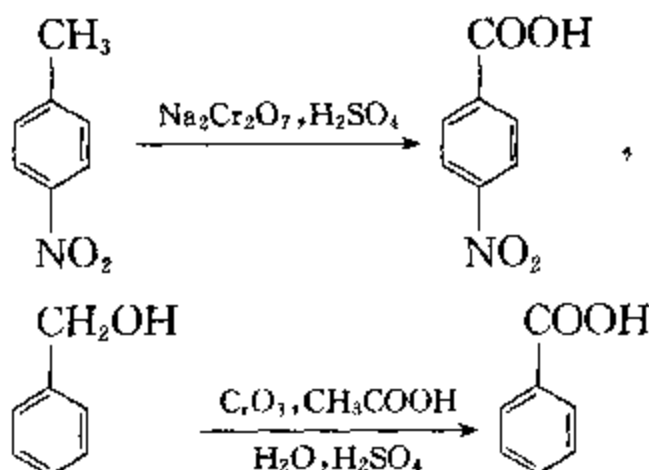
【例 2】哪一种化合物能被高锰酸钾氧化?

- (A) 甲酸 (B) 丙酸
(C) 苯甲酸 (D) 己二酸

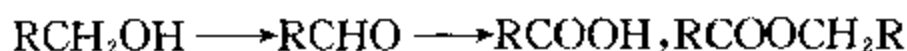
解:

(A) 甲酸 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 左边可看作醛基, 能被进一步氧化得到 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 故为(A)。

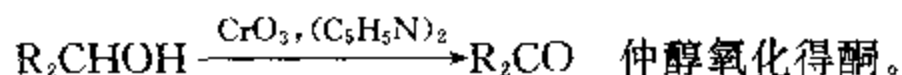
② H_2CrO_4 和 CrO_3



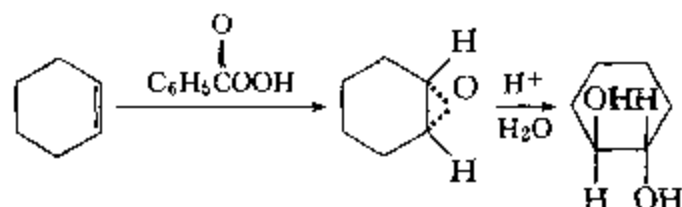
氧化是在 α -碳上进行的。



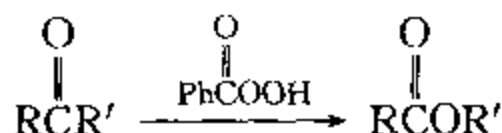
如需醛应迅速蒸出, 否则氧化成羧酸。在适当实验条件下, 主要产物是酯。



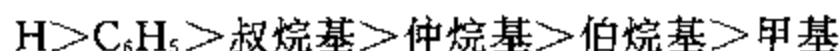
③ 过氧酸 烯烃与过氧酸作用得环氧化物, 在酸性溶液中水解成反式二醇。



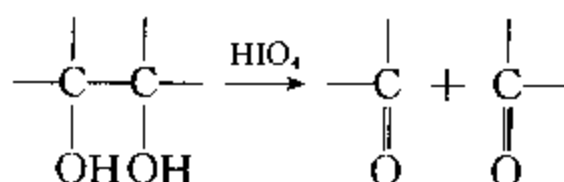
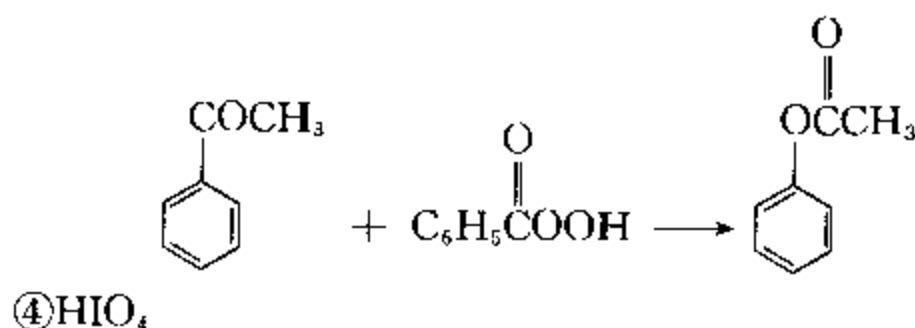
酮与过氧化物作用生成酯, 叫 Baeyer-Villiger 反应。



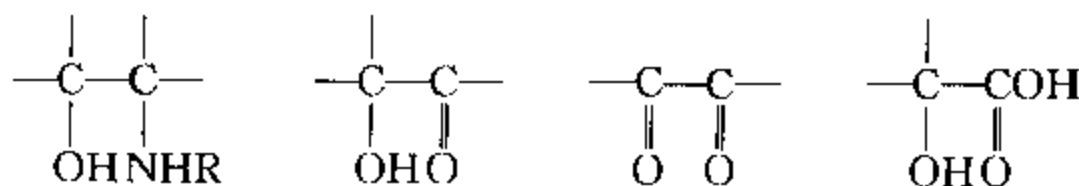
不同烃基迁移到 O 原子上的难易顺序为:



如 R 与 R' 在上述迁移顺序中相距较远时,主要得一种氧化物。

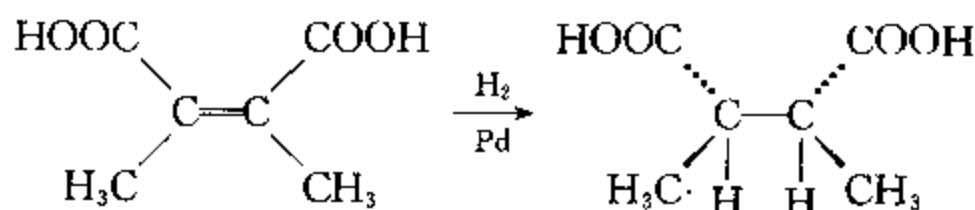


含下列结构的化合物也会被氧化断链

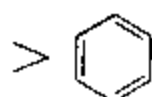


(2) 还原反应

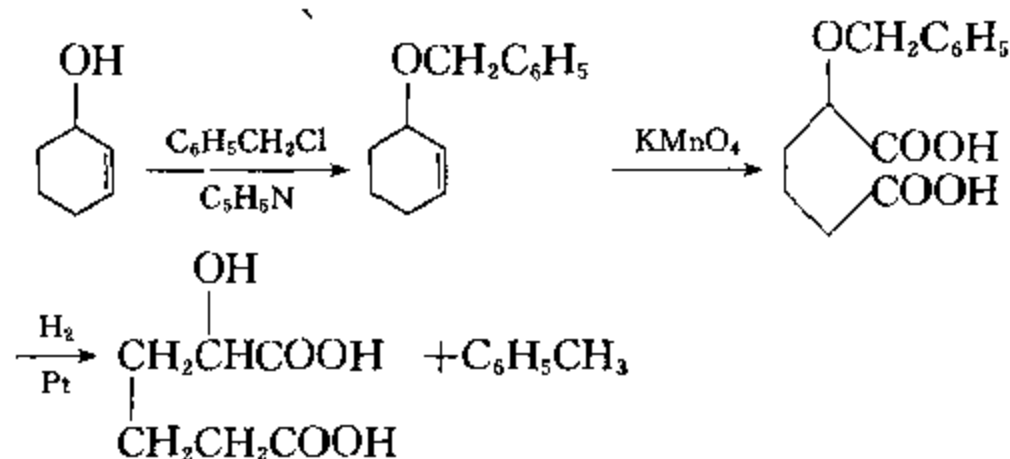
①催化加氢 主要得顺式加成产物,例如



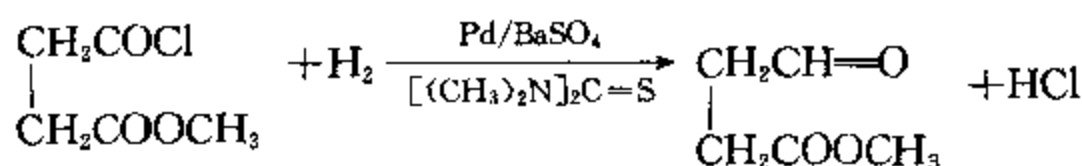
各种官能团催化加氢和氢解近似次序:由易到难



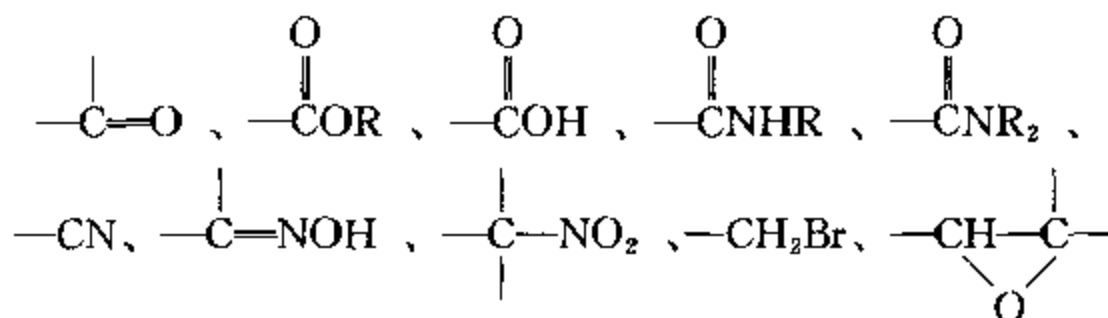
杂原子位于苄基或烯丙基碳原子上最容易氢解,因此苄基可用于官能团的保护,例如



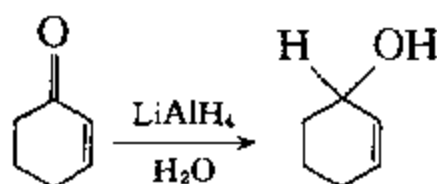
Rosenmund 还原, 钯催化剂加硫化物使其活性降低, 可用来使酰氯氢解成醛。



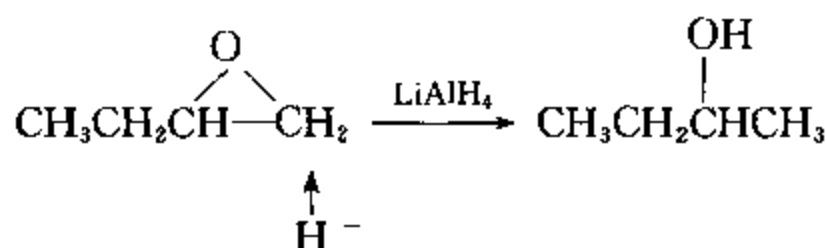
②负氢离子还原 LiAlH_4 能使许多官能团还原, 如



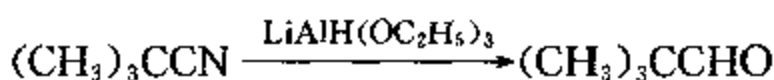
但不能使双键还原, 例如



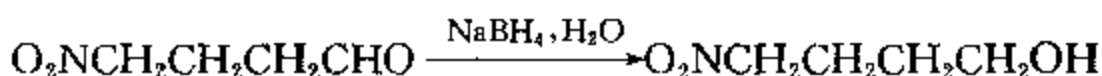
氢化铝锂与环氧化物反应, 试剂优先进攻取代少的碳原子



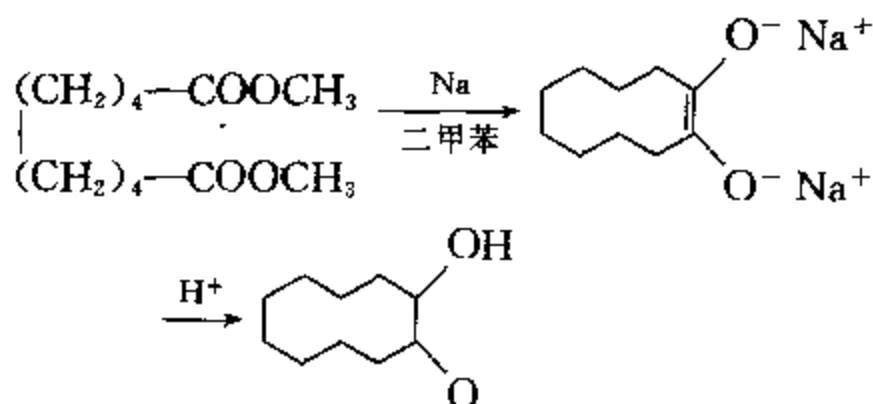
用体积较大的还原剂三乙氧基氢化铝锂可使腈或酰胺还原成醛, 例如,



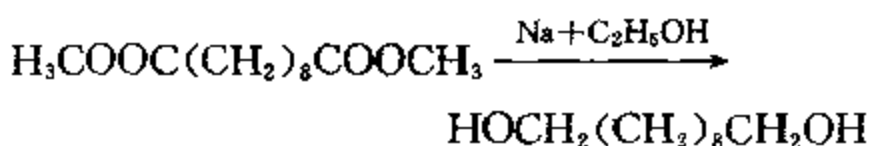
硼氢化钠 NaBH_4 是一种缓和的还原剂, 只能使醛、酮或酰氯还原成醇, 例如



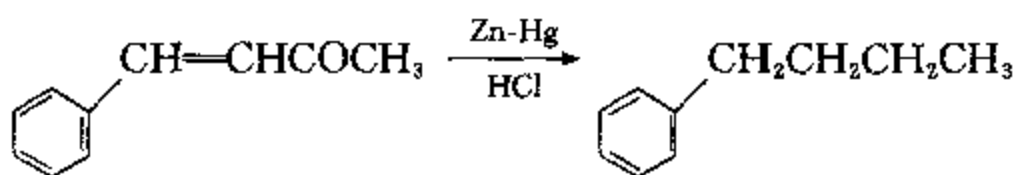
③金属加水、醇或酸 酯与金属钠作用后水解生成酮醇(酮醇缩合)。如用二元酸酯作原料, 则得碳环化合物, 可用来合成含 12 到 36 个原子的中级环和大环。例如



酯用 Na 加乙醇还原得伯醇, 例如:

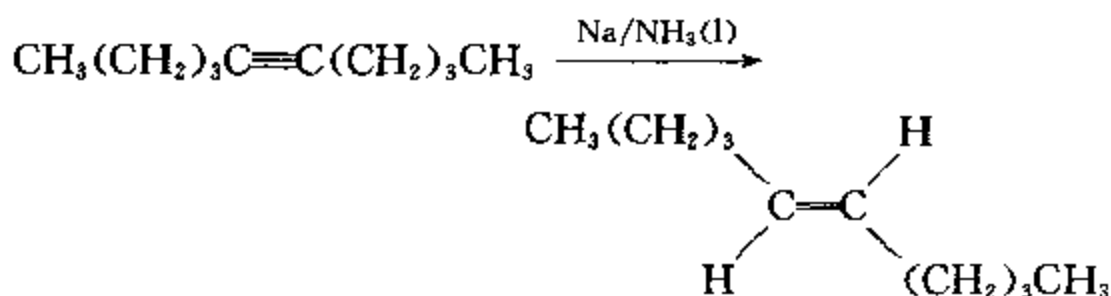


Clemmenson 还原反应 酮或醛用锌-汞齐盐酸还原生成烃, 此时烯键也被还原, 例如

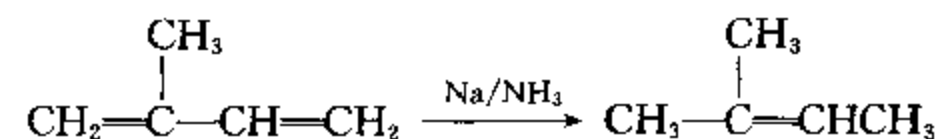


可用以制备直链烃取代苯。

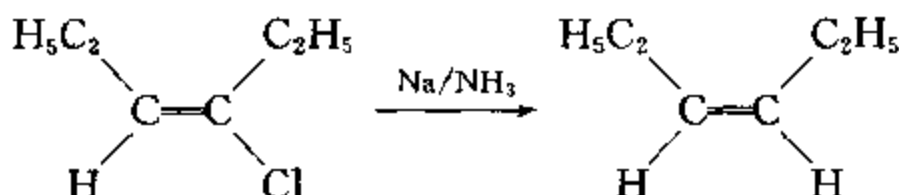
④碱金属加液氨 炔烃还原为反式烯烃



共轭二烯烃被还原为 1,4 加成产物。

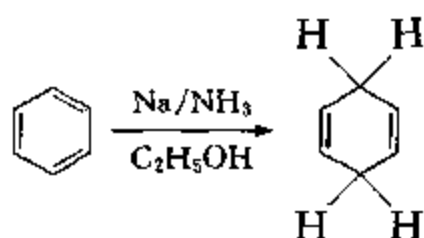


卤代烃也被还原成烃。



孤立双键不再被还原。

Birch 还原 碱金属在液氨中产生溶剂化的电子，有很强的还原能力，加入乙醇或氯化铵提供质子，能使芳环还原



4.5 各类有机物的检定鉴别

1. 化学分析

(1) 烃类

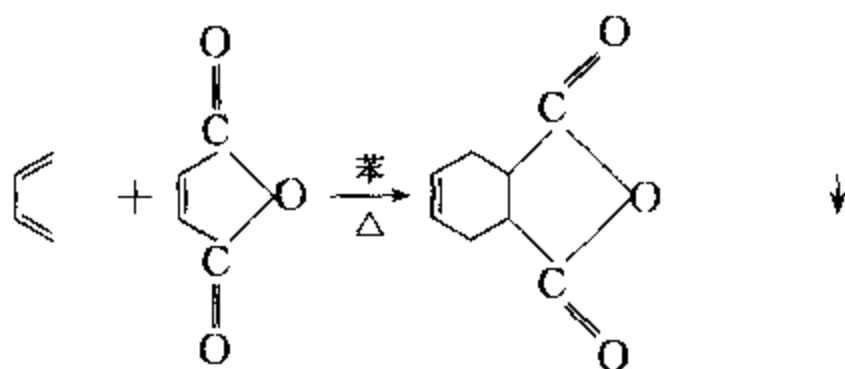
①烷烃、环烷烃 不溶于水，溶于苯、乙酸、石油醚，因很稳定且不和常用试剂反应，故常留待最后鉴别。

②小环环烷烃(▽、□)能使 Br_2/CCl_4 (红棕色)褪色，但不与 KMnO_4 反应，而与烯烃区别。

③烯烃 $\left[\text{C}=\text{C} \right]$ 使 Br_2/CCl_4 (红棕色)褪色；使 $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$ (紫色)变成 MnO_2 棕色沉淀；在酸中变成无色 Mn^{2+} 。

④共轭双烯 $\left[\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \right]$ 与顺丁烯二酸酐反应，生成

结晶固体。



⑤ 炔烃 ($\text{—C}\equiv\text{C—}$) 使 Br_2/CCl_4 (红棕色) 褪色; 使 $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$ (紫色) 产生 $\text{MnO}_2 \downarrow$ 棕色沉淀, 与烯烃相似。

⑥ 芳烃 ($\text{—C}_6\text{H}_5$) 与 CHCl_3 + 无水 AlCl_3 作用起付氏反应, 烷基苯呈橙色至红色, 萘呈蓝色, 菲呈紫色, 蒽呈绿色, 与烷烃环烷烃区别; 用冷的发烟硫酸磺化, 溶于发烟硫酸中, 与烷烃相区别; 不能迅速溶于冷的浓硫酸中, 与醇和别的含氧化合物区别; 不能使 Br_2/CCl_4 褪色, 与烯烃相区别。

(2) 卤代烃 R—X (—Cl 、 —Br 、 —I)

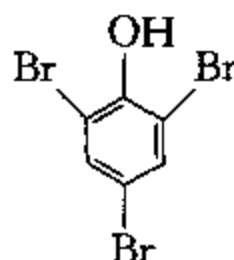
在铜丝火焰中呈绿色, 叫 Beilstein 试验, 与 AgNO_3 醇溶液生成 $\text{AgCl} \downarrow$ (白色)、 $\text{AgBr} \downarrow$ (淡黄色)、 $\text{AgI} \downarrow$ (黄色)。叔卤代烷、碘代烷、丙烯型卤代烃和苄基卤立即起反应, 仲卤代烃、伯卤代烃放置或加热起反应, 乙烯型卤代烃不起反应。

(3) 含氧化合物

① 醇 (R—OH) 加 Na 产生 $\text{H}_2 \uparrow$ (气泡), 含活性 H 化合物也起反应。用 $\text{RCOCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 或酸酐可酯化产生香味, 但限于低级羧酸和低级醇。使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液由透明橙色变为蓝绿色 Cr^{3+} (不透明), 可用来检定伯醇和仲醇。用 Lucas 试剂 (浓 $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$) 生成氯代烷出现浑浊, 并区别伯、仲、叔醇。叔醇立即和 Lucas 试剂反应, 仲醇 5 分钟内反应, 伯醇在室温下不反应。加硝酸铵溶液呈黄至红色, 而酚呈棕绿色。醇具有 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3CHR 结构, 用碘仿试验 ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$) 生成 $\text{CHI}_3 \downarrow$ (黄色)。



② 酚 ($\text{Ar}-\text{OH}$) 加入 1% FeCl_3 溶液呈蓝紫色 $[\text{Fe}(\text{ArO})_6]^{3-}$ 或其它颜色, 酚、烯醇类化合物起此反应; 用 NaOH 水溶液与 NaHCO_3 水溶液, 酚溶于 NaOH 水溶液, 不溶于 NaHCO_3 , 与 RCOOH 区别; 用 Br_2 水生成



\downarrow (白色, 注意与苯胺区别)。

③ 醚 ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$) 加入浓 H_2SO_4 生成钅盐、混溶, 用水稀释可分层, 与烷烃、卤代烃相区别 (含氧有机物不能用此法区别)。

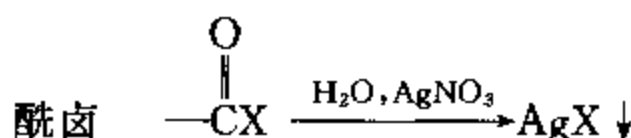
④ 酮 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$) 加入 2,4-二硝基苯肼生成黄色沉淀; 用碘仿反应 ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$) 生成 $\text{CHI}_3 \downarrow$ (黄色), 鉴定甲基酮; 用羟氨、氨基脲生成肟、缩氨基脲, 测熔点。

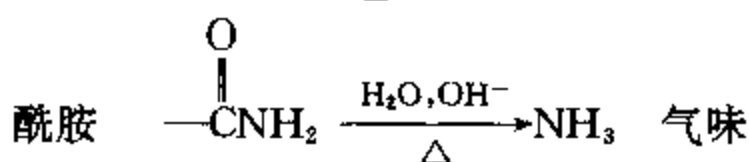
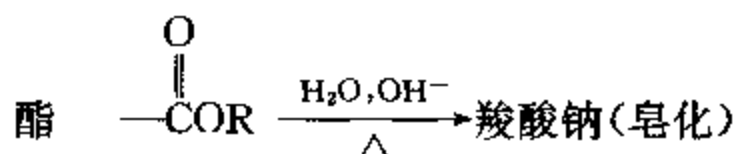
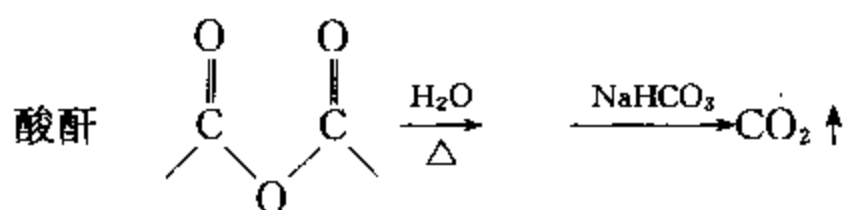
⑤ 醛 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{H}$) 用 Tollens 试剂 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 产生银镜 $\text{Ag} \downarrow$; 用 Fehling 试剂 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^-$ 或 Benedict 试剂生成 $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ (红棕色); 用 Schiff 试验品红醛试剂呈紫红色。

⑥ 羧酸 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OH}$) 在 NaHCO_3 水溶液中溶解放出 CO_2 气体; 也可利用活性 H 的反应鉴别。

HCOH 用 Tollens 试剂产生银镜; 用 KMnO_4/H^+ 使紫色褪去, 甲酸上的醛基被氧化。

⑦ 羧酸衍生物 水解后检验产物。

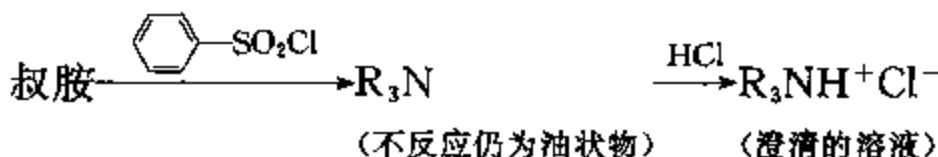
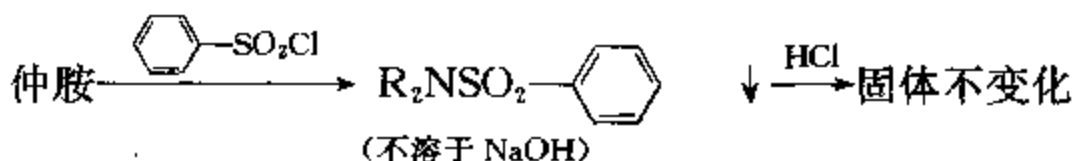
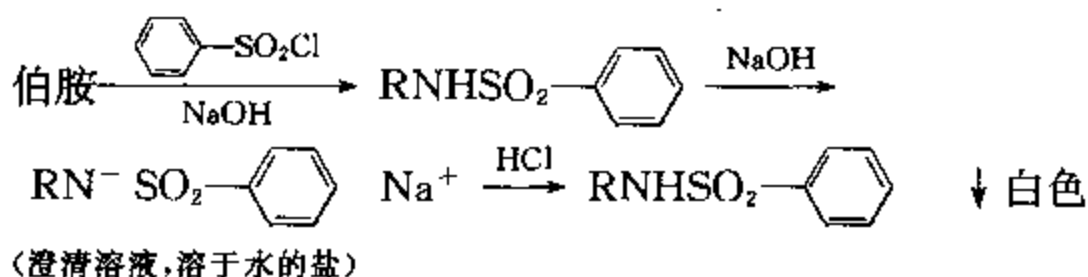




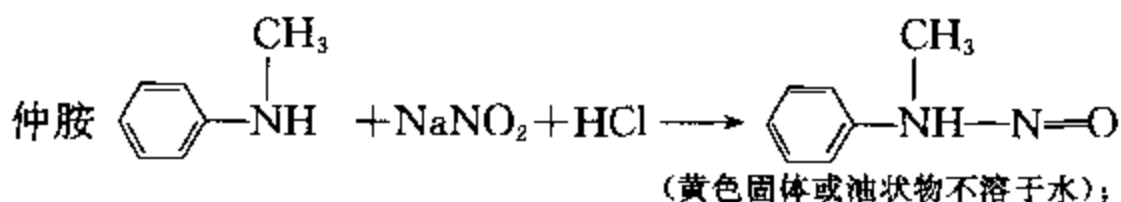
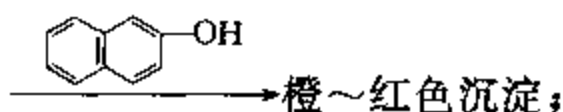
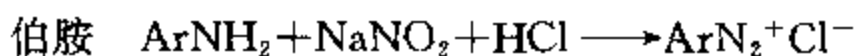
(4) 含氮化合物

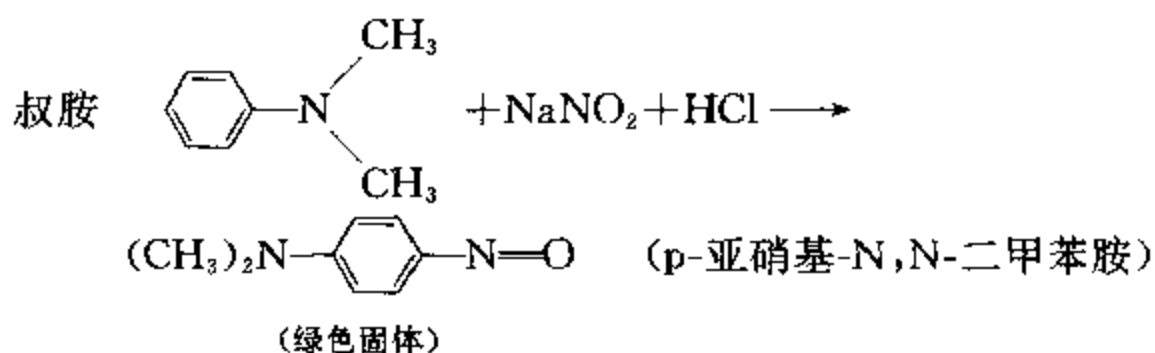
利用其碱性,溶于稀盐酸而不溶于水,或其水溶性化合物能使石蕊变蓝。

① 脂肪胺 采用 Hinsberg 试验

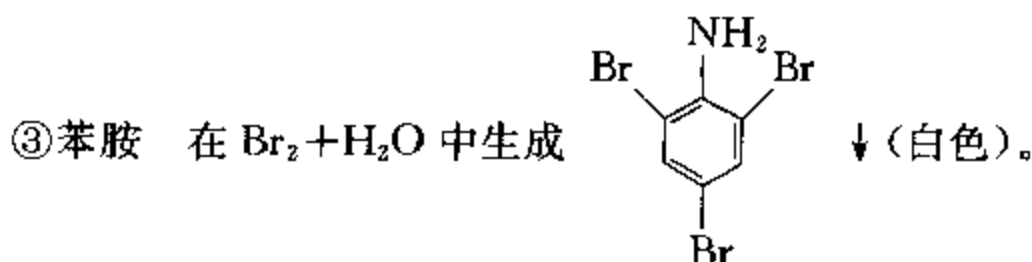
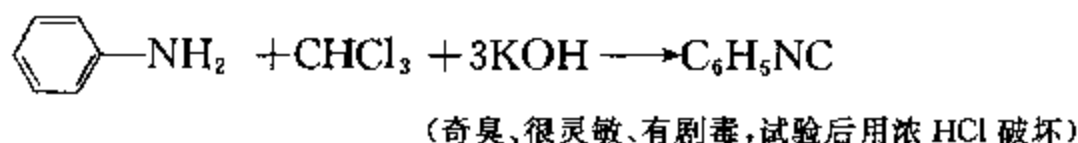


② 芳香胺





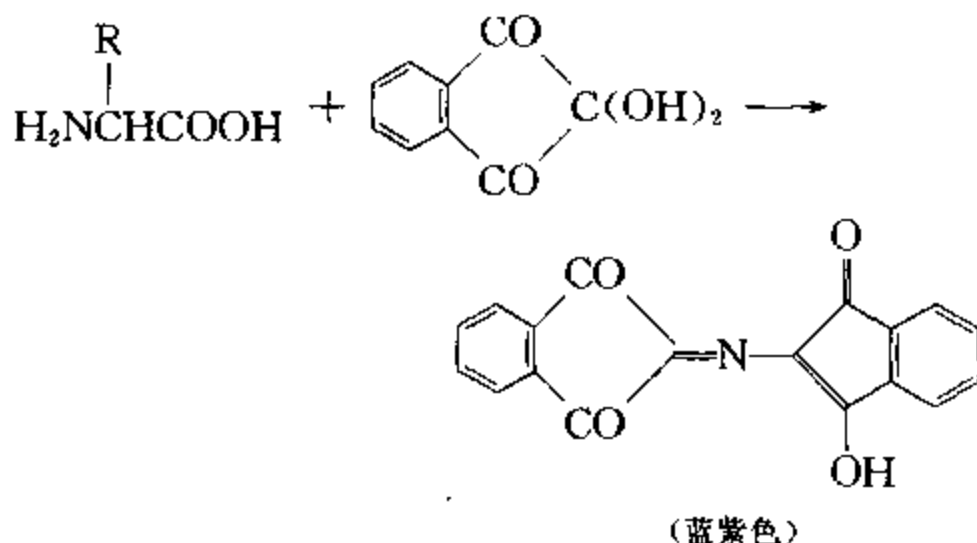
芳香伯胺还可利用异脲试验:



苯酚有类似现象。

(5) 氨基酸

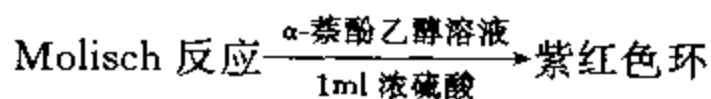
采用水合茚三酮试验



脯氨酸为淡黄色。多肽和蛋白质也有此呈色反应。

(6) 糖类

① 淀粉、纤维素



需加 SnCl_2 防止氧对有色盐的氧化。碳水化合物均为正性。

淀粉加入 I_2 呈兰色。

②葡萄糖 加 Fehling 试剂或 Benedict 试剂产生 $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ (红棕色), 还原糖均有此反应; 加 Tollens 试剂 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{OH}^-]$ 产生银镜。

2. 波谱分析

使用波谱分析测定有机化合物的结构式, 有微量、快速、准确的优点。故近二、三十年来已成为测定有机化合物结构的重要手段。

(1) 紫外光谱

紫外光是波长 $100 \sim 400\text{nm}$ 的电磁波, 其中 $100 \sim 200\text{nm}$ 为远紫外区, $200 \sim 400\text{nm}$ 为紫外区, 可见光是指波长为 $400 \sim 800\text{nm}$ 的电磁波。通常紫外光谱仪的工作范围在 $200 \sim 800\text{nm}$, 用以测量可见的和紫外区的光的吸收; 紫外光及可见光谱主要是分子中价电子能级跃迁引起的吸收光谱。

有机化合物分子中有三种价电子: σ 电子、 π 电子和 n 电子(未共享电子), 重要的跃迁是 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

有共轭体系存在时, 跃迁所需能量显著减少, 吸收向长波方向移动, 称为向红移动或红移。

通常将含有 π 键的基团 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等称为发色团, 一些含有未共享电子对的基团如 $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ 、 $-\ddot{\text{O}}\text{R}$ 、 $-\ddot{\text{S}}\text{R}$ 、 $-\ddot{\text{Cl}}:$ 、 $-\ddot{\text{Br}}:$ 等, 连在发色团上有增色效应(帮助发生和起颜色加深作用), 称为助色团。

紫外光谱吸收带分四种类型:

①R 带 相当于 $p-\pi$ 共轭体系中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁时所吸收的能量, 其特点是 λ_{max} 较大 $\epsilon_{\text{max}} < 100$;

②K 带 $\pi-\pi$ 共轭体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所吸收的能量, λ_{max} 较 R 带小, 而 $\epsilon_{\text{max}} < 10^4$;

③B带 芳环特征吸收带,是环振动及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的重叠所引起,在 230~270nm ($\epsilon \sim 200$) 有精细结构。

④E带 也是芳环特征吸收带,是环中三个双键的环状共轭体系的跃迁所产生,可分为 E_1 带 ($\sim 180\text{nm}$, $\epsilon \sim 47000$) 和 E_2 带 ($\sim 200\text{nm}$, $\epsilon \sim 27000$)。有颜色的化合物一般分子中共轭单位总数大于 5。

紫外光谱主要能提供共轭体系的信息,并可检出能吸收紫外光谱的杂质,有时还可用于定量分析。

顺反异构体的紫外光谱有明显差别,一般反式异构体的 λ_{\max} 大于顺式异构体, ϵ 也较大,可用于顺反异构体的测定。

【例 1】乙烯、1-丁烯和 1,3-丁二烯三种化合物中,哪一种化合物的紫外吸收光谱的 λ_{\max} 值最大?

解 1,3-丁二烯的 λ_{\max} 最大,因为存在共轭体系。

【例 2】苯、苯胺、苯胺盐酸盐三者的紫外光谱之间何者彼此相似?

- (A) 苯和苯胺相似
- (B) 苯和苯胺盐酸盐相似
- (C) 苯胺和苯胺盐酸盐相似
- (D) 均不相似

解 (B)。因为紫外光谱是反映分子中发色团和助色团的特征,在苯胺盐酸盐中只有苯环在紫外光谱中反映出来,故与苯相似。苯胺中有一 NH_2 助色团,与上二化合物不同。

(2) 红外光谱

红外光谱中的吸收带是由于分子吸收一定频率的红外光,发生振动能级的跃迁而产生的。有机化合物分子中存在的振动形式有伸缩振动和弯曲振动。产生红外吸收的跃迁必须符合一定的选择规律:

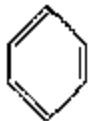
- ①跃迁只能在二个相邻能级之间发生;
- ②分子振动时偶极矩大小和方向必须有一定的变化,吸收频

率随键强度的增加而增加,随键所连原子质量的增加而减小。

红外光谱图是以透射百分率 $T\%$ (或吸收百分率 $1-T\%$) 或吸光度 $A = \log \frac{1}{T}$ 作纵坐标,以波数或波长作为横坐标所绘制的。一般红外光谱仪所用频率为 $4000 \sim 625\text{cm}^{-1}$, 其中 $3200 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 主要是伸缩振动,可用以确定某些特性官能团和键是否存在,称为官能团区。例如,醛酮分子中的羰基在 $1690 \sim 1750\text{cm}^{-1}$ 处有一强的吸收带,如未知化合物的红外光谱图中这一范围内没有吸收带,可以肯定它不是羰基化合物;如有吸收带,它可能含有羰基,在 $1500 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 间吸收带既有伸缩振动,也有弯曲振动,吸收带的位置和强度随化合物而异,它与整个分子结构密切相关,称为指纹区。如未知化合物的红外光谱图在指纹区与某一标准样品相同,则可断定它们是同一化合物。因此可用于有机化合物的鉴定。在 $700 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收带还常常用来鉴别烯和苯环的取代情况。

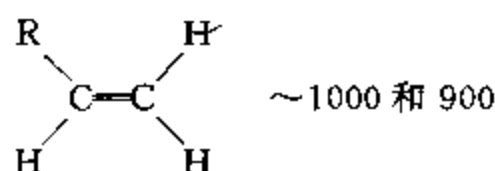
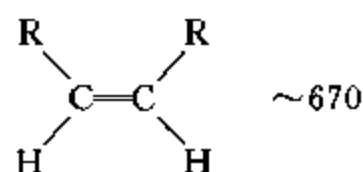
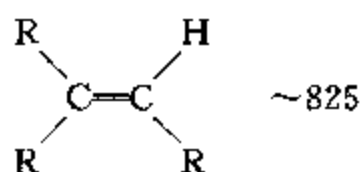
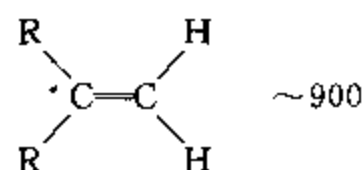
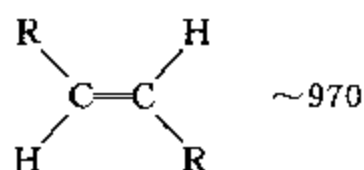
一些重要基团的特征频率见表 4-7。

表 4-7 一些重要基团的特征频率(单位 cm^{-1})

Y—H 伸缩吸收带			
O—H	3650~3100	N—H	3550~3100
$\equiv\text{C—H}$	3330	$=\text{C—H}$	3085~3025
Ar—H	3030	$\begin{array}{c} \\ -\text{C—H} \\ \end{array}$	2960~2870
S—H	2500		
X=Y 伸缩吸收带			
C=O	1850~1650	C=C	1680~1600
(此二双键如与 C=C 或芳核共轭,频率均降低 30cm^{-1})			
N=C	1630~1575		1600~1450
X≡Y 伸缩吸收带			
C≡N	2260~2240	RC≡CR'	2260~2190

$RC\equiv CH$ 2140~2100

C—H 弯曲吸收带(指纹区):



芳环取代类型(C—H 面外弯曲):

· 取代	690~710 及 730~770	邻二取代	735~770
间二取代	680~725 及 750~810	对二取代	790~840

(3) 核磁共振谱

以氢原子所产生的核磁共振谱为最常用,称质子核磁共振谱 PMR(HNMR)。

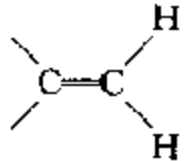
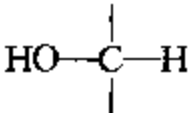
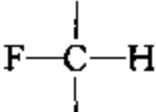
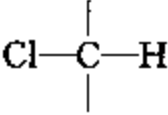
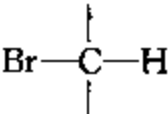
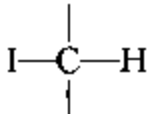
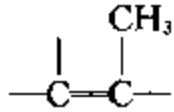
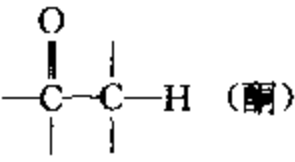
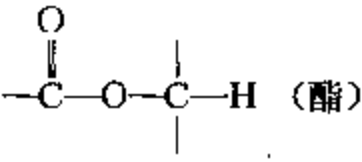
①化学位移(信号的位置) 反映各类质子的电子环境。由电子的屏蔽和去屏蔽引起的核磁共振吸收位置的移动称化学位移。谱图上有几个信号就意味着分子中几类氢原子。从这些信号的化学位移(σ 值)可以推测氢原子的类型。选用四甲基硅烷(CH_3)₄Si (TMS)为标准化合物,它的信号位置记为 0。

化学位移定义是

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{TMS}} (\text{Hz})}{\text{核磁共振仪所用频率} (10^6 \text{Hz})} \times 10^6$$

δ 单位用 10^{-6} (ppm) 表示,是一无因次量;有时也用 τ 表示,

表 4-8 不同类型质子的化学位移 δ (ppm)

质子类型	化学位移 δ	质子类型	化学位移 δ
环丙烷	0.2—0.9	R_2CH_2	1.3
$R-CH_3$	0.9	R_3CH	1.5
	4.6—5.9	$HO-C-H$ 	3.4—4
$-C\equiv C-H$	2—3	$F-C-H$ 	4—4.5
$Ar-H$	6—8.5	$Cl-C-H$ 	3—4
$Ar-CH_3$	2—3	$Br-C-H$ 	2.7—4
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$ (醛)	9—10	$I-C-H$ 	2—4
	1.7—1.8	$R-O-H^*$	1—6
	2—2.7	$Ar-O-H^*$	4—16
	4.0—4.5	$R-COOH^*$	10—12
$R-O-C-H$ (醚)	3.3—4	$R-NH_2^*$	1—5

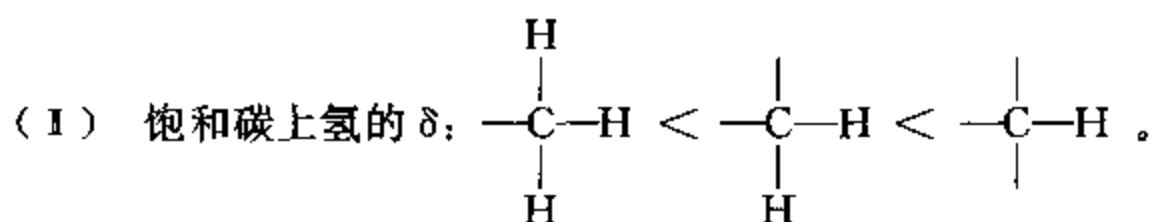
* 化学位移随所用溶剂、温度、浓度的不同而改变。

$\tau = 10 - \delta$ 。 τ 值增加的方向和磁场强度增大的方向是一致的。有机化合物中不同类型质子的化学位移见表 4-8。

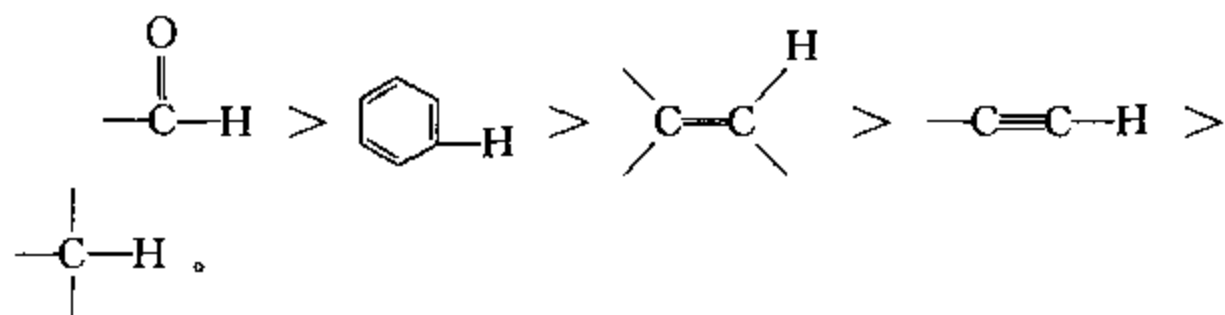
屏蔽效应使质子信号出现在高场,去屏蔽效应使质子信号出现在低场。

影响化学位移的因素:

(I) 和质子相连的碳原子上若连有电负性较强的原子,如 N, O, X 等,产生去屏蔽效应,使共振吸收移向低场,如醛基氢 $\delta = 9 \sim 10$ 。



(II) 重键所连 H 的 δ :



(IV) 杂原子上的氢(OH、NH、SH)受温度、浓度影响很大, δ 值没有规律,一般在 1~5 之间, N 上质子常出现馒头形。

(V) 氢键:因氢键缔合而产生去屏蔽效应,使共振峰移向低场。缔合程度越大位移越大。当用惰性溶剂稀释时,因缔合程度降低而移向高场。

②自旋偶合 分子中位置相近质子之间自旋的相互影响称为自旋偶合。自旋偶合信号峰裂分为多重峰。相邻二峰之间的距离称为偶合常数,其单位为赫(Hz)。相互偶合的峰从最外面逐渐向上倾斜,从而可以作出判断。根据偶合常数的不同,可以测定顺、反异构体的构型。

(n+1)规律:邻近原子上有 n 个磁等同的质子将信号裂分成

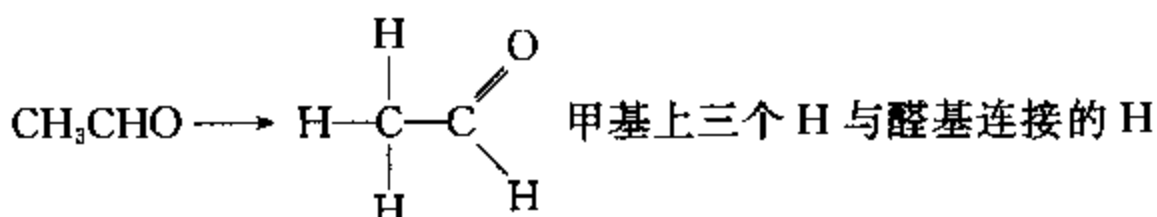
$n+1$ 个峰,其强度比例为 $(a+b)^n$ 展开后各项的系数。如 1:1(双峰)、1:2:1(三重峰)、1:3:3:1(四重峰)等。

磁不等同氢核:

(I) 化学环境不同的氢核磁不等同。

【例 3】 乙醛的核磁共振谱有几组峰?

解:

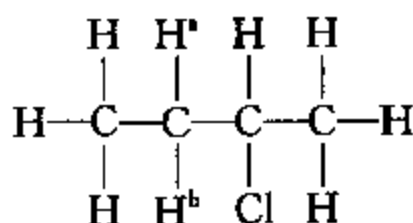


磁不等同,故有二组峰。

(I) 与手性碳原子相连的 $-\text{CH}_2-$ 上的二个氢核是不等同的。

【例 4】 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HClCH}_3$ 的 NMR 谱图中质子的种类有几种?

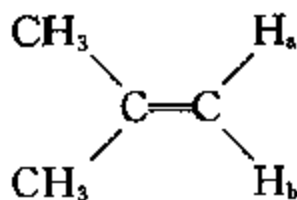
解:



二端甲基环境不同, H_a 与 H_b 环境不同,加上 αH ,共有 5 种。

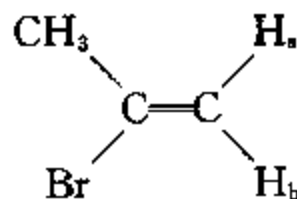
(II) 连在同一碳原子上的质子,若空间位置不同、环境不同

这二个质子就是不等同的。例如,



中, H_a 、 H_b 是等

同的;而



中, H_a 、 H_b 是不等同的;

(IV) 构象不同:如单键旋转很快(10^{-6} 秒),室温下得出一个平均信号,而温度很低时可分辨不同的质子。例如,环己烷在室温

下是 1 个单峰,而在低温下变成 2 个峰。

4.6 有机实验的基本知识及基本操作

1. 安全知识

有机溶剂大都易燃,如乙醇、丙酮、苯等,特别是乙醚。常用气体如氢气、乙炔等也易燃易爆。常用药品如浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、烧碱及溴等有腐蚀性。有毒药品也不少,如氰化钠、硝基苯和某些有机磷化合物等。因此应十分注意安全操作。

引起火灾有两个条件:

(1) **爆炸混合物** 空气中混有易燃有机物蒸汽达到某一极限时,遇有明火即发生燃烧爆炸,称为爆炸极限,如乙醚及苯爆炸极限均很低,约为 1~2%,闪点也很低,低于 0℃。

(2) **火种** 如由于敲击、鞋钉磨擦、马达炭刷或电器开关等产生的火花。若遇着火,应沉着,立即关闭煤气,切断电源,熄灭火种。小火用湿布或石棉布扑灭;少量溶剂(如几 ml)可任其烧完,转移附近易燃物质;大火须用灭火器。

四氯化碳灭火器高温时生成剧毒的光气,我国已禁止生产和使用。

二氧化碳灭火器可用以扑灭有机物及电器设备的着火。

泡沫灭火器为含发泡剂的碳酸氢钠溶液和硫酸铝溶液,使用时将筒身倾倒,二者混合反应生成大量的二氧化碳成泡沫喷出,后处理较麻烦。

注意油浴和有机溶剂不能用水浇,衣服着火不能跑,应当就地打滚或用厚外衣包裹使之熄灭。

在做有机实验时,应注意以下三点:

①不能用明火加热有机溶剂;

②蒸馏乙醚要远离火源;

③金属钠应浸在煤油中,反应后剩下的钠用乙醇处理,磷放在煤油中。

乙醚易生成过氧化物,蒸馏时应注意。可用 KI 淀粉检验,用 FeSO_4 防止过氧化物产生。

试剂烧伤可作如下处理:

①酸 大量水洗,3~1%碳酸氢钠溶液洗,再水洗、消毒、擦干、涂烫伤油膏

②碱 大量水洗,2%醋酸液洗,再水洗,其余同上。

③溴 大量水洗,酒精擦至无溴液存在为止,其余同上。

④钠 与碱同。

试剂溅入眼内作如下处理:

①酸 大量水洗,再用 1%碳酸氢钠溶液洗。

②碱 大量水洗,再用 1%硼酸溶液洗。

③溴 同酸。

④玻璃 用镊子移去玻璃,或在盆中用水洗,切勿用手揉动。

2. 常用的溶剂处理

(1) 乙醚→无水乙醚

检查过氧化物 $\xrightarrow[\text{稀 HCl}]{\text{淀粉 2\%KI 溶液}}$ 显紫或蓝色。

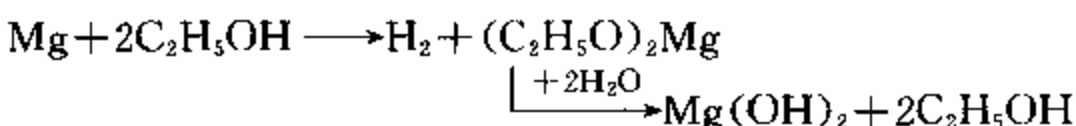
加硫酸亚铁或亚硫酸氢钠溶液除去。

加 CaCl_2 $\xrightarrow[\text{或 4\AA 分子筛}]{\text{干燥、过滤、蒸馏}} \xrightarrow{\text{Na 丝}}$ 无水乙醚

(2) 乙醇→无水乙醇或绝对乙醇

乙醇(95.5%乙醇,4.5%水) $\xrightarrow[\Delta]{\text{CaO}}$ 蒸出

无水乙醇(99.5%) $\xrightarrow{\text{Mg}}$ 绝对无水乙醇(99.95%)



(3) 苯→无水无噻吩苯

用浓硫酸除噻吩,用无水 CaCl_2 干燥。

噻吩的检验 用靛红浓硫酸溶液振荡片刻,显浅蓝绿色。

3. 基本操作

(1) 蒸馏 蒸馏装置包括以下几项:

①温度计 比沸点高 20°C 左右,安装时使其汞球上端与蒸馏瓶支管中心成一直线。低于 -38°C 不能用水银温度计,可装入有机液体如甲苯(-90°C)、正戊烷(-130°C)等。

②蒸馏瓶 装液体 $\frac{1}{3} \sim \frac{2}{3}$,加入少量沸石。如忘却加入应待蒸馏溶液冷却后再加入,否则将引起暴沸。

③冷凝管 直型冷凝管: 140°C 以下用水冷却;空气冷凝管:用于 140°C 以上。

④接受器 三角瓶、三角吸滤瓶或蒸馏烧瓶。对易挥发、易着火、蒸汽有剧毒物质支管上应接橡皮管通入水槽,蒸馏时不断放水。蒸有毒物质应在通风橱内进行。

⑤加热浴 80°C 以下用水浴; 100°C 用沸水浴或水蒸汽浴;高于 100°C 用空气浴, $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 用油浴、石蜡可达 220°C ,甘油达 $140 \sim 150^\circ\text{C}$;高于 200°C 用硅油或真空泵油。热浴温度一般比沸点高 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 左右,控制馏出速度为 $1 \sim 2$ 滴/秒,热浴液面应和蒸馏瓶内液面相当。

⑥熔盐 硝酸钠和硝酸钾混合物在 218°C 熔化,使用到 700°C 。

40%亚硝酸钠、7%硝酸钾在 142°C 熔化,使用范围为 $150 \sim 500^\circ\text{C}$ 。

⑦冷却 水可冷却到室温,室温以下用冰或冰水混合物。食盐和碎冰(1:3)使用于 $-5 \sim -18^\circ\text{C}$,最低 -21°C ;冰和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7~8:10)使用于 $-20 \sim -40^\circ\text{C}$;干冰(固态 CO_2)与乙醇混合使用到 -72°C ;干冰与乙醚、丙酮或氯仿混合可达 -77°C 。

⑧水蒸汽蒸馏 特别适用于有大量树脂状杂质时。提纯物必须：不溶或几乎不溶于水；在沸腾状态与水长期共存不起化学变化；在 100°C 时有一定的蒸汽压（不少于 $1.3 \times 10^3 \text{Pa}$ ）。过热水蒸汽可用于 $130 \sim 660 \text{Pa}$ 蒸汽压。停止操作时应先打开螺旋夹使水蒸汽通大气。然后移去热源。

⑨减压蒸馏 采用克氏蒸馏瓶，一颈插入毛细管作为液体沸腾的汽化中心，另一颈插温度计。瓶中容量为 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$ 。

⑩减压范围 水泵为 $10^5 \text{Pa} \sim 10^3 \text{Pa}$ ，水温越低蒸汽压越低；油泵为 $10^3 \sim 13 \text{Pa}$ ；扩散泵为 $0.13 \sim 0.001 \text{Pa}$ 。

停泵操作次序：移去热源，通大气，关闭油泵。

(2) 重结晶与过滤 纯化固体有机物常用合适的溶剂进行重结晶。

①溶剂的选择 若杂质溶解度很大可留于溶液中；若杂质溶解度很小可留于残渣中。要求溶剂对纯化物质的溶解度随温度变化大，沸点不宜太高或太低，如无合适的单一溶剂时，可选用混合溶剂。

②混合溶剂 一般由两种能以任何比例互溶的溶剂组成，其中一种易溶解纯化物质，另一种难溶解。

活性炭脱色：适用于溶液中存在着少量树脂状物质或极细的不溶性杂质。操作应注意：先将溶质溶解在热溶液中；待溶液稍冷后加入活性炭摇匀；煮沸 $5 \sim 10 \text{min}$ ，趁热过滤；不能在近沸的溶液中加入活性炭，否则易引起暴沸；在非极性溶剂（如苯、石油醚）中，活性炭脱色效果不好时，可用其它办法，如氧化铝吸附等。

③过滤 应趁热进行。折叠滤纸、常压过滤（可用保温漏斗）；吸滤应避免吸滤过程中结晶析出，但有时杂质也会通过滤孔或结晶堵塞滤孔。漏斗均应预热，并用热溶剂润湿滤纸。

④结晶 迅速冷却晶体小，晶体中杂质少，但表面母液较多；慢慢冷却，晶体较大，但往往有母液留在晶体之间，也有杂质。第二

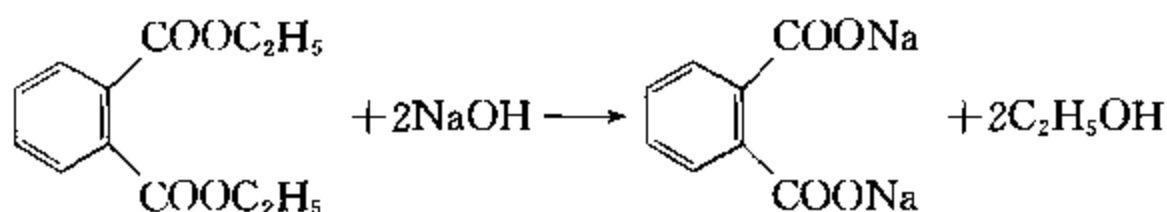
次结晶时应慢慢冷却,得到的晶体均匀,性能较好。

(3) **干燥剂** 一类与水可逆地结合生成水合物,如 H_2SO_4 , 无水 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 CuSO_4 、 K_2CO_3 和固体 KOH 等,均不能完全去水。

另一类能与水发生不可逆反应生成新的化合物,如 P_2O_5 、 CaO 和 Na 等,蒸馏时不必滤除。但制备无水乙醇时单用钠不行,因生成乙醇钠与水反应是可逆的。



应加入邻苯二甲酸乙酯或琥珀酸乙酯。



消除了 NaOH 逆反应,使乙醇含水量低于 0.01%。

选择干燥剂应注意:

- ①碱性物质不能用酸性干燥剂干燥;
- ② CaCl_2 不能干燥醇、酚、胺、脂、酸、酰胺、酮、醛等,因形成分子络合物,且由于其中含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性物质,不适于干燥酸性化合物。

MgSO_4 是一很好的中性干燥剂,可干燥许多 CaCl_2 不能干燥的化合物。

固体 KOH (NaOH) 可干燥氨气、胺等物质;五氧化二磷 P_2O_5 可干燥醇类、酮类;浓硫酸只能干燥溴、烷、卤代烷。

(4) 色谱分离

①**吸附色谱** 以氧化铝、硅胶为吸附剂,将物质自溶液中吸附到它的表面上,然后用溶剂洗脱或展开。有柱色谱和薄层色谱二种方式。

②**分配色谱** 以纤维素为载体,固体溶剂叫固定相,样品溶液加入后,用于洗脱的液体叫移动相。由于样品组分在二相之间分配

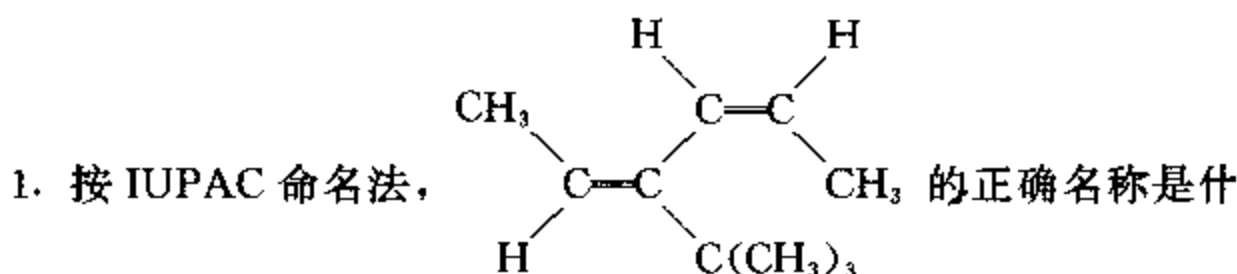
不同、移动速度不同而得到分离。有柱色谱、薄层色谱、纸色谱三种。

【例 1】2,4-己二烯、乙烷、1-己醇、醋酸丁酯的混合物,能吸附于中性氧化铝柱上,并能用逐渐增加极性的溶剂淋洗下来。首先被淋洗下来的和最后被淋洗下来的化合物分别是什么?

(A) 2,4-己二烯; (B) 己烷; (C) 1-己醇; (D) 醋酸丁酯。

解:洗脱时用极性渐次增大的溶剂,故首先被淋洗下来的化合物是极性最小的(B),最后被淋洗下来的是极性最大的(C)。

习 题

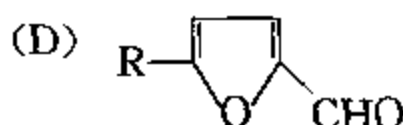
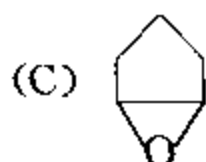
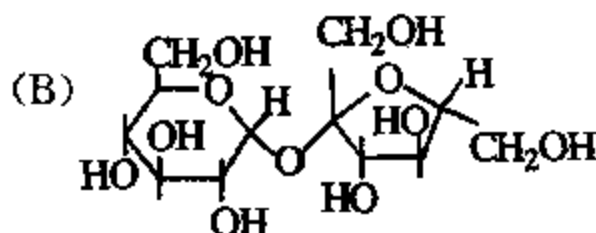


- (A) (Z,Z)-3-叔丁基-2,4-己二烯
 (B) 反,顺-3-第三丁基-2,4-己二烯
 (C) (E,Z)-3-叔丁基-2,4-己二烯
 (D) 1,4-二甲基-2-叔丁基-1,3-丁二烯
2. 乙醇与二甲醚是什么异构体?
 (A) 碳架异构 (B) 位置异构
 (C) 官能团异构 (D) 互变异构
3. 下列化合物中哪一个是叔胺?
 (A) $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ (B) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
 (C) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (D) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$
4. 根据 IUPAC 命名法,对映体的构型表示采用哪一种?
 (A) Z,E (B) R,S
 (C) D,L (D) α,β

5. 萘最易溶于哪种溶剂?

- (A) 水 (B) 乙醇
(C) 苯 (D) 乙酸

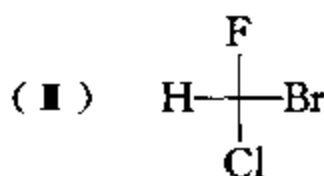
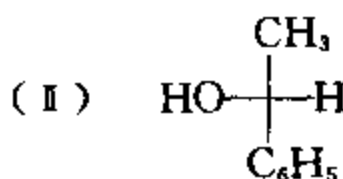
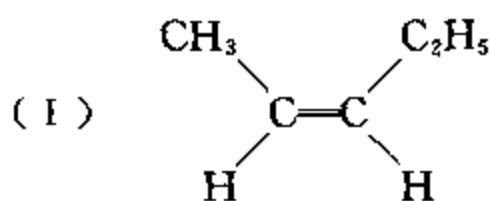
6. 下列化合物中哪一种具有缩醛结构?



7. 吡喃环属于哪一类杂环?

- (A) 硼杂环 (B) 氧杂环
(C) 氮杂环 (D) 硫杂环

8. 将下列每一个化合物的立体异构用 Z、E 或 R、S 表示。并填写在空格内。



I. _____; II. _____; III. _____.

9. 一切有旋光性的化合物都可以用 D 和 L 表示构型吗?

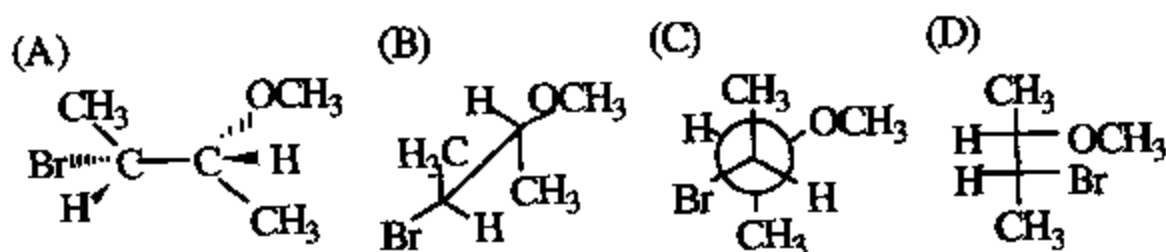
10. 二氯丙烷可能的异构体数目是多少?

- (A) 2 (B) 4 (C) 6 (D) 5

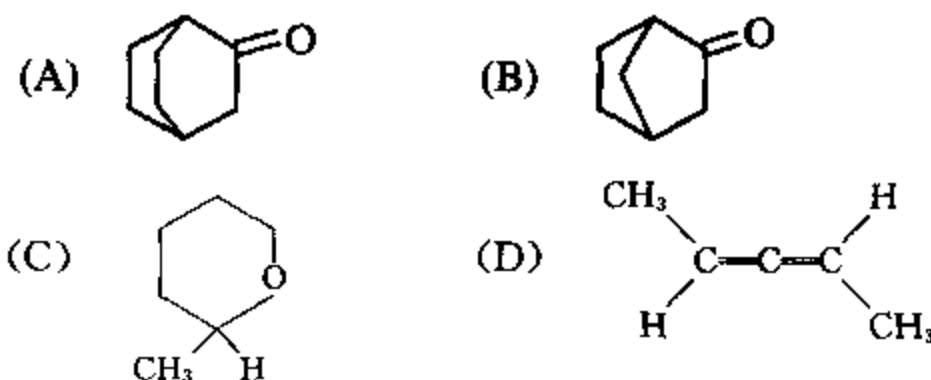
11. 下列化合物中哪一个有顺、反异构体?

- (A) $C_6H_5-CH=CH_2$ (B) $C_6H_5-NH-OH$
(C) $C_6H_5-CH=N-OH$ (D) $C_6H_5-NH-NH_2$

12. 下列四个式子中,哪一个与其它三个式子不同?

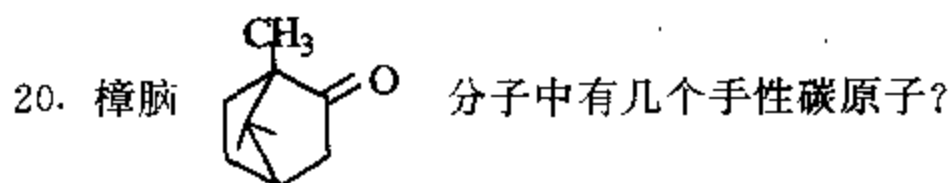
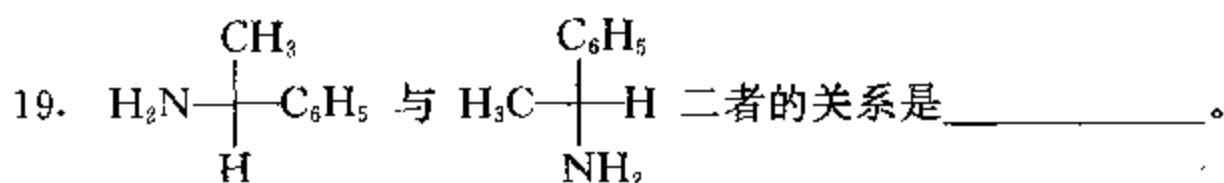


13. 具有对映异构现象的烷烃的最少碳原子是多少?
 (A) 6 (B) 7 (C) 8 (D) 9
14. 一个化合物虽然含有手性碳原子,但化合物自身可以与它的镜像叠合,这个化合物叫什么?
 (A) 内消旋体 (B) 外消旋体
 (C) 对映异构体 (D) 低共熔化合物
15. 下列化合物中,哪一个的烯醇式含量高?
 (A) CH_3CHO (B) CH_3COCH_3
 (C) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (D) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
16. 下列化合物中,哪一个不属于手性分子?



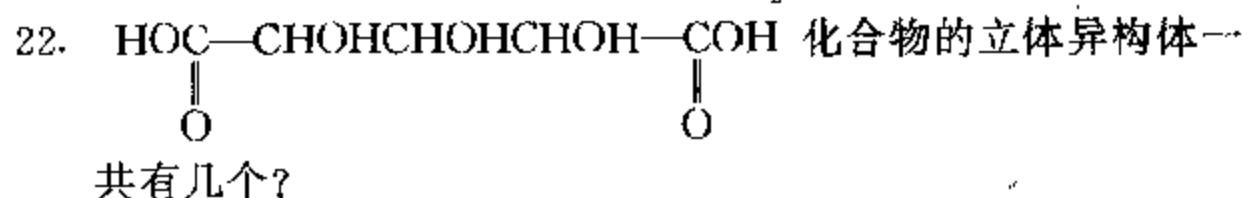
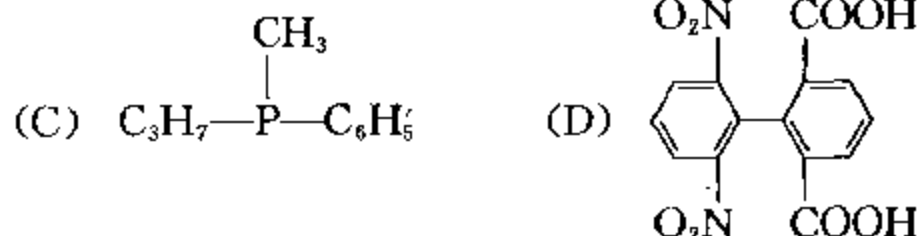
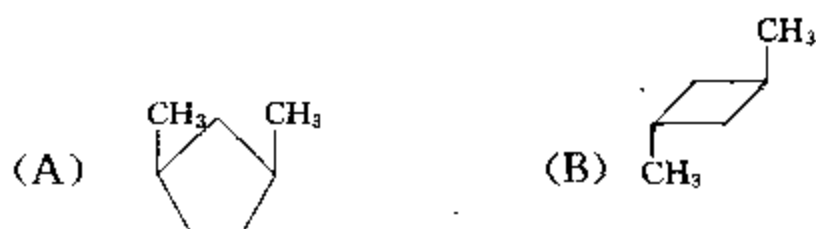
17. 下列化合物中,哪一个具有旋光异构体?
 (A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (B) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{Br}_2$
 (C) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (D) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{ClBr}$
18. 打 * 号的碳原子构型属于

- (A) R (B) S (C) 无手性 (D) 假手性



(A) 1 个 (B) 2 个 (C) 3 个 (D) 无

21. 下列化合物中,哪一种具有手性?

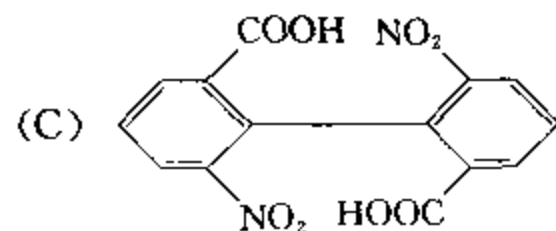


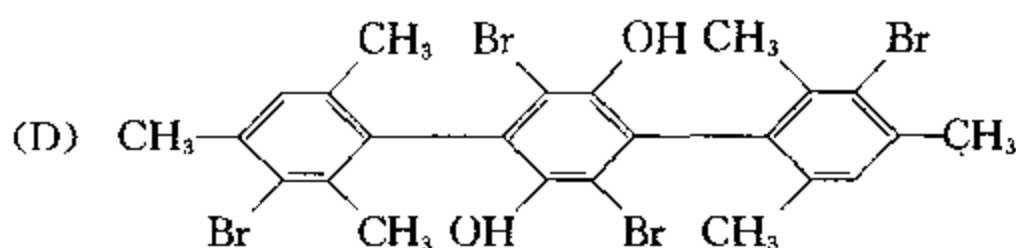
(A) 8 (B) 6 (C) 4 (D) 3

23. 1,2-二溴环己烷有几种光学异构体?

(A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 8

24. 下列化合物中哪一个是手性分子?

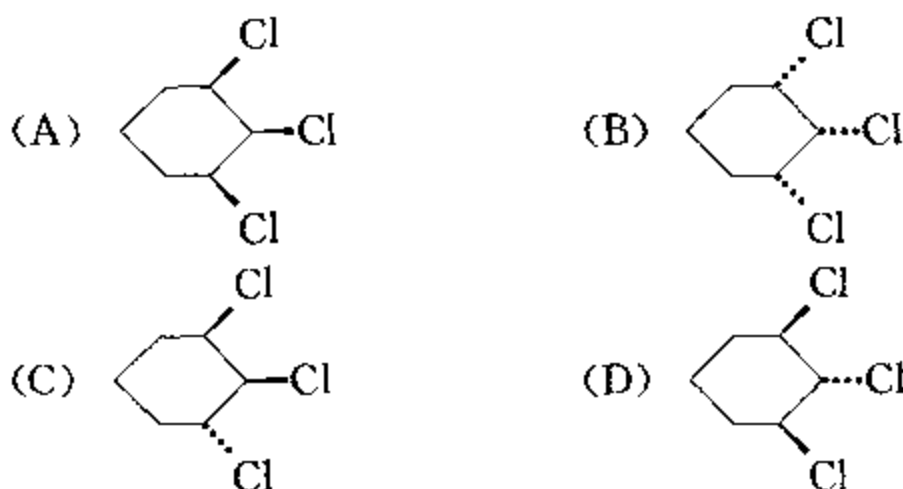




25. 在溶液中旋光化合物的比旋光度与下列哪个因素有关?

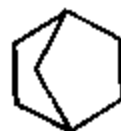
- (A) 该化合物的结构.
 (B) 偏振光波长 λ 和测定时的温度
 (C) 选用的溶剂种类和浓度
 (D) 与上述因素都有关

26. 1,2,3-三氯环己烷的下列 4 个异构体中。最稳定的异构体是哪一个?



27. 降冰片烷(右图)可能有多少种一氯代产物?

- (A) 6 (B) 3 (C) 4 (D) 7



28. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (I)、 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (II)、 $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ (III)、 CH_3CH_3 (IV) 四个化合物绕碳—碳键旋转时,它们能垒大小的顺序如何?

- (A) I > II > III > IV (B) II > I > III > IV
 (C) III > I > II > IV (D) IV > III > I > II

29. 环己烷产生构象的原因是什么?

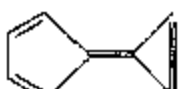
- (A) 环的张力

- (B) 碳原子具有 sp^3 杂化轨道
 (C) σ 键的旋转
 (D) 碳原子所形成的键角要求为 $109^\circ 28'$
30. 环己烷的椅式构象比船式构象稳定,二者能量差约为多少?
 (A) 13kJ/mol (B) 30kJ/mol
 (C) 42kJ/mol (D) 62kJ/mol
31. 分子式为 C_5H_{12} 的烃,其中所有的氢相同,这个烃的构造式是什么?
32. 下列反应中生成的主要产物有无对映异构体?
 (A) 丙酮还原成醇
 (B) 氯化氢和丙烯酸的加成
 (C) 甲基乙基丙二酸的热分解
33. 乙烷分子占优势的构象是_____式;丁烷分子占优势的构象是_____式;环己烷分子占优势的构象是_____式。
34. 有顺反异构体的化合物都是烯烃类化合物吗?
35. 含有一个手性碳原子的化合物有旋光性吗?
36. 无手性碳原子的分子不具有旋光性吗?
37. 若烷分子中 $C-C$ 键能为 345.6kJ/mol,则烯烃分子中烯键
 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 的键能应该是多少 kJ/mol?
 (A) 等于 2×345.6 (B) 大于 2×345.6
 (C) 小于 2×345.6 (D) 小于 345.6
38. 下列环烷烃中哪一个最稳定?
 (A) 环丁烷 (B) 环己烷
 (C) 环戊烷 (D) 环庚烷
39. 有机化合物的性质主要决定于那个因素?
 (A) 组成分子间的聚集状态
 (B) 所含官能团的种类、数目和分子量
 (C) 构成分子各原子间的组成比例

(D) 构成分子各原子间空间排列

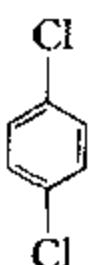
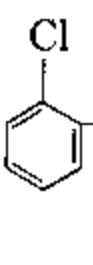
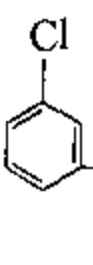
40. 卤代乙炔(I)、卤代乙烯(II)和卤代乙烷(III)偶极矩的相对大小如何?

(A) $I > II > III$ (B) $I > III > II$
(C) $II > III > I$ (D) $III > I > II$

41.  预期其极性及其方向是

(A) 三元环为负、五元环为正 (B) 五元环为负,三元环为正
(C) 三元环、五元环为正 (D) 无极性

42. 三种二氯代苯


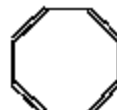
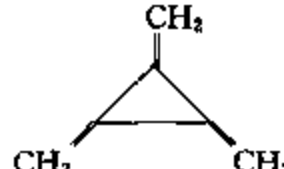
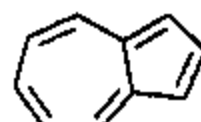
(I) , (II) , (III)  的偶极矩大小顺序如何?

(A) $II > III > I$ (B) $III > II > I$
(C) $I > II > III$ (D) $I > III > II$

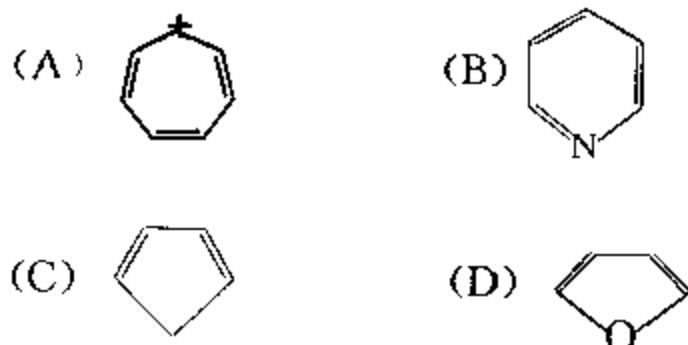
43. 下列分子中哪一个不含有离域大 π 键?

(A) NO_2 (B) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
(C) CO_2 (D) 

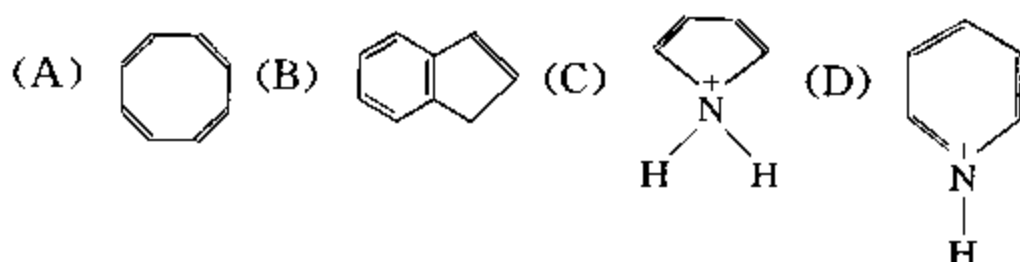
44. 下列化合物哪一个具有芳香性?

(A)  (B)  (C) 
(D) 

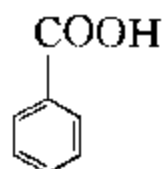
45. 下列化合物哪一个没有芳香性?



46. 下列哪一个化合物具有芳香性?



47. 化合物 (I) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, (II) $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 和 (III)



的酸性强弱次序如何?

- (A) $\text{II} > \text{I} > \text{III}$ (B) $\text{II} > \text{III} > \text{I}$
 (C) $\text{I} > \text{II} > \text{III}$ (D) $\text{III} > \text{I} > \text{I}$

48. 下列哪一个化合物不溶解于氢氧化钠溶液?

- (A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$
 (C) $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ (D) CH_3NO_2

49. 下列化合物中, 哪一个 pK_a 值最小?

- (A) 乙酰乙酸乙酯 (B) 丙酮
 (C) 乙醇 (D) 乙酸乙酯

50. 下列化合物中哪一个酸性最强?

- (A) 甲酸 (B) 苯磺酸
 (C) 三氟甲磺酸 (D) 三氟乙酸

51. 下列有机物中哪一个可溶于苛性钠溶液?

(A) N,N-二甲基-对甲基苯磺酰胺

(B) 苯甲酰苯胺

(C) 正丁酸叔丁酯

(D) 2-甲基-2-硝基丙烷

52. 下列化合物中哪一个碱性最强?

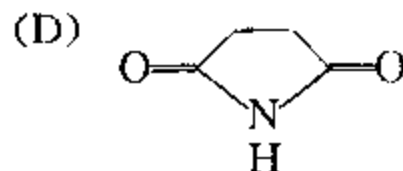
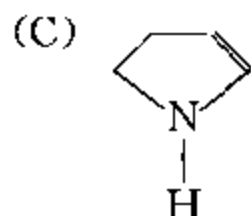
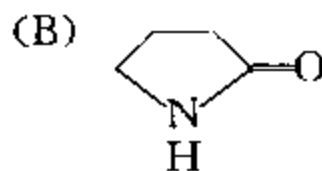
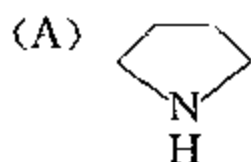
(A) CH_3NH_2

(B) NH_3

(C) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$

(D) 吡咯

53. 下列化合物中哪一个碱性最强?



54. 下列化合物中哪一个沸点最高?

(A) 苯

(B) 苯甲醚

(C) 邻-硝基苯酚

(D) 对-硝基苯酚

55. 己烷的异构体中哪一个沸点最高?

(A) 己烷

(B) 2-甲基戊烷

(C) 2,3-二甲基丁烷

(D) 2,2-二甲基丁烷

56. 下列化合物中哪一个能形成分子内氢键?

(A) 对硝基苯酚

(B) 正丙醚

(C) 氯化正丙烷

(D) 邻硝基苯酚

57. 下列化合物中哪一个熔点最高?

(A) 甲烷

(B) 丁烷

(C) 邻二甲苯

(D) 对二甲苯

58. 下列化合物中哪一个水溶性最小?

(A) CH_3NH_2

(B) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

(C) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

(D) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

59. 苯酚钠比苯酚更易溶于水的原因是什么?

(A) 苯酚的电离度较苯酚钠小

(B) 苯酚和水会产生氢键

(C) 苯酚分子和水分子都有一个—OH 基团

(D) 苯酚的分子量较小

60. 下列化合物中哪一种属于非质子偶极溶剂?

(A) 硝基甲烷

(B) N,N-二甲基甲酰胺

(C) 甲酰胺

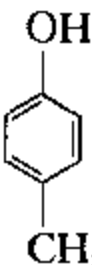
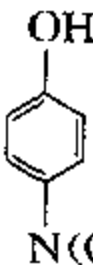
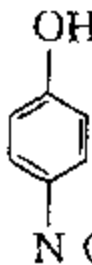
(D) 丙二腈

61. 下列溶剂中哪一种最能溶解离子性溶质?

(A) 四氯化碳 (B) 甲醇 (C) 戊烷 (D) 苯

62. 乙烷、乙烯、乙炔和环丙烷的碳-碳键长的排列顺序为:

____ > ____ > ____ > ____。

63. 将  (I)  (II)  (III)

三种化合物按酸性强弱的顺序排列。

64. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—COOH}$ (I), $\text{CH}_2=\text{CH—COOH}$ (II),

$\text{HC}\equiv\text{C—COOH}$ (III), 和 $\text{N}\equiv\text{C—COOH}$ (IV) 四种化合物酸性强弱顺序是: ____ > ____ > ____ > ____。

65. 顺式异构体通常具有较__的偶极矩, 较__的沸点; 反式异构体通常具有较__的熔点, 较__的热稳定性。

66. 下列四种溶剂比重大于1的是

(A) 1,2-二氯乙烷

(B) 正己烷

(C) 环己烷

(D) 苯

67. 有机化合物中最主要的活性中间体是:

1. ____; 2. ____; 3. ____; 4. ____;

5. _____。

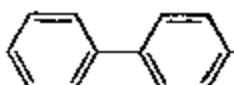
68. 烷烃卤化反应机理是通过生成何种中间体进行的？

- (A) 碳正离子 (B) 游离基
(C) 碳负离子 (D) 协同反应无中间体

69. 下列碳正离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ (I)、 $\text{CH}_3-\text{C}^+\text{HCH}_2-\text{CH}_3$ (II)、 $\text{CH}_3-\text{C}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ (III) 的稳定性顺序如何？

- (A) I > II > III (B) III > I > II
(C) I > I > III (D) I > II > I

70. 下列各游离基中哪一个稳定性最高？

- (A) $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
(B) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot$
(C) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot$
(D)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

71. 在碳烯(Carbene)与烯烃的加成反应中,三线态比单线态的立体定向差的原因是什么？

- (A) 三线态的能量高易发生付反应;
(B) 三线态的能量低不易起反应;
(C) 三线态易转化为单线态;
(D) 三线态以双价自由基分步进行加成。

72. 丁二烯与溴化氢进行加成反应时,生成什么中间体？

- (A) $\text{CH}_3\text{CH}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$
(B) $\text{CH}_3\text{CH}^--\text{CH}=\text{CH}_2$
(C) $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$



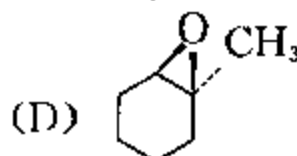
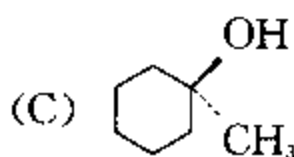
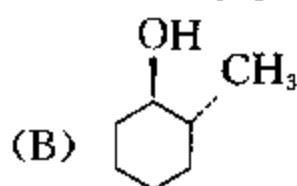
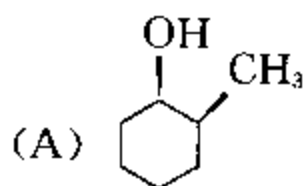
73. 环己烯加氢变为环己烷是哪一种反应;

- (A) 吸热反应 (B) 放热反应
(C) 热效应很小 (D) 不可能发生

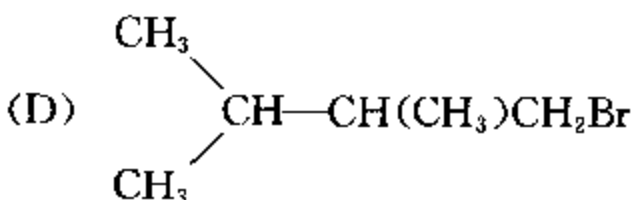
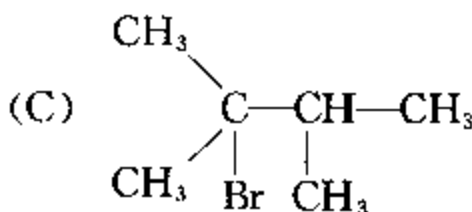
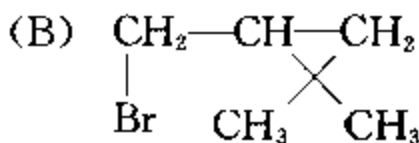
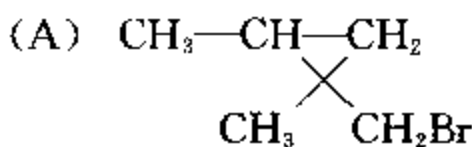
74. 下列化合物中,哪一种催化加氢活性最高?

- (A) $CH_3CH=CH_2$ (B) 环丙烷
(C) $CH_3C\equiv CH$ (D) $CH_2=CH-CH=CH_2$

75. 下列反应的产物是什么? $\text{Cyclohexene-CH}_3 \xrightarrow[H_2O_2, OH^-]{B_2H_6} ?$



76. 下列反应的产物是什么? $CH_3-CH(CH_3)-CH_2(CH_3)_2 \xrightarrow{HBr} ?$



77. 为了把 2-戊炔转变为顺-2-戊烯,应采用下列哪一个反应

条件?

(A) H_2 (两分子) Pd (Lindlar 催化剂)

(B) Na 、液氨

(C) H_2 (一分子) Pd (Lindlar 催化剂)

(D) BH_3

78. 化合物 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}-\text{Ph}$ 最易质子化的位置是:

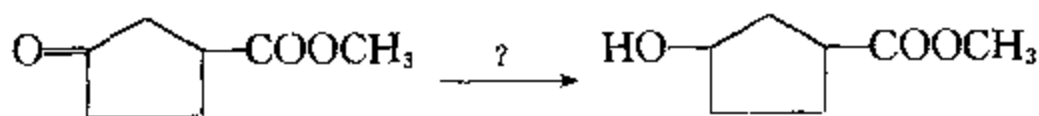
(A) 苯环上取代基的邻、对位 (B) 氧上

(C) 苯环上取代基的间位 (D) 氮上

79. HCHO 中的 C 的化合价是多少?

(A) $+4$ (B) -4 (C) 0 (D) 都不是

80. 下列反应应用何种试剂?



81. 丙炔与水在硫酸汞的催化作用下生成的主要产物是什么?

(A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (B) CH_3COCH_3

(C) $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$ (D) $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CHO}$

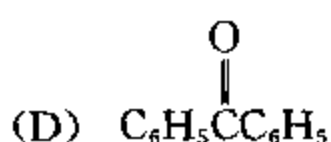
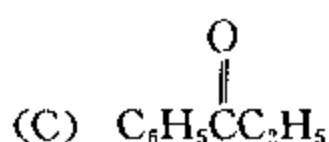
82. 下列化合物中哪一个羰基活性最大?

(A) $\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ (B) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}_3$

(C) $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ (D) $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}_2$

83. 下列哪一种化合物能与 NaHSO_3 起加成反应?

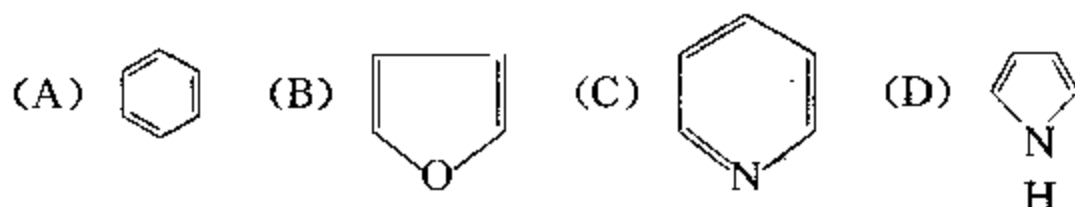
(A) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CC}_2\text{H}_5$ (B) $\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CC}_2\text{H}_5$



84. 下列哪一个化合物不能用以制取醛、酮的衍生物?
 (A) 羟胺盐酸盐 (B) 2,4-二硝基苯
 (C) 氨基脲 (D) 苯腈
85. 在室温下与水作用, 哪一个化合物反应最快?
 (A) 乙酸酐 (B) 乙酸乙酯
 (C) 乙酰胺 (D) 乙酰氯
86. 糠醛在浓碱作用下可以发生哪一种反应?
 (A) 羟醛缩合反应 (B) Cannizzaro 反应
 (C) 聚合反应 (D) 分解成戊糖
87. 在给定溶剂中, 苯甲酸甲酯的溶剂分解速率和反应常数, 取代常数已知, 那么用下列哪一个方程可计算出对硝基苯甲酸甲酯溶剂分解速率?
 (A) Hammond 方程 (B) Kekule 方程
 (C) Woodward 方程 (D) Hammett 方程
88. Claisen 缩合作用经常用于制备下列哪一类化合物?
 (A) β -羟基酯; (B) β -酮酸酯
 (C) γ -羟基酯 (D) γ -酮酸酯
89. 下列化合物中, 哪一种 is Claisen 酯缩合反应的催化剂?
 (A) Na/甲苯 (B) NaOH
 (C) NaOC_2H_5 (D) 异丙醇铝
90. 安息香缩合反应可以用来制备哪类化合物?
 (A) 邻二羟基化合物 (B) 邻二羰基化合物
 (C) 邻氰基醛类化合物 (D) 邻羟基酮类化合物
91. 甲苯磺化时, 磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)最易进入苯环上的哪个位置?
 (A) 邻位 (B) 间位 (C) 对位
92. 下列化合物中哪一种最易卤代?

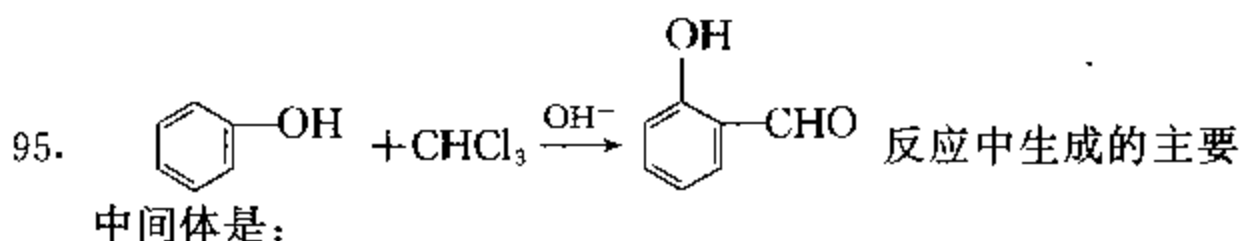
- (A) 甲苯 (B) 邻二甲苯
(C) 间二甲苯 (D) 对二甲苯

93. 下列化合物中,最容易起亲电取代反应的是:



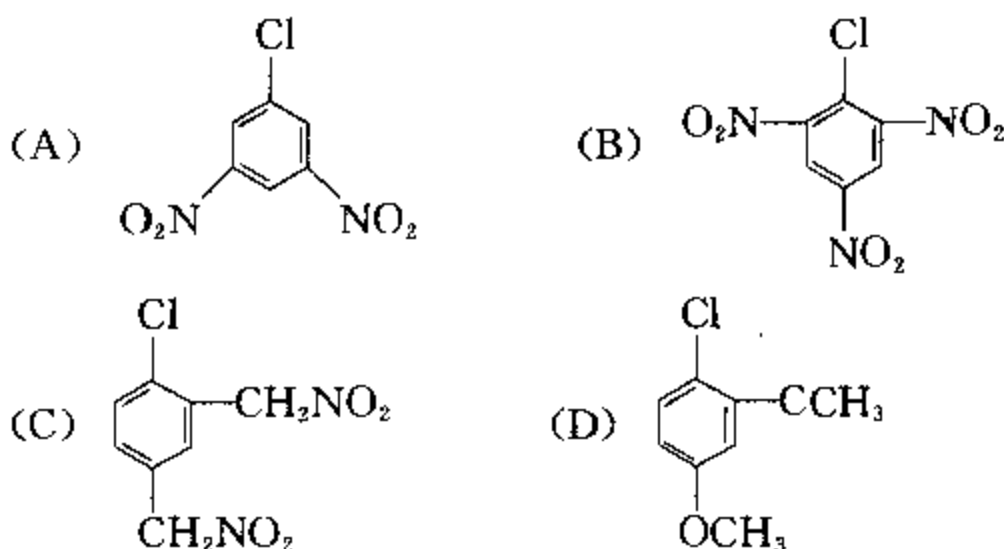
94. 在芳香亲电取代反应中,下列基团中哪一种定位效应最强?

- (A) $-\text{O}^-$ (B) $-\text{OH}$ (C) $-\text{OCH}_3$ (D) $-\text{C}=\text{O}$



- (A) 苯正离子 (B) 苯炔 (C) 卡宾 (D) 苯自由基

96. 与 CH_3OH 回流,分子中 $-\text{Cl}$ 可被 $-\text{OCH}_3$ 置换的是:



97. 根据定向法则哪种基团是间位定位基?

- (A) 带有未共享电子对的基团
(B) 负离子
(C) 致活基团
(D) 带正电荷或吸电子基团

98. 氯苯硝化时,邻、对位硝基物的比例受什么影响?

- (A) 受反应温度影响
(B) 不受反应温度影响
(C) 任何条件下邻、对位比例不变
(D) 上述三条都不对
99. 用混酸在加热条件下硝化苯, 可得到硝基苯, 在反应历程中生成哪一种中间体?
(A) 碳负离子 (B) 碳正离子
(C) 苯炔 (D) 碳烯
100. 萘的 α -位(I)、 β -位(II)和苯(III)在硝化反应中的相对活性如何?
(A) $I > II > III$ (B) $I > III > II$
(C) $III > I > II$ (D) $I > I > III$
101. 在 Friedel-Crafts 反应中, 下述具有相同烃基的卤烷, 哪一种反应性能最活泼?
(A) $R-Cl$ (B) $R-F$
(C) $R-Br$ (D) $R-I$
102. 用下列哪一种催化剂可使乙酰苯转化成乙苯?
(A) $H_2 + Pt$ (B) $Zn(Hg) + HCl$
(C) $LiAlH_4$ (D) $Na + C_2H_5OH$
103. 用乙酰进行 Friedel-Crafts 酰化反应时, 三氯化铝的用量应当是乙酰的多少? (按 mol 计)
(A) 若干分之一 (B) 一倍
(C) 2 倍以上 (D) 微量
104. 吡啶和强的亲核试剂作用时发生什么反应?
(A) α -取代 (B) β -取代 (C) 环破裂 (D) 无反应
105. CH_3Br 与氢氧化钠的水溶液在加热条件下进行水解反应, 它的反应历程是什么?
(A) $E1$ (B) $E2$ (C) S_N1 (D) S_N2
106. (I) 反应速度只取决于亲核试剂的浓度; (II) 亲核试剂从被

置换的基团的反面进攻；(Ⅱ)反应过程中键的形成和键的破裂同时发生。其中哪些特征与 S_N2 反应符合？

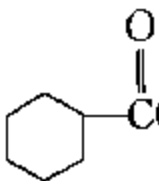
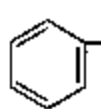
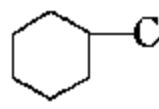
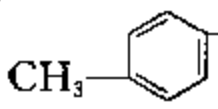
- (A) I、Ⅱ (B) I、Ⅱ
(C) 全部符合 (D) 只和 I 符合

107. 在卤代烷的亲核取代反应中，哪个亲核能力最强？

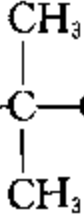
- (A) H_2O (B) Br^-
(C) CN^- (D) I^-

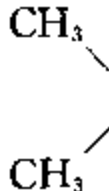
108. 下列化合物进行 S_N2 反应时，哪一个反应速度最快？

- (A)  (B) 
(C) 

109. 下列化合物  (I)、 (II)、 (III)、 (IV) 在 NaOH 溶液中水解的难易，从易到难的顺序为何？

- (A) Ⅲ > I > I > IV (B) I > II > II > IV
(C) I > Ⅲ > I > IV (D) I > IV > Ⅲ > II



110. 化合物  (I)、 $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ (II) 和

 (III) 与 NaI 反应时，活性顺序如何？

- (A) II > I > Ⅲ (B) II > Ⅲ > I
(C) Ⅲ > I > I (D) Ⅲ > I > I

111. 下列化合物进行 S_N1 反应时, 哪一个反应速度最快?

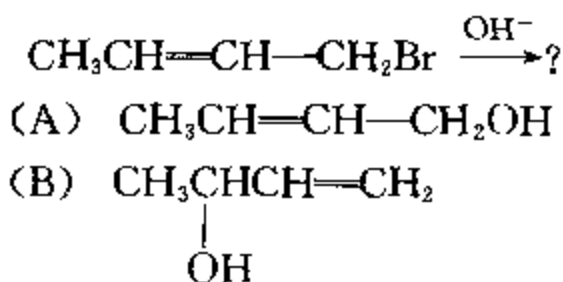
- (A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (B) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{Br}$
 (C) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{Br}$ (D) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{CH}_2\text{Br}$

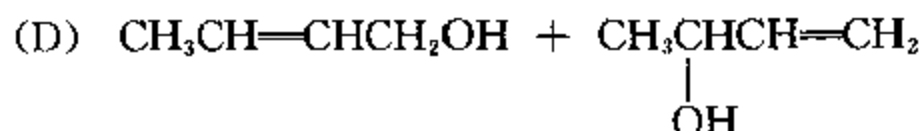
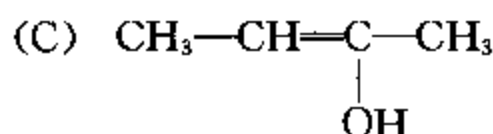
112. 比较化合物  Cl(I) 、 Cl(II) 与 AgNO_3 醇溶液反应的活性大小, 可得到下列哪一种结果?

- (A) $\text{I} > \text{II}$ (B) $\text{I} < \text{II}$
 (C) 相同 (D) 不能比较
113. 下列卤化剂中, 哪一种不能用以置换醇中的羟基?
 (A) HX (B) PX_3
 (C) SOCl_2 (D) SO_2Cl_2
114. 烯烃的烯丙基溴化作用, 通常用什么化合物来完成;
 (A) 苯基溴化镁 (B) α, α -二溴丁二酸
 (C) N -溴代丁二酰亚胺 (D) α -溴甲苯

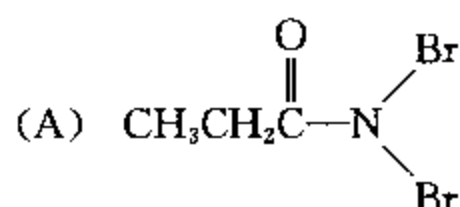
115. 下列哪一个反应(或者是重排)不能用于将 $\text{RC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{Y}}$ ($-\text{Y}$ 代表 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}$ 、 $-\text{NHOH}$) 类化合物转变成 RNH_2 类化合物?

- (A) Curtius 反应 (B) Schmidt 反应
 (C) Stevens 重排 (D) Hoffmann 重排
116. 下列反应可得到哪一种产物?





117. $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$ 与 NaOBr 的碱性水溶液作用,生成哪一种产物。



118. HBr 与 3,3-二甲基-1-丁烯加成生成 2,3-二甲基-2-溴丁烷的反应机理是什么?

(A) 1,2 迁移

(B) 1,3 迁移

(C) 自由基反应

(D) 碳负离子

119. 在什么条件下环戊二烯与顺-丁烯二酸酐可进行环加成反应?

(A) 必须在高温高压下进行

(B) 必须加入特殊催化剂

(C) 常温常压下产率很高

(D) 必须在光照下进行

120. α,β -不饱和羰基化合物与共轭二烯反应,得到环己烯类化合物,这叫做什么反应?

(A) Hoffmann 反应

(B) Sandermayer 反应

(C) Diels-Alder 反应

(D) Perkin 反应

121. 甲苯卤代得苄基氯应属于什么反应?

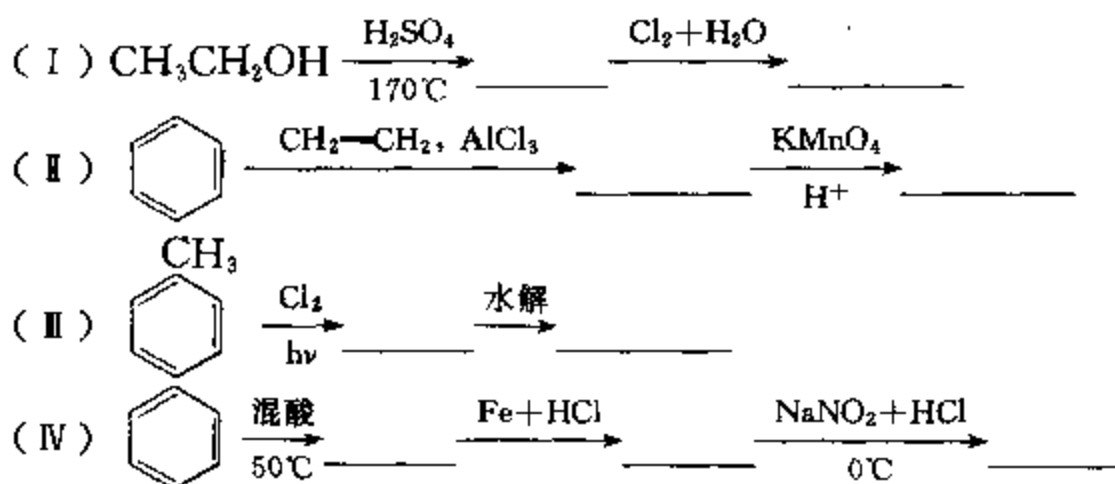
(A) 亲电取代反应

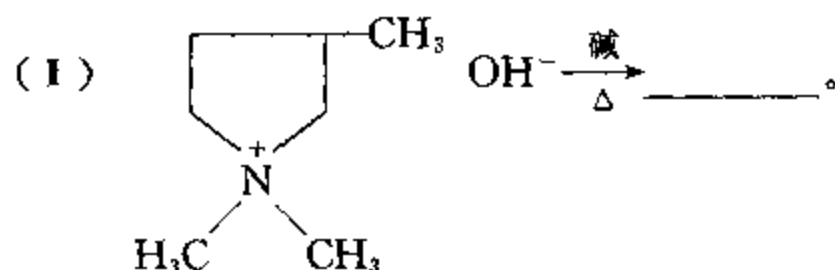
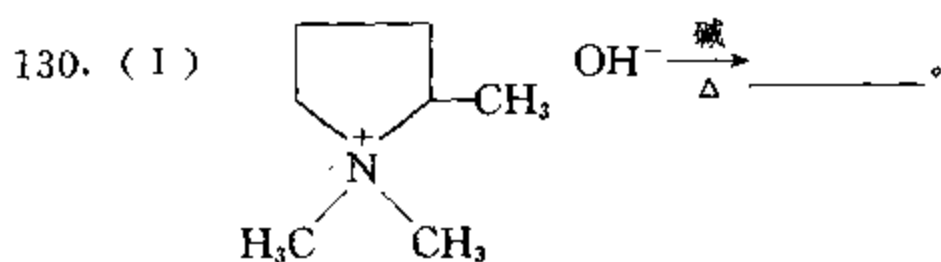
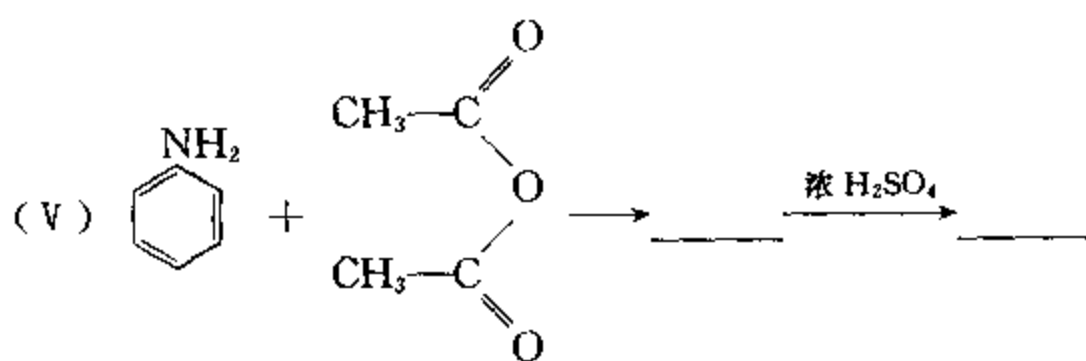
(B) 亲核取代反应

(C) 游离基反应

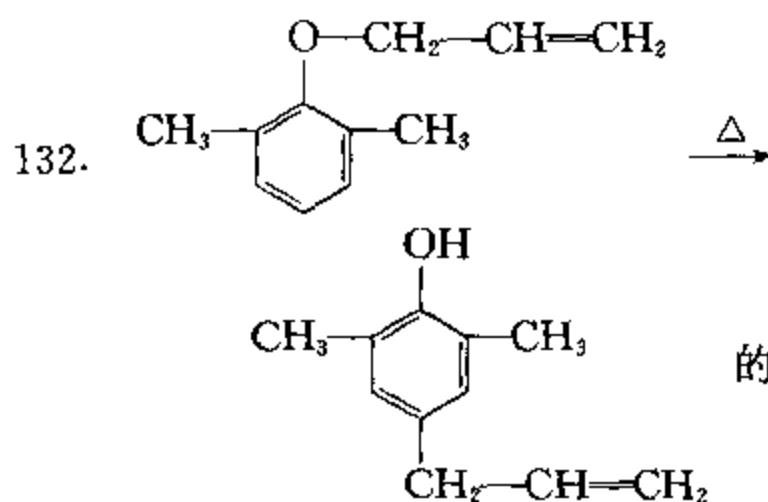
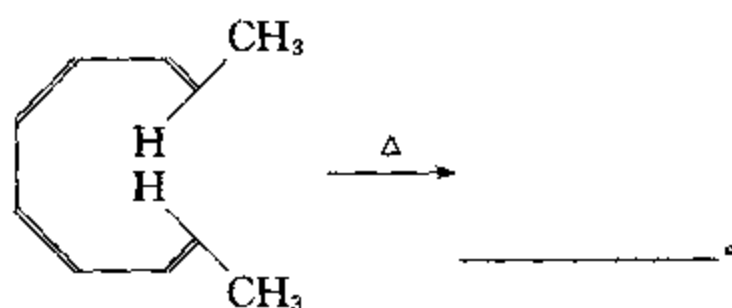
(D) 亲电加成反应

122. 使 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ 转变为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 应选择下列哪一种试剂?
- (A) $\text{Fe}+\text{HCl}$ (B) $\text{Ni}+\text{H}_2$
 (C) $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (D) $\text{Zn}+\text{NaOH}$
123. 下列哪种化合物,不能用氢化铝锂还原?
- (A) 醛 (B) 酯 (C) 腈 (D) 烯
124. 乙烯环氧化的催化剂是什么?
- (A) 银 (B) 铜 (C) 铁 (D) 锡
125. 异戊二烯臭氧化合物在锌存在下水解,可得到哪一种产物?
- (A) $\text{HCHO}+\text{OHCCH}_2\text{CHO}$
 (B) $\text{HCHO}+\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$
 (C) $\text{HCHO}+\text{CH}_3\text{COCHO}$
 (D) $\text{CH}_3\text{COCHO}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$
126. Wittig 试剂主要用于合成什么?
- (A) 羟基 (B) 羧基 (C) 氨 (D) 烯烃
127. 从反应机理说,烯烃与溴化氢的反应应属于__加成反应;而有过氧化物存在时则属于__加成反应
128. 1,3-丁二烯与溴加成时,在 40°C 产物以__为主;在 -80°C 产物以__为主。
129. 完成下列各反应。





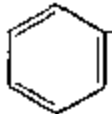
131.

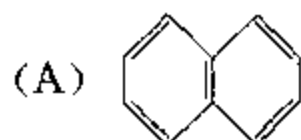


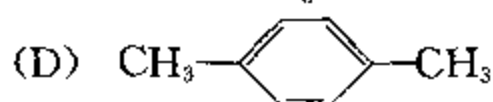
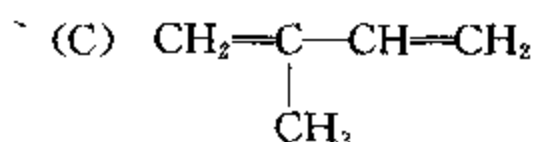
的反应是_____迁移。

133. 环戊基胺与亚硝酸作用,经缺电子重排生成的环缩小产物是

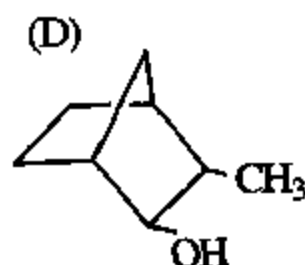
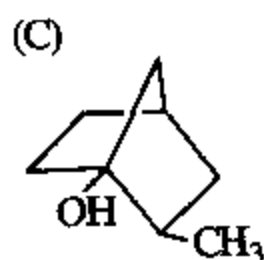
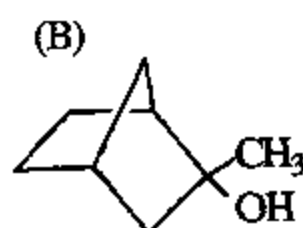
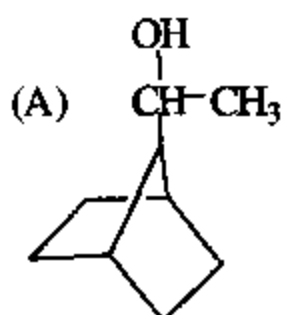
_____和_____

134. 鉴定甲基酮通常采用什么方法?
(A) Tollens 试剂 (B) Schiff's 试剂
(C) 碘仿试验 (D) 氧化作用
135. 卤仿反应必须在什么条件下进行?
(A) 酸性溶液 (B) 碱性溶液
(C) 中性溶液 (D) 质子溶剂
136. 下面哪一种类型的化合物可以用 Lucas 试验测定?
(A) 醇 (B) 胺 (C) 酸 (D) 酚
137. Hinsberg 试剂可用于检验哪一类有机物?
(A) 胺类 (B) 醇类
(C) 酮类 (D) 烯类
138. 下列化合物中哪一个能与 FeCl_3 溶液发生颜色反应?
(A) 苧醇 (B) 苯酚
(C) β -苯基乙醇 (D) 苯乙烯
139. 下列哪一种化合物能与氯化亚铜氨溶液作用产生红色沉淀?
(A) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
(B) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
(C) - $\text{CH}=\text{CH}_2$
(D) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$
140. 脂肪酸的臭氧分解的鉴别方法与下列鉴别什么的方法相同?
(A) OH 基的数目 (B) 平均分子量
(C) 形成皂化的能力 (D) 双键的位置
141. 下列化合物中哪一个能与顺丁烯二酸酐反应, 冷却后析出沉淀?





142. 下列有机物中哪一个能发生碘仿反应?



143. 水合茚三酮与下列哪一个化合物反应呈蓝紫色?

(A) 吡咯

(B) β -氨基酸

(C) 氨基乙酸

(D) 葡萄糖

144. 哪一种结构的化合物 C_6H_{12} 经臭氧化并水解后生成 2-丁酮及乙醛?

(A) 3-甲基-1-戊烯

(B) 3,4-二甲基-3-己烯

(C) 3-甲基-3-己烯

(D) 3-甲基-2-戊烯

145. 为了测定某化合物的甲氧基数目,常用哪一种试剂?

(A) 氢碘酸

(B) 氢溴酸

(C) 氢氯酸

(D) 氢氰酸

146. 正丁基碘化镁与水反应将产生哪种化合物?

(A) 正丁烷

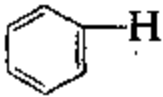
(B) 碘化镁

(C) 正丁醇

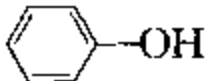
(D) 正丁烯

147. 经验式为 C_3H_6O 并能还原 Benedict 试剂的化合物。最可能的结构式是哪个?
- (A) CH_3CH_2CHO (B) $CH_2=CHCH_2OH$
 (C) CH_3CHCH_2 (D) $CH_3OCH=CH_2$
 $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$
 $\quad \quad \quad O$
148. 分离和鉴定糖最好用哪一种方法?
- (A) 缩二脲 (B) Benedict 溶液
 (C) 质谱仪 (D) 色谱
149. 下列试剂中哪一个可用来区别顺和反环戊-1,2-二醇?
- (A) 丙酮 (B) 臭氧
 (C) 异丙氧基铝 (D) 氢化铝锂
150. Beilstein 试验是一个对有机物的快速试验,能用于检测哪一种元素?
- (A) 磷 (B) 钠 (C) 硫 (D) 卤素
151. 纸上色层分析氨基酸的位置应当用哪一种试剂?
- (A) 苯乙醚 (B) 肼($NH_2 \cdot NH_2$)
 (C) 氨基脲盐酸盐 (D) 茚三酮
152. 下列哪一个胺能与亚硝酸作用放出氮气?
- (A) $(CH_3)_2CH-NH-CH(CH_3)_2$
 (B) $CH_3CH_2CH_2NH_2$
 (C) $CH_3CH_2NH-CH_2CH_3$
 (D) $(CH_3)CH-N-CH(CH_3)_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$
153. 有机化合物的紫外光谱基于分子中电子的何种跃迁?
- (A) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 (B) $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁
 (C) $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (D) $n \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁
154. 有机化合物共轭双键数目增多时,其紫外吸收带如何变化?
- (A) 向红移动(即向波长增长方向)
 (B) 向紫移动(即向波长减少方向)

- (C) 不变化
(D) 移动无一定规律
155. 可见光的波长范围为何?
(A) 200~400nm (B) 400~800nm
(C) 800nm~500 μ m (D) 50 μ m~1cm
156. 比较 1,2-二苯乙烯两种异构体紫外光谱的 λ_{\max} 波长, 其结果如何?
(A) E-异构体比 Z-异构体的大
(B) E-异构体比 Z-异构体的小
(C) 相等
(D) 不一定
157. 确定分子是否具有共轭结构, 通常采用什么光谱?
(A) 红外(IR) (B) 紫外(UV)
(C) 核磁共振谱(NMR) (D) 质谱(MS)
158. 在有机化合物的 NMR 谱图中, 质子的化学位移常用 δ 表示, δ 采用什么单位?
(A) HZ (B) sec^{-1} (C) nm (D) 无因次量
159. 苯环上氢(I)、烯碳上氢(II)、饱和碳(如甲基)上氢(III)的化学位移(NMR 谱) τ 值, 由小到大顺序排列如何?
(A) I — II — III (B) III — I — II
(C) III — II — I (D) I — III — II
160. 分子式 C_8H_8 的 ^1H NMR 谱在 $\delta=5.8\text{ppm}$ 为单峰, 该化合物的 Lewis 结构式为_____。
161. 化合物 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ 的 HNMR 谱有几组峰出现?
(A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
162. 化合物 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的核磁共振(NMR)谱表明: 在 1.10ppm 有 6 质子三重态, 在 3.3ppm 有 4 质子四重态, 它的结构如何?

- (A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (B) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CHOH}}}$
 (C) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (D) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
163. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的核磁共振(NMR)谱表明:在 1.05ppm 有 3 质子三重峰,在 2.3ppm 有 2 质子四重峰,在 9.77ppm 有单质子单峰,它的结构式如何?
 (A) 环丙醇 (B) $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$
 (C) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (D) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHO}$
164. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 的 HNMR 谱应有几组峰?
 (A) 2 组 (B) 3 组 (C) 5 组 (D) 4 组
165. 红外光谱的基本振动区的波长范围如何?
 (A) 1~100 Å
 (B) 1000~2000 Å
 (C) 3000~6000 Å
 (D) $2 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{cm}$
166. 一分子式为 C_4H_6 的烃,其 IR 吸收带近于 2960cm^{-1} ,其结构可能如何?
 (A) $\text{CH}_3-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{C}=\text{CH}_2$ (B) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$
 (C) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (D) $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$
167. 下列 C—H 键的拉伸振动在红外吸收峰中波数最高的是:
 (A)  (B) $=\text{C}-\text{H}$
 (C) $\equiv\text{C}-\text{H}$ (D) $-\text{C}-\text{H}$
168. 下列化合物何者的 ^1H NMR 谱图不出现单峰?

- (A) CHCl_3 (B) CH_2Br_2
(C) $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ (D) $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
169. 下列化合物哪种属于极性非质子溶剂?
(A) 乙醇 (B) 二氧六环
(C) 二甲亚砜 (D) 石油醚
170. 确定核磁共振谱化学位移常用哪一个作标准物质?
(A) 四甲基甲烷 (B) 四硝基甲烷
(C) 四羟基甲烷 (D) 四甲基硅烷
171. 在偶极非质子性溶剂(如 DMSO)中,溶剂化作用能使下列何种反应加速?
(A) 亲核取代反应 (B) 亲电取代反应
(C) 自由基反应 (D) 协同反应
172. 在实验室制备的乙酸乙酯中含有水、乙醇和乙酸等杂质,采用下列哪一种方法能迅速鉴定这些杂质?
(A) 红外光谱 (B) 紫外光谱
(C) 核磁共振谱 (D) 气相色谱
173. 利用纸上层析分析氨基酸,以苯酚水溶液作为展开剂,何者为固定相?
(A) 水 (B) 滤纸 (C) 苯酚 (D) 氨基酸
174. 在某溶剂系统中层析为单点的物质属于何种情况?
(A) 是一种纯净物质
(B) 不是纯净物质
(C) 可能是纯净物质
(D) 不可能是纯净物质
175. 下列溶剂能与水任意混合的是什么?
(A) N,N-二甲基甲酰胺 (B) 乙酸乙酯
(C) 乙醚 (D) 汽油
176. 在有机化合物的质谱中, $M+2$ 的同位素峰的丰度可反映出__或__的存在。

177. 乙醇的质子核磁共振谱中应该有__组峰,它们的面积比为__。
178. NMR 谱的 δ 值随着邻近原子电负性的增加而_____。
179. 石炭酸能否溶于饱和的 NaHCO_3 溶液中?
180. 乙酸乙酯能否与 I_2/NaOH 作用生成 CHI_3 沉淀?
181. FeCl_3 水溶液试剂是不是只能检验酚类?
182. 实验中因大量乙醚引起燃烧事故,应选用哪种消防器材扑救为宜?
- (A) 泡沫灭火器 (B) 消防水龙
(C) 二氧化碳灭火器 (D) 石棉布掩盖
183. 四氯化碳灭火器已停止生产和使用,因为它在高温下会产生一种有毒所体,这种气体是什么?
- (A) CHCl_3 (B) CH_2Cl_2
(C) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (D) COCl_2
184. 下列哪一种物质着火燃烧时,不可用水灭火,以免火势蔓延?
- (A) 二硫化碳 (B) 乙醚
(C) 黄磷 (D) 橡胶
185. 在实验室中下列哪种物质最易引起火灾?
- (A) 乙醇 (B) CCl_4
(C) 乙醚 (D) 煤油
186. 下列哪一种物质对人体毒害相对较小?
- (A) -OH (B) HCOOH
(C) CH_3OH (D) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
187. 欲去除环己烷中的少量环己烯,最好采用下列哪一种方法?
- (A) 用 HBr 处理然后分馏
(B) 先臭氧化水解,然后分馏
(C) 用浓硫酸洗
(D) 用浓氢氧化钠溶液洗
188. 从苯中除少量噻吩应通过哪一类操作?

- (A) 蒸馏 (B) 分馏
(C) 碱洗后蒸馏 (D) 浓硫酸洗后蒸馏
189. 分离邻硝基苯酚和对硝基苯酚采用水蒸汽蒸馏是基于它的下列性质:
(A) 二者沸点不同 (B) 二者熔点不同
(C) 二者水溶性不同 (D) 邻硝基苯酚形成分子内氢键,而对硝基苯酚形成分子间氢键。
190. 用普通乙醚制备绝对乙醚,可采用哪一种方法?
(A) 加 4 Å 分子筛过滤
(B) 加苯共沸蒸馏
(C) 加四氯化碳共沸蒸馏
(D) 上述方法都不对
191. 粗的乙酸乙酯中含有少量乙酸,为了除去乙酸应当采用何种操作?
(A) 氢氧化钠水溶液洗
(B) 金属钠处理
(C) 乙醇及硫酸处理
(D) 碳酸钠水溶液处理
192. 回收含少量水的甲醇应采用何种方法?
(A) 可用分馏法提纯
(B) 不能用分馏法提纯
(C) 应先加氯化钙脱水再蒸馏
(D) 应加入硫酸共蒸馏
193. 合成乙酸乙酯时,为了提高收率,最好采取何种方法?
(A) 在反应过程中不断蒸出水
(B) 增加酸的浓度
(C) 使乙醇过量
(D) A 和 C 并用
194. 某有机反应产物的苯提取液,经干燥后带有浅棕色,应该用

下列哪一种方法脱色?

- (A) 将溶液煮至近沸即加入活性炭煮沸数分钟
- (B) 将溶液煮沸稍冷后加入活性炭煮沸数分钟
- (C) 在室温加入活性炭后将溶液煮沸数分钟
- (D) 用氧化铝吸附脱色

195. 用蒸馏操作分离混合物,依据的是下列哪种性质的差异?

- (A) 溶解度
- (B) 重度
- (C) 化学性质
- (D) 挥发度

196. 蒸馏沸点在 130°C 的某液体,应当选用何种冷凝器?

- (A) 球形冷凝器
- (B) 蛇形冷凝器
- (C) 直形冷凝器
- (D) 空气冷凝器

197. 沸点相差 30°C 以上的混溶液体,应采用哪一种方法分离?

- (A) 分馏
- (B) 蒸馏
- (C) 水蒸汽蒸馏
- (D) 减压蒸馏

198. 蒸馏硝基苯(b. p. 210.8°C)时应使用何种冷凝管?

- (A) 水冷球形冷凝管
- (B) 水冷直型冷凝管
- (C) 空气冷凝管
- (D) 三者都可以

199. 纯化含少量乙胺、二乙胺的三乙胺,应采取何种操作?

- (A) 碱洗
- (B) 酸洗
- (C) 用对甲苯磺酸处理
- (D) 在 NaOH 溶液中用对甲苯磺酰氯处理再蒸馏

200. 测定有机物熔点时, 200°C 以下的常采用哪种热载体?

- (A) H_2SO_4
- (B) HCl
- (C) 甘油
- (D) 环己烷

201. 清洗某实验仪器时,如下列溶剂都可以用,应选择哪一种比较合理?

- (A) 乙醚
- (B) 氯仿
- (C) 苯
- (D) 丙酮

202. 乙醚最好先用下列何种溶液洗涤,然后再蒸馏?

- (A) 稀 H_2SO_4
- (B) 浓 H_2SO_4
- (C) FeSO_4 溶液
- (D) KMnO_4 溶液

203. 薄层色谱点样时,应距离底部_____ cm 左右,如果距离太近,斑点在溶剂中_____,使分离效果_____。
204. 由茶叶提取咖啡因时精制咖啡因的最简便方法是_____。
(A) 溶剂提取 (B) 蒸馏 (C) 升华 (D) 重结晶
205. 蒸馏低沸点易燃有机液体时应采用哪一种加热方式?
(A) 油浴 (B) 水浴
(C) 明火 (D) 空气浴
206. 用什么方法分离对羟基苯甲酸与邻羟基苯甲酸?
(A) 重结晶 (B) 常压蒸馏
(C) 减压蒸馏 (D) 水蒸汽蒸馏
207. 进行减压蒸馏时,克氏蒸馏瓶中的液体应当占有多少容积?
(A) 2/3 (B) 1/3 (C) 1/2 (D) 1/5
208. 邻苯二甲酸酐和正丁醇在浓硫酸催化下加热合成邻苯二甲酸二正丁酯(沸点 340℃),经除去硫酸、水和正丁醇,仍含有少量杂质,进一步应当用什么方法提纯?
(A) 萃取 (B) 减压蒸馏
(C) 常压蒸馏 (D) 过滤
209. 减压蒸馏时应当选用何种接受器?
(A) 圆底烧瓶 (B) 克氏瓶
(C) 锥形瓶 (D) 平底烧瓶
210. 当进行水蒸汽蒸馏操作发生倒吸现象时,应马上采取什么措施?
(A) 打开 T 形管夹子,移去火源、排除故障
(B) 加大水蒸汽发生器的蒸汽发生量
(C) 使圆底烧瓶冷却
(D) 加大圆底烧瓶下面的火焰
211. 反偶氮苯在光照下发生顺反异构化生成顺反异构体的混和物,少量产物使用的分离方法是:
(A) 微型蒸馏 (B) 重结晶

(C) 薄层色谱

(D) 液相色谱

212. 实验中由于干燥不当蒸馏得到产品浑浊,为了得到合格产品,应如何处理?

(A) 倒入原来蒸馏装置中重蒸一次

(B) 再加入干燥剂待产物澄清,过滤即可

(C) 将浑浊产品倒入干燥的蒸馏设备中重蒸

(D) 再加干燥剂干燥,待产物变清过滤到干燥的蒸馏装置中重蒸

213. 在蒸馏过程中发现未加沸石,正确处理方法是:

(A) 加大蒸馏速度,迅速蒸完

(B) 立即补加沸石

(C) 小心加热,认真控制蒸馏速度

(D) 撤去热源,冷却后加入沸石,再升温蒸馏

214. 在用混合溶剂进行重结晶时,抽滤后洗涤结晶最好用哪一种液体:

(A) 混合溶剂中的易溶成分

(B) 混合溶剂中难溶成分

(C) 原配比的混合溶剂

(D) 三种都不行

215. 用分液漏斗萃取振摇时,漏斗的活塞部分应取何种位置?

(A) 向上倾斜

(B) 向下倾斜

(C) 保持水平位置

(D) 保持垂直位置

216. 某有机化合物在水中的溶解度较小,而在环己烷、氯仿、乙酸乙酯和丙酮中均有较大的溶解度,应选用下列哪组混合溶剂重结晶?

(A) 环己烷+水;

(B) 氯仿+水

(C) 乙酸乙酯+水

(D) 丙酮+水

217. 干燥醛类化合物应选用哪种干燥剂最好?

(A) CaO

(B) MgSO_4

- (C) CaCl_2 (D) Na
218. 金属钠只可用于干燥含痕量水的下列哪一类物质?
(A) 醇 (B) 胺 (C) 醚 (D) 酸
219. 哪一种化合物不能用于干燥甲醇?
(A) 无水氯化钙 (B) 氧化钙
(C) 甲醇镁 (D) 无水硫酸钙
220. 用湿法自制硅胶薄层色谱板时,应选下列哪一种颗粒大小的硅胶?
(A) 350~400 目 (B) 250~300 目
(C) 150~200 目 (D) 50~100 目
221. 在实验室操作浓酸时,若不慎溅入眼内,应立即_____。
222. 有机溶剂或化学药品起火时,应当用_____灭火,不可用_____灭火。电器起火时,应先_____。
223. 进行减压蒸馏时,加热和抽气的顺序应该是先_____后_____,而且必须用_____加热方式。
224. 水蒸汽蒸馏条件之一是否有机物必须水溶性大?
225. 中断水蒸汽蒸馏时,应先停止加热,后停止通冷凝水,对吗?
226. 地球上有机物的出现,可能在距今多少年前?
(A) 100 亿年前 (B) 50 亿年前
(C) 30 亿年前 (D) 1000 万年前
227. 在人类已知的化合物中,哪一类化合物品种最多?
(A) 过渡元素化合物
(B) 第Ⅰ族元素化合物
(C) 第Ⅱ族元素化合物
(D) 第Ⅳ族元素化合物
228. 氰酸铵转化为尿素的成功有什么意义?
(A) 开辟了尿素化肥生产的新时代
(B) 是本世纪初最重要化学成就之一
(C) 是人类第一次跨过了无机界与有机界的鸿沟

(D) 上述说法都不对

229. 首先提出碳四价概念的是谁?

(A) 凯库勒(F. A. Kekule)

(B) 范特霍夫(vant hof) 和勒贝尔(J. A. Lebel)

(C) 费歇尔(E. Fischer)

(D) 布特勒洛夫(Butleroff, A. M)

230. J. J. Berzelius 首先:

(A) 引用了有机化学这个名词

(B) 认识到有机化学是碳的化学

(C) 合成了乙酸

(D) 从鸦片中分出了吗啡碱

231. 1900 年 Gomberg 首先合成和鉴定了哪一种有机自由基?

(A) $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot$ (B) $\text{CH}_3 \cdot$

(C) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot$ (D) $\text{Cl}_3\text{C} \cdot$

232. 黄鸣龙是我国著名的化学家,他最有名的贡献是

(A) 完成了青霉素的全合成

(B) 在有机半导体材料方面做出了大量工作

(C) 改进了用肼对羰基化合物的还原反应

(D) 在元素有机方面做出了重大贡献

233. 能发生银镜反应的是哪一种物质

(A) 醇 (B) 酮 (C) 酸 (D) 醛

234. Williamson 合成法是合成下列哪一种化合物的重要方法?

(A) 酮 (B) 卤代烃

(C) 混合醚 (D) 简单醚

235. Grignard 试剂是哪一类化合物?

(A) 有机钠化合物

(B) 有机锂化合物

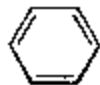
(C) 有机铝化合物

(D) 有机镁化合物

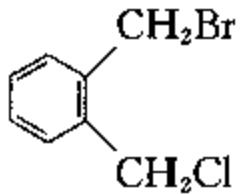
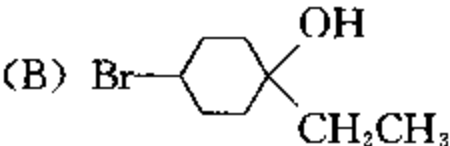
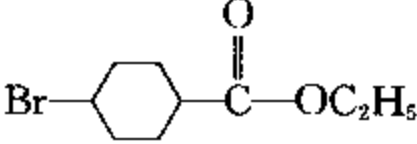
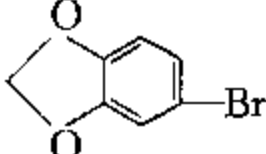
236. 用 CH_3MgBr 与下列哪一种原料能够最简便地合成叔丁醇?

- (A) CH_3COCH_3 (B) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 (C) CH_3CHO (D) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

237. 下列化合物哪个能与 CH_3MgBr 作用?

- (A) CH_3-CH_3 (B) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
 (C) $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (D) 

238. 下列化合物中, 哪一种能形成稳定的 Grignard 试剂?

- (A)  (B) 
 (C) 
 (D) 

239. 重氮盐与苯酚偶联时, 溶液的 pH 值范围是多少?

- (A) 6~7 (B) 4~5
 (C) 1~2 (D) 8~10

240. 下列化合物中, 哪一种能用以制备重氮盐?

- (A) 苯肼 (B) α -萘胺
 (C) 二甲胺 (D) N-甲基苯胺

241. Skraup 合成是制备下列哪种化合物的取代物的有用方法?

- (A) 喹啉 (B) 吡啶
 (C) 噻吩 (D) 菲

242. 煤油馏分的主要组成如何?

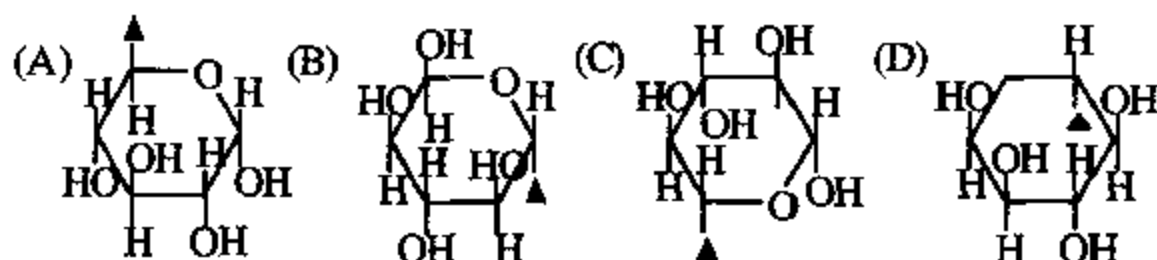
- (A) C_1-C_4 (B) C_6-C_{12}
 (C) $\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$ (D) $\text{C}_{15}-\text{C}_{18}$

243. 石油醚是实验室中常用的有机试剂,它的成分是什么?
- (A) 一定沸程的烷烃混合物;
 (B) 一定沸程的芳烃混合物
 (C) 醚类的混合物
 (D) 烷烃和醚的混合物
244. “辛烷值”高低是评定汽油质量的一项指标,该“辛烷”是指下列哪一种异构体。
- (A) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (B)
$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & \\ & & | & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$
- (C) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (D) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
245. 液化气的主要成分是什么?
- (A) 甲烷
 (B) 甲烷和乙烷
 (C) 丙烷和丁烷
 (D) 戊烷和己烷
246. 石油化工的重要产品异丙基苯的主要用途是什么?
- (A) 合成甲基苯乙烯聚合物单体
 (B) 制备苯甲酸
 (C) 合成苯酚和丙酮
 (D) 做油漆溶剂
247. 来自动植物的天然脂肪含有哪些主要成分?
- (A) 硬脂酸甘油酯
 (B) 各种脂肪酸的混合甘油酯
 (C) 各种不饱和脂肪酸的甘油酯
 (D) 脂肪酸的胆固醇酯
248. 下列天然产物,哪一种可用做染料?
- (A) 黄连素
 (B) 胆红素

- (C) 叶绿素 (D) 茜素
249. 味精的主要成分是什么?
 (A) 酪氨酸钠 (B) 脯氨酸钠
 (C) 谷氨酸钠 (D) 天冬氨酸钠
250. α -蒎烯属于哪一类萜化合物:
 (A) 单萜 (B) 倍半萜
 (C) 二萜 (D) 三萜
251. 苦味酸分子中含有下列哪一种基团?
 (A) 羧基 (B) 羟基
 (C) 磺酸基 (D) 巯基
252. 下列各化合物中,哪一个属于阳离子表面活性剂?
 (A) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
 (B) RCOONa
 (C) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
 (D) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}^-$
253. 某氨基酸溶液在电场作用下不发生迁移,这时溶液的 pH 值叫做什么点?
 (A) 等当点 (B) 中和点
 (C) 低火熔点 (D) 等电点
254. 在叶绿素和血红朊中存在的卟啉系统的基本单元是什么?
 (A) 噻唑 (B) 呋喃
 (C) 噻吩 (D) 吡咯
255. 合霉素是哪一类异构体?
 (A) 左旋体 (B) 外消旋体
 (C) 内消旋体 (D) 顺反异构体
256. 维生素 A 属于下列哪一类化合物?

- (A) 萜类化合物 (B) 甾类化合物
(C) 杂环化合物 (D) 碳水化合物
257. 涤纶是属于下列哪一类聚合物?
(A) 聚酯 (B) 聚醚
(C) 聚酰胺 (D) 聚烯烃
258. 制备符合国家卫生标准的市售塑料食品袋是哪一类高聚物?
(A) 聚氯乙烯 (B) 聚苯乙烯
(C) 聚苯甲酸乙二醇酯 (D) 聚乙烯
259. 天然橡胶的主要成分是:
(A) 聚顺式异戊二烯 (B) 聚反式异戊二烯
(C) 聚-1,2-丁二烯 (D) 聚-1,4-丁二烯
260. 下列哪一种化合物生成的聚合物叫“尼龙”?
(A) 对苯二甲酸二甲酯与乙二醇
(B) 己二酸和己二胺
(C) 苯酚和甲醛
(D) 邻苯二甲酸二甲酯与乙二胺
261. 工业上氯乙烯聚合,采用哪一种引发剂?
(A) 酸 (B) 碱
(C) 偶氮二异丁腈 (D) 烷基金属化合物
262. 电木属于下列哪一类结构?
(A) 体型 (B) 线型
(C) 支链型 (D) 梯型
263. 热固性树脂有何特征?
(A) 加热能熔化
(B) 加热不能熔化
(C) 加热能溶于溶剂
(D) 不加热也能溶于溶剂
264. 过氧化苯甲酰引发苯乙烯聚合属于哪一类反应?
(A) 自由基反应 (B) 亲核加成反应

- (C) 亲核取代反应 (D) 亲电加成反应
265. 两个大分子自由基之间发生氢原子转移,此过程名称为何?
 (A) 偶联 (B) 链转移
 (C) 链引发 (D) 歧化
266. 在正离子聚合反应中应使用哪一种催化剂?
 (A) Lewis 酸 (B) Lewis 碱
 (C) 过氧化物 (D) 钠
267. D-(+)-葡萄糖和 D-(-)-果糖互为何种异构体?
 (A) 对映体 (B) 非对映体
 (C) 差向异构体 (D) 构造异构体
268. α -D-(+)-吡喃葡萄糖的 Haworth 式是哪一个?



式中▲代表 CH_2OH 。

269. 麦芽糖、蔗糖、乳糖的甜味不同,是由于下列哪一种原因?
 (A) 结构相同而来源不同
 (B) 结构相同而纯度不同
 (C) 组成它们的单糖相同而结合方式不同
 (D) 组成它们的单糖不同
270. 下列化合物哪个是非还原糖?
 (A) 蔗糖 (B) 乳糖 (C) 葡萄糖 (D) 麦芽糖
271. 下列哪种糖不发生变旋光作用?
 (A) 蔗糖 (B) 纤维二糖 (C) 乳糖 (D) 果糖
272. 在等电点时,氨基酸在水中的溶解度与偶极离子浓度的状态如何?
 (A) 溶解度最大,偶极离子浓度最小

- (B) 溶解度最小,偶极离子浓度最小
 (C) 溶解度最大,偶极离子浓度最大
 (D) 溶解度最小,偶极离子浓度最大

273. 下列哪一种为单糖?

- (A) 蔗糖 (B) 半乳糖
 (C) 麦芽糖 (D) 乳糖

274. $\text{CH}_3\text{CHCOOH(I)}$ 、 $\text{HOOCCH}_2\text{CHCOOH(I)}$ 、
 NH_2 NH_2

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHCOOH(II)}$ 、
 NH_2

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH(IV)}$
 NH_2 O

四种氨基酸的等电点值从大到小排列顺序如何?

- (A) $\text{II} > \text{I} > \text{IV} > \text{III}$ (B) $\text{I} > \text{II} > \text{III} > \text{IV}$
 (C) $\text{IV} > \text{I} > \text{II} > \text{III}$ (D) $\text{I} > \text{III} > \text{IV} > \text{II}$

275. 人类必须的氨基酸共有几种?

- (A) 4 种 (B) 6 种
 (C) 8 种 (D) 10 种

276. 非必需氨基酸具有下述哪一种含义?

- (A) 在组成蛋白质结构中可有可无
 (B) 在蛋白质体现功能时是不必要的
 (C) 在营养中是无用的
 (D) 在营养中是不必依赖外源的

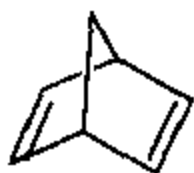
277. 在脱氧核糖核酸(DNA)的常见碱基组分中含有下列哪种物质?

- (A) 尿嘧啶 (B) 黄嘌呤
 (C) 胸腺嘧啶 (D) 次黄嘌呤

278. 组成 mRNA 中遗传密码的碱基有多少个?

- (A) 2 个 (B) 3 个 (C) 4 个 (D) 5 个
279. 3',5'-环状单磷酸腺苷(3',5'-CycloAMP)是哪一类物质?
 (A) 有重要生物活性的单核苷酸衍生物
 (B) 基因的组分之一
 (C) 神经传导的介质
 (D) 卵磷脂的主要成分
280. 氨基酸被称为是一种两性离子,是因为它同时含有__。
281. 两种人类营养中必需氨基酸是____和____。
282. 1984 年诺贝尔化学奖获得者 B. Merrifield 是由于在__的杰出贡献。
283. 羰基反应性的反转,近年来引起了极大的重视,并逐渐成为一个独立的合成方法,它是指:羰基不仅能与____试剂反应,还能与____试剂反应。

284. 利用化合物



来贮存太阳能是由于该化合

物在光照下发生____反应,生成_____。

285. β -环糊精是由微生物酶(CGT)作用于淀粉生成,其结构单元是____分子,其内腔是具有疏____特征,能与溴苯形成____,从而提高溴苯反应选择性。

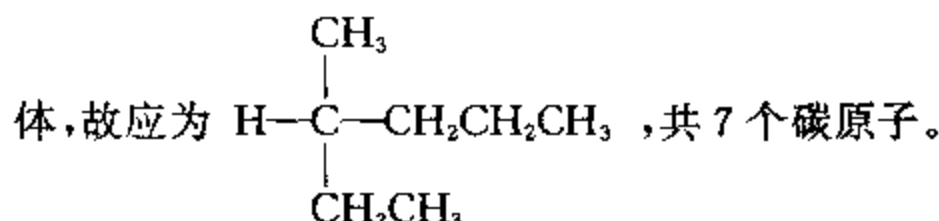
参考答案

1. (C) 2. (C) 3. (B) 4. (B) 5. (C) 6. (B) 7. (B)
 8. (I)Z; (II)R; (III)S 9. (-)
 10. (D)其中 CH_2CHCH_3 有一对对映体。
 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$
 11. (C) $\text{C}=\text{N}$ 双键上所连二个基团不同,N 上一个为 OH,一个

为未共享电子对。

12. (A) (A) RR; (B)、(C)、(D)均为 RS; (A)与(B)(C)(D)构型不同。

13. (B) C 上连 4 个基团不同,为手性碳原子,才能有对映异构



14. (A) 不对称碳原子即手性碳原子。

15. (C)和 π - π 共轭及氢键二个因素使烯醇式稳定。

16. (A)通常羰基平面为对称面,故此分子无手性。

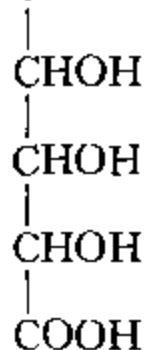
17. (D) C_1 所连四个基团不同,为手性碳原子。

18. (B)

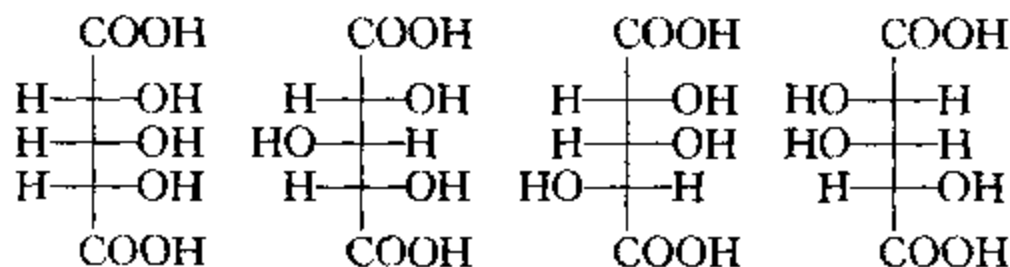
19. 同一化合物 20. (B)

21. (C) 手性磷化合物

22. (C) COOH 分子中有三个手性碳原子,其中 C_3 称为伪不对



称碳原子,当其上所连二个基团构型相同时, C_3 无手性,但分子有手性;构型相反时, C_3 有手性,但分子有对称面,为内消旋化合物,故只有四种立体异构体。




内消旋体(meso)

一对对映体

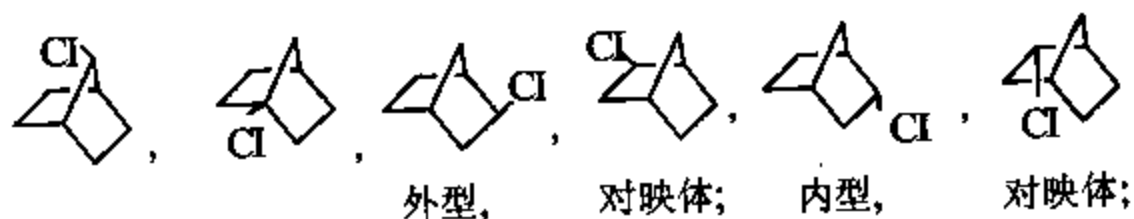
23. (B)

24. (C)(A)有对称面,通过 C、HO、H 平面;(B)有对称面,通过 Cab 平面;(D)有对称中心,在中间苯环中心。

25. (D)

26. (D) 三个 Cl 都在 e 键,  最稳定。(A), (B), (C) 都只能有二个 Cl 在 e 键, 一个在 a 键。

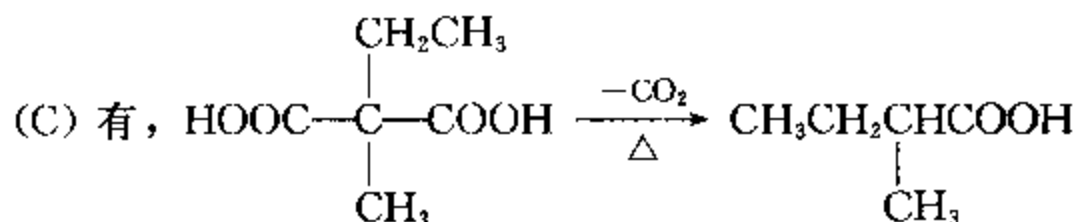
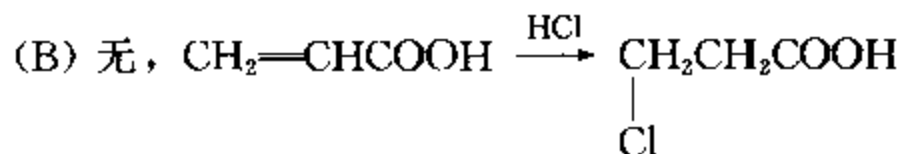
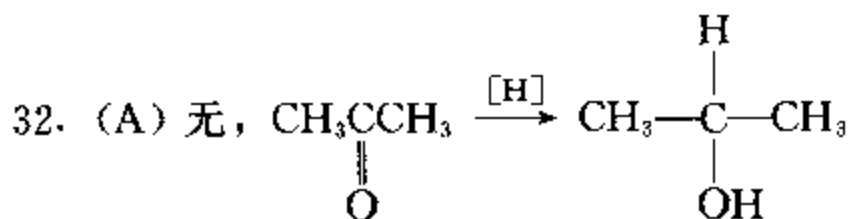
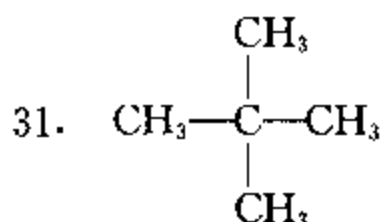
27. (A) 共 6 种, 即



28. (B)C 原子上所连基团越大, 旋转能垒越大。

29. (C)

30. (B)



33. 交叉、对位交叉、椅。

34. (—) 35. (+) 36. (—)

37. 因 π 键比 σ 键活泼, 故双键键能小于单键键能的 2 倍。

38. (B) 39. (B) 40. (D) 41. (B) 42. (A)

43. (B) 丙二烯中二个 π 键互相正交, 不发生共轭, 不能构成离域大 π 键。

44. (D) 45. (C)

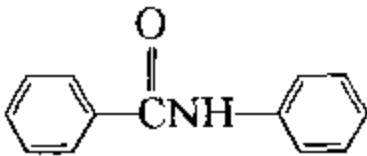
46. (D) 吡啶 N 上质子化不影响 N 上一个电子参与苯环大 π 体系共轭, 分子仍有芳香性。

47. (B) 因 COOH 是吸电子基使 COO^- 稳定, 苯环分散负电荷, 乙基是给电子基使 COO^- 更不稳定。

48. (C) 因分子中没有酸性 H。

49. (A) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COC}_2\text{H}_5$ 由于二个吸电子基的作用得到稳定, 故 pK_a 最小。

50. (C)

51. (B) 苯甲酰苯胺  由于 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ 及苯环作用, N 上 H 有酸性, 故可溶于强碱中。

52. (A) 因 CH_3 是给电子基使 N 上电子云密度增大, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ 是吸电子基, (D) 中 N 上未共享电子对是芳香 6π 体系的一部分。

53. (A)

54. (D) 分子间形成氢键

55. (A)

56. (D)

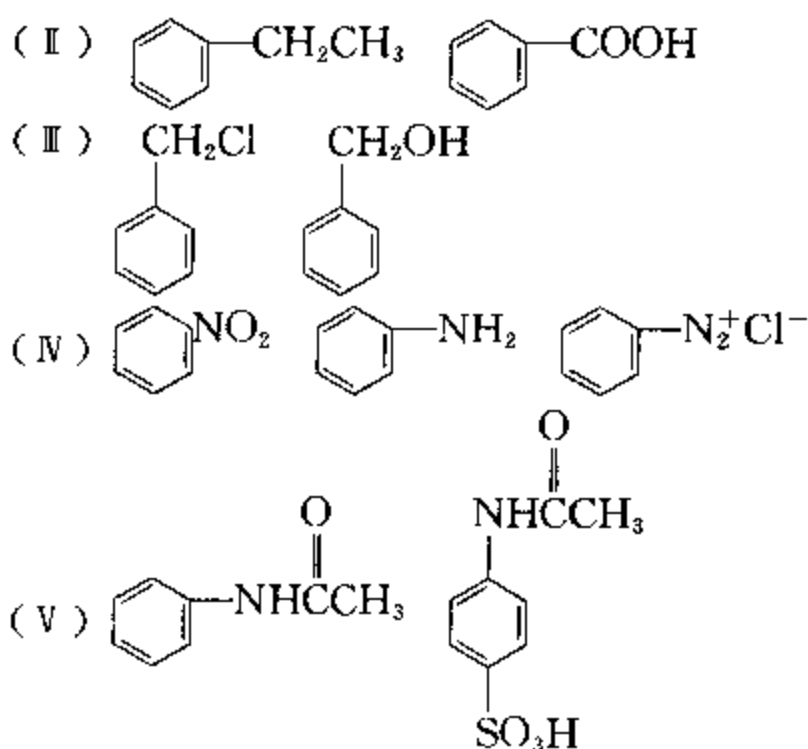
57. (D)

58. (C) 因 (A), (B) 均能与水形成氢键, (D) 季铵盐易溶于水。

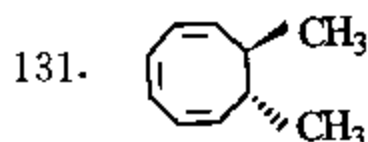
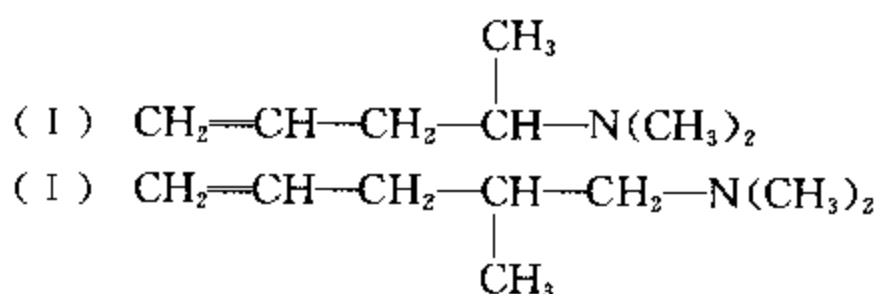
59. (A)

60. (B)
61. (B)因甲醇极性最大
62. 乙烷 > 环丙烷 > 乙烯 > 乙炔。
63. Ⅲ > I > Ⅱ, 因 Ⅲ 是强吸电子基, Ⅱ 是强给电子基, I 是弱给电子基
64. Ⅳ > Ⅲ > Ⅱ > I。
65. 大、高、高、大。
66. (A)
67. 1. 碳正离子; 2. 碳负离子; 3. 自由基; 4. 卡宾; 5. 苯炔;
68. (B)
69. (B)
70. (D)有四个苯环共轭分散自由基。
71. (D) 72. (A) 73. (B) 74. (C)
75. (B)顺式反马氏加成。
76. (C)加成在取代基最多与最少的二个碳原子上进行。
77. (C)
78. (B) 79. (C) 80. NaBH_4
81. (B) 82. (B) 83. (A) 84. (B) 85. (D)
86. (B) 87. (D) 88. (B) 89. (C)
90. (D)在 CN^- 催化下二分子苯甲醛缩合生成二苯羟乙酮(安息香), 叫安息香缩合反应。
- $$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{CN}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOC}_6\text{H}_5$$
- 脂肪醛用噻唑季铵盐作催化剂也起类似反应。
91. (C)空间阻碍最小
92. (C)二个甲基定位效应一致。
93. (D) 94. (A) 95. (C) 96. (D)
97. (D) 98. (A) 99. (B)
100. (A) 101. (D) 102. (B)

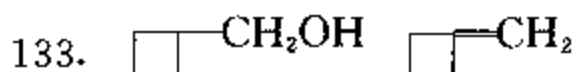
103. (C)因为催化剂 AlCl_3 能与 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$ 形成络合物而消耗,故使用量必须大于消耗量。
104. (A)
105. (D)
106. (B)特征(I)不符合,反应速度不仅依赖于亲核试剂的浓度,还依赖于反应物浓度。
107. (D)
108. (A) I 最易离去。
109. (B)因 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array}$ 碳上 σ^+ 较强,进行亲核加成-消去反应,苄基氯 > 仲氯代烷 > 苯基氯。
110. (B)为 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。
111. (C)碳正离子最稳定易于生成。
112. (A)由于空间障碍,不可能从背面进攻,只能是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应,(I)的碳正离子较(II)多一个 CH_2 ,张力较小些,较易形成。
113. (D)
114. (C)
115. (C)
116. (D)烯丙基重排。
117. (C)Hoffmann 重排反应。
118. (A) 119. (C) 120. (C) 121. (C)
122. (C) 123. (D) 124. (A) 125. (C)
126. (D)
127. 亲电,自由基
128. 1,4 加成、1,2 加成。
129. (I) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 $\begin{array}{cc} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{Cl} & & \text{OH} \end{array}$



130. 为 E1cb 反应, 主要得霍烯,



132. (3,3)



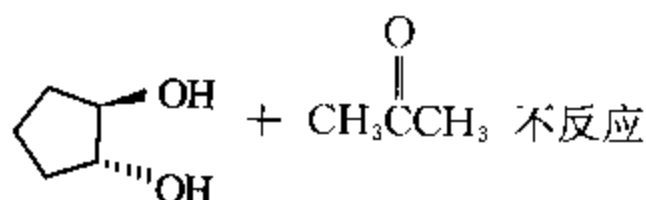
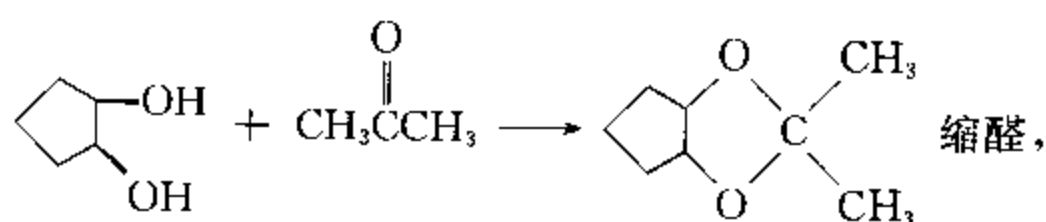
134. (C) 135. (B) 136. (A) 137. (A)

138. (B) 139. (B) 140. (D) 141. (C)

142. (A) 143. (C) 144. (D) 145. (A)

146. (A) 147. (A) 148. (D)

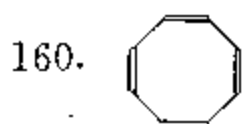
149. (A)



150. (D) 151. (D) 152. (B) 153. (C)

154. (A) 155. (B) 156. (A) 157. (B)

158. (D) 159. (A)



161. (B) 162. (A) 163. (D) 164. (B)

165. (D) 166. (B) 167. (C) 168. (D)

169. (C) 170. (D) 171. (A) 172. (D)

173. (B) 174. (C) 175. (A)

176. S, Br, Cl

177. 3, 3 : 2 : 1

178. 增大 179. (—) 180. (—) 181. (—)

182. (C) 183. (D) 184. (B) 185. (C)

186. (D) 187. (C) 188. (D) 189. (A)

190. (A) 191. (D) 192. (A) 193. (D)

194. (D) 195. (D) 196. (C) 197. (A)

198. (C) 199. (D) 200. (A) 201. (D)

202. (C) 203. 1cm, 扩散, 差。

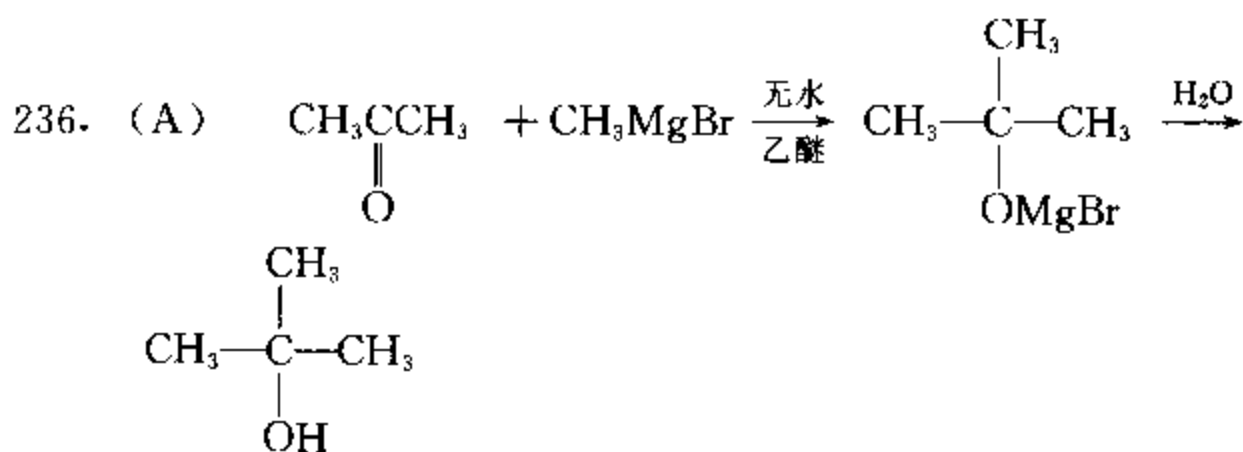
204. (C) 205. (B)

206. (D) 因邻羟基苯甲酸能形成分子内氢键

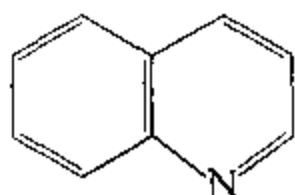
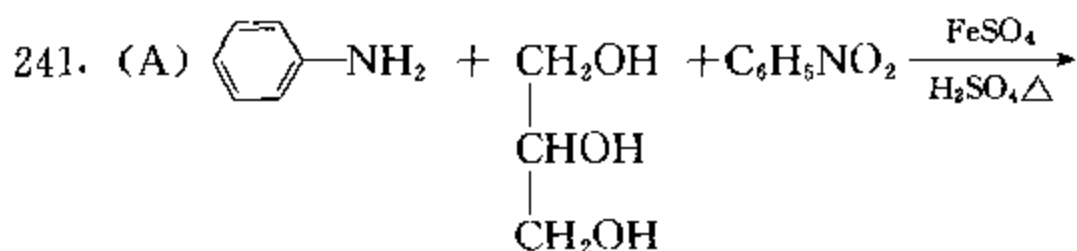
207. (C) 208. (B) 209. (A) 210. (A)

211. (C) 212. (D) 213. (D)

214. (C) 215. (A)
 216. (D)混合溶剂,二者能互溶
 217. (B)
 218. (C)其它均起反应。
 219. (A)
 220. (C)
 221. 用大量水洗,再用 1%碳酸氢钠溶液洗,最后再用清水洗。
 222. 二氧化碳灭火器、水、切断电源。
 223. 先抽气,后加热、热浴。
 224. (—) 225. (—)
 226. (C) 227. (D) 228. (C) 229. (B)
 230. (B) 231. (C) 232. (C) 233. (D)
 234. (C) $\text{RONa} + \text{R}'\text{X} \longrightarrow \text{R}-\text{O}-\text{R}'$
 235. (D) 通式为 $\text{R}(\text{Ar})\text{MgX}$ 。



237. (C)炔氢为活泼氢,能与 Grignard 试剂反应。
 238. (D)其余化合物中均含有能与 Grignard 试剂反应的基团,如卤素、羟基、酯基等。
 239. (D)酚为弱酸性物质,与碱作用成盐,酚的氧负离子使邻对位电子云密度更大,有利于与亲电试剂重氮盐正离子反应,但碱性太大使重氮盐变成重氮酸盐,不是亲电试剂,不能发生偶联反应,故此反应必须在弱碱性条件下进行。
 240. (B)芳香伯胺与 HNO_2 作用生成重氮盐。



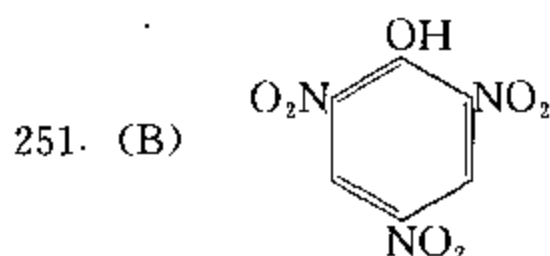
+C₆H₅NH₂+H₂O 苯胺上有不同取代基，

可得到取代喹啉。

242. (C) 243. (A) 244. (B) 245. (C)

246. (C) 247. (B) 248. (D) 249. (C)

250. (A)



252. (D)

253. (D)

254. (D) 255. (B) 256. (A) 257. (A) 258. (D)

259. (A) 260. (B) 261. (C) 262. (A) 263. (B)

264. (A) 265. (D) 266. (A)

267. (D) D-(+)-葡萄糖是己醛糖而 D-(-)果糖是己酮糖，互为构造异构体。

268. (A)

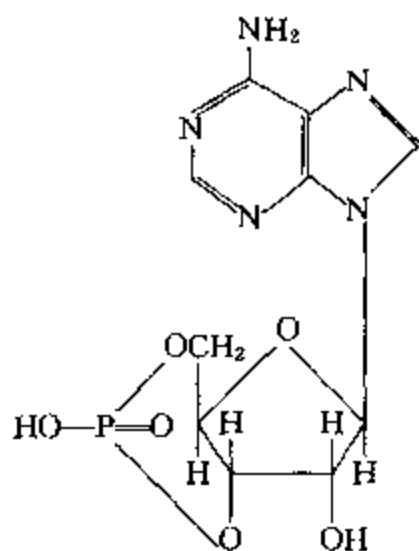
269. (D) 麦芽糖由二分子葡萄糖以 α-糖苷键连接而成；蔗糖由一分子葡萄糖与一分子果糖组成，既是葡萄糖苷又是果糖苷；乳糖则是由一分子 D-半乳糖和一分子葡萄糖组成的半乳糖苷。

270. (A) 271. (A) 272. (C) 273. (B)

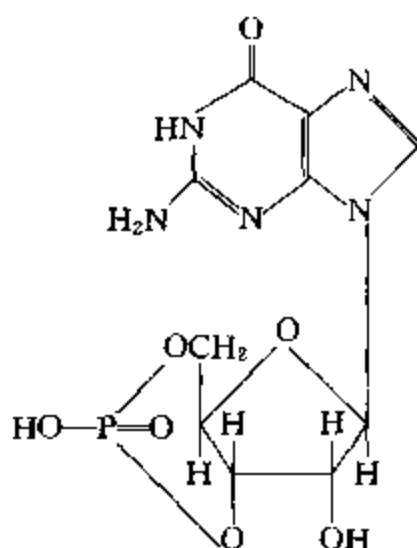
274. (A) Ⅱ 有两个氨基。等电点值最大；Ⅰ 有二个羟基，等电点值最小；Ⅰ 中甲基是给电子基，等电点值比Ⅳ大一点。

275. (C) 276. (D) 277. (C) 278. (C)

279. (A) cAMP 既非核酸的组成部分, 也非核酸的代谢产物, 而是一种有特殊生理活性的物质; 多种激素都是通过它发挥其生理作用, 影响酶的生成或活性, 以实现对物质代谢的调节, 被人们称为激素(第一信使)使用中的第二信使, 此外有人报道, cAMP 能抑制细胞的分裂和增殖, 与 cAMP 作用正好相反的有 cGMP(3', 5'-环化鸟苷酸), 二者的结构式如图。



3', 5'-环化腺苷酸(cAMP)



3', 5'-环化鸟苷酸(cGMP)

280. NH_3^+ 及 COO^- 。

281. 赖氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、苏氨酸、亮氨酸、异亮氨酸及缬氨酸(任选两种)。

282. 自动化固相合成多肽的方法。

283. 亲核, 亲电; 284. [2+2],



285. 葡萄糖, 水, 包合物

第五章 物理化学

综合化学中的物化部分与物理化学相比,在对基本概念、基础理论的掌握和初步应用方面,二者要求大体相似,但在综合化学中,由于其简捷的题目形式,问题往往比较单一,推理比较直截了当,计算也相当简单。其次综合化学中的物化部分还包括物理化学实验的内容,如简单的电子电工技术、真空技术、玻璃细工、温度和压力的测量与控制、各种有关的物理量的测量及实验数据处理等。

由上述可知,综合化学中的物化部分虽然内容不一定很深,但涉及的知识面很广,主要靠平时积累,在复习时,如能掌握好基本概念和基础理论,再进行相当数量的练习,就能收到好的效果。

由于物理化学部分的内容很多,本章篇幅有限,不可能对物理化学和物理化学实验作系统的复习,主要以典型的综合化学题为骨架,辅以简要的说明,章末附有练习题,以供读者选作。

5.1 化学热力学基础

1. 气体

气体及其规律在物理化学中的应用比之其它物态要广泛得多,尤其是理想气体及其规律的应用。由于理想气体的规律比较简单,本节侧重实际气体:其状态方程、焦耳-汤姆逊实验、气体的液化等。

【例1】用排水集气法收集某已知气体,要求此气体物质的量,需测定并查阅哪些数据?

解:因收集在常温常压下进行,可用理想气体状态方程,应知

道收集气体的压力、温度及体积,收集气体的压力应为大气压减去集气管内外液面的高度差,再减去该温度下水的饱和蒸气压,后者可由手册查得。如气体常数及气体的相对分子质量为已知,则应测定大气压力、水面高度差、体积、温度,并查阅此温度下饱和水蒸气压和水的密度。

【例 2】二氧化碳的临界温度为 304.16K,在装有足够数量二氧化碳的钢瓶中,二氧化碳是什么状态?

- (A) 液态及气态
- (B) 超临界状态
- (C) 临界状态
- (D) 都可能

解:因二氧化碳的临界温度为 31.0℃,国内大多数地区夏天的最高温度可超过此温度,三种情况都可能,应选(D)。

【例 3】二氧化碳钢瓶在工厂充气时,其压力如何变化?

- (A) 先上升,后不变
- (B) 一直上升
- (C) 一直不变
- (D) (A) 或(B)或(C)

解:参考二氧化碳的 p - V 等温线图,低于临界温度时,瓶中没有液体 CO_2 ,进行充气的现象如(A);如瓶中剩有少量液体 CO_2 ,充气时现象如(C);如温度等于或高于临界温度下充气,其现象如(B)。以上情况都有可能,应选(D)。

应当指出,以上关于二氧化碳的知识对临界温度在室温附近的气体均适用,如二氧化硫、氯气、液化石油气、氟里昂等,因此具有普遍的意义。下面再举二例为上述知识的延伸。

【例 4】工厂分别给氮气及 CO_2 钢瓶充气,充满与否的标致,主要用以下哪种方法测量?

- (A) N_2 以压力、 CO_2 以压力
- (B) N_2 以重量、 CO_2 以压力
- (C) N_2 以压力、 CO_2 以重量
- (D) N_2 以重量、 CO_2 以重量
- (E) 都可以

解:氮气的临界温度远低于室温,充气过程中压力一直上升,

到钢瓶允许的耐压(小于 15MPa 即 150atm)为止,因此必需监视压力。 CO_2 的情况不同,如在临界压力之下,压力在相当范围内不变,只当液体充满钢瓶后压力才会上升,由于液体的压缩系数极小,压力上升极陡从而导致险情或事故,因此用重量来确定是否应停止充气较好,故应选(C)。

【例 5】从装有足够数量的二氧化碳钢瓶制取干冰时,钢瓶应该如何放置?

- (A) 瓶正放,出口朝上 (B) 瓶倒放,出口朝下
(C) 与钢瓶温度有关 (D) 随便怎么放都行

解:液态 CO_2 的蒸发热很大,放出钢瓶外后迅速蒸发,短时间大量吸热使部分液体 CO_2 降温形成干冰。低于临界温度时应选(B),在临界温度以上选(D),所以要看钢瓶的温度,故选(C)。

【例 6】常温下某气体从高压气瓶中经针形阀放出,刚放出气体的温度比瓶内气体的温度如何?

- (A) 高 (B) 不变 (C) 低 (D) 不一定

解:这一过程可近似看作焦耳-汤姆逊实验即节流过程,常温下一般气体的焦耳-汤姆逊系数为正值,应选(C)。而氢和氦在常温下此系数为负值,即此二气由高压向低压进行节流过程时温度反而升高,选(A)。题中未指明是何种气体。故应选(D)。

【例 7】用扩散法将下述三组气体分别两两分开:(1)氩和氮、(2)氮和乙烷、(3)氮和氩,它们分离的容易程度怎样?

- (A) (1)>(3)>(2) (B) (2)>(1)>(3)
(C) (2)>(3)>(1) (D) (3)>(1)>(2)

解:扩散速率与相对分子质量(或密度)的平方根成反比,分子量相差愈大愈容易分离,应选(A)。

2. 热力学第一定律和第二定律

本节的绝大部分题目都涉及体系的状态函数的变化,因此对于怎样选好体系及体系是什么,如理想气体、实际气体、固-汽、固

一液等应充分了解;对体系的变化即各种过程,如可逆或不可逆、简单状态变化、相变、化学反应、节流过程、循环过程及等温、等压、绝热、等容等等各过程的定义及特点应加以熟悉;对状态函数的定义、计算等及用以判别各过程能否进行的条件应当掌握。总之,基本概念的掌握是十分重要的。

【例 1】非理想气体经不可逆循环后,体系和环境的熵变是什么?

- (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0$, $\Delta S_{\text{环}} = 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} = 0$, $\Delta S_{\text{环}} > 0$
 (C) $\Delta S_{\text{体}} = 0$, $\Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} > 0$, $\Delta S_{\text{环}} > 0$

解:循环过程的特点是起始和终止态相同,无论什么体系经任意次循环其状态不变,因而体系的态函数不变,即 $\Delta S_{\text{体}} = 0$,体系进行循环,环境并非如此,如将体系和环境看作一隔离体系,按熵增加原理有 $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0$,体系进行不可逆循环,隔离体系进行不可逆过程,按上式得 $\Delta S_{\text{体}} = 0$, $\Delta S_{\text{环}} > 0$,故本题应选 (B)。

【例 2】非理想气体的体系经节流膨胀后,态函数的变化何者为零?

- (A) $\Delta U = 0$ (B) $\Delta S = 0$
 (C) $\Delta G = 0$ (D) $\Delta H = 0$

解:节流膨胀是一不可逆绝热过程,之所以不可逆是因为气体从压力为 p_1 突变到 p_2 ,虽不可逆,但第一定律仍适用,因绝热 $Q = 0$,而功 $W = p_2 V_2 - p_1 V_1$,得

$$\Delta U = Q - W = 0 - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

移项得 $U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$

注意 焓的定义为 $H = U + pV$,并未要求 pV 一定等于 RT ,即对任何气体及物质都适用,所以有 $\Delta H = 0$;因气体不理想,故 $p_1 V_2 \neq p_1 V_1$,所以 $\Delta U \neq 0$;因为是绝热不可逆过程,所以 $\Delta S > 0$,而 ΔG 则小于 0。故选 (D)。

【例 3】100℃ 的 1mol 水与 100℃ 大热源接触,使水向真空容

器中蒸发变成压力为 101.325kPa 的水蒸气,设此过程的功为 W ,吸的热为 Q ,终态时的压力与体积为 p 与 V ,用这些参数分别表示 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 。下列答案中哪一组完全正确?

$$(A) \quad \Delta U=Q, \Delta H=Q+pV, \Delta S=\frac{Q+pV}{373},$$

$$\Delta F=-pV, \Delta G=0$$

$$(B) \quad \Delta H=Q, \Delta U=Q-pV, \Delta S=\frac{Q}{373},$$

$$\Delta F=-pV, \Delta G=0$$

$$(C) \quad \Delta U=Q-pdV, \Delta H=Q, \Delta S=\frac{Q}{100},$$

$$\Delta F=0, \Delta G=-pdV$$

$$(D) \quad \Delta U=Q, \Delta H=Q-pV, \Delta S=\frac{Q-pV}{100},$$

$$\Delta F=0, \Delta G=pV$$

解:可把水与真空室看成体系,过程开始前有一隔板将二者隔开,抽去隔板过程开始,到水全部变为汽为止,由此可知此为恒温恒容不可逆过程。因未对外界做功,所以 $W=0$,忽略水的体积,有 $\Delta(pV)=pV$ 。按各态函数的定义有:

$$\Delta U=Q, \quad \Delta H=Q+pV,$$

$$\Delta S=\frac{Q+pV}{373}, \quad \Delta G=0,$$

$$\Delta F=-pV$$

因此正确的答案为(A)组。

【例 4】1mol 液体在其沸点蒸发为气体,下列哪些量增加了?

(A) 蒸气压,熵 (B) 熵,自由能

(C) 蒸气压,内能 (D) 熵,内能

解:在等温等外压下液体的蒸气压是定值,不因液体的蒸发而变化,其它态函数的变化可参考上例,故应选(D)。

【例 5】在 25℃下,NaCl 在水中的溶解度为 6mol/L。如将 1molNaCl 溶解在 1L 水中,此溶解过程中体系的吉氏自由能和熵

怎样变化?

- (A) $\Delta G > 0, \Delta S < 0$ (B) $\Delta G < 0, \Delta S > 0$
(C) $\Delta G > 0, \Delta S > 0$ (D) $\Delta G < 0, \Delta S < 0$

解:从溶解度可知 1mol NaCl 可全部溶解于 1L 水中,此过程为自发且在等温等压下进行, $\Delta G < 0$ 。NaCl 溶解于水吸热并可看作蒸发至约 1L,所以 $\Delta S > 0$,故应选(B)。

【例 6】在 25℃ 及 101.325kPa 下发生下列反应:

- (1) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(2) $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$

其熵变分别为 $\Delta S(1)$ 和 $\Delta S(2)$,则下列情况何者正确?

- (A) $\Delta S(1) > 0, \Delta S(2) > 0$ (B) $\Delta S(1) < 0, \Delta S(2) < 0$
(C) $\Delta S(1) < 0, \Delta S(2) > 0$ (D) $\Delta S(1) > 0, \Delta S(2) < 0$

解:就同一物质而言,其气态之熵既大于液态之熵又大于固态之熵;对不同物质而言,一般气态物质的熵较固态及液态物质之熵为大,按此规律估计上述二反应之熵变均小于 0,应选(B)。

【例 7】1 克 -10°C 的水凝固成 -10°C 的冰,其 $\Delta S(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$ 为多少?

- (A) $-334/273 + (2.05 - 4.18)\ln(263/273)$
(B) $334/273 + (2.05 - 4.18)\ln(263/273)$
(C) $334/263$ (D) $-334/263$

解:这是一个不可逆相变过程,终态为水,始态为冰,后者熵小,前者熵大,故 $\Delta S < 0$ 。要求 ΔS 需设计一可逆过程,至少要二步,即先变气后再变成冰;也可三步,即 -10°C 水变成 0°C 的水, 0°C 水变成 0°C 的冰,再冷到 -10°C 。根据这些线索选(A)。

【例 8】热力学第一定律的建立主要是基于什么事实?

- (A) 第一类永动机没有造成
(B) 巴黎科学院 1775 年开始不接受永动机发明的审查
(C) 焦耳等人所作的实验(1840 年)
(D) (A) + (B) + (C)

解:本题涉及对焦耳等人所作的实验,特别是热功当量测定的评价。这不仅是确定热是一种能量而不是“热质”,而且测得热这种能量和其它能量转换时是按照严格的比例的。显然如果能量转换时不按比例,那末就很难设想能量会守恒。认识到永动机造不成之后 60 多年并未导致热力学第一定律的确立,而焦耳等人的实验完成后不久,第一定律就诞生了。应选(C)。

【例 9】若气体的状态方程为 $pV = RT + bp (b > 0)$, 此气体经绝热向真空膨胀后, 温度怎样变化?

- (A) 上升 (B) 下降 (C) 不变

解:将状态方程中的 bp 项移至左边并括出 p , 可以看出此状态方程仅校正了分子的体积, 分子间的引力可以忽略; 换言之, 从分子引力方面看, 可作为理想气体处理。因此, 符合此种形式状态方程的气体绝热向真空膨胀后, 气体的温度不变。应选(C)。

【例 10】若气体的状态方程为 $pV = RT + bp (b > 0)$, 该气体经恒温恒压膨胀后, 其内能如何变化?

- (A) 不变 (B) 增加
(C) 减少 (D) 其它

解:由状态方程可知, 如既恒温又恒压, 则 V 不可能变化, 因而不可能膨胀, 故选(D)。

顺便指出, 纯物质不论是气体、液体或固体其状态方程可用下式表示:

$$f(p, V, T, n) = 0$$

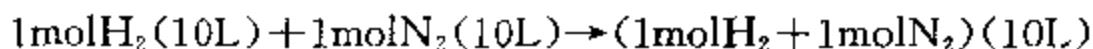
因此在物质的量 n 确定之后, 只有二个参数可变。

【例 11】某人体重 50kg, 当他进入潜水高压舱后, 在 25℃ 下加压到 1 兆帕, 问他由于受压而引起的自由能变化大约是多少?

- (A) 45 升·兆帕 (B) 50 升·兆帕
(C) -50 升·兆帕 (D) -45 升·兆帕

解:人体密度约为 1kg/L, 体内空间与外界相通, 作为估计, 设人体为液体和固体为凝集态, 于是可用 $\Delta G \approx V \Delta p$, 估算得(A)。

【例 12】设氢气和氮气均为理想气体,在下列等温混合过程中,其熵变 ΔS 为多少?



- (A) >0 (B) <0 (C) $=0$ (D) 无法计算

解:可设计可逆过程,先将 H_2 及 N_2 分别等温可逆压缩到 5L,然后二者混合为 10L,可知 $\Delta S=0$ 。选(C)。

3. 溶液、相平衡与化学平衡

【例 1】298K, 101.325kPa 时,有二瓶萘的苯溶液,第一瓶中萘的质量分数为 5%,第二瓶中为 2%,以 $\mu_{\text{N},1}$ 及 $\mu_{\text{B},1}$ 表示第一瓶中萘及苯的化学势, $\mu_{\text{N},2}$ 及 $\mu_{\text{B},2}$ 表示第二瓶中萘及苯的化学势,下列对比哪一个正确?

- (A) $\mu_{\text{N},1} > \mu_{\text{N},2}, \mu_{\text{B},1} > \mu_{\text{B},2}$
(B) $\mu_{\text{N},1} > \mu_{\text{N},2}, \mu_{\text{B},1} < \mu_{\text{B},2}$
(C) $\mu_{\text{N},1} < \mu_{\text{N},2}, \mu_{\text{B},1} < \mu_{\text{B},2}$
(D) $\mu_{\text{N},1} < \mu_{\text{N},2}, \mu_{\text{B},1} > \mu_{\text{B},2}$

解:化学势决定物质的流动方向,反之,从物质流动的方向可推测化学势的大小。以本例中的萘来加以说明。第一瓶中萘的浓度高,从而与此溶液成平衡的气相中含萘较多,当把二瓶敞口放在一密闭容器内,第一瓶气相中的含萘量超过第二瓶气相中的含萘量,于是萘溶入第二瓶的液相内,也就是萘从第一瓶液相自动移入第二瓶液相内,即 $\mu_{\text{N},1} > \mu_{\text{N},2}$;同理可知 $\mu_{\text{B},1} < \mu_{\text{B},2}$ 。选(B)。

【例 2】当溶质溶于溶剂形成溶液后,溶液的蒸气压怎样变化?

- (A) 升高 (B) 不变
(C) 降低 (D) 升高降低不一定

解:如溶质蒸气压极低,则溶液蒸气压降低,因溶液蒸气压包括溶剂蒸气压与溶质蒸气压,当溶质蒸气压较高时,溶液的蒸气压反而升高。题中未注明溶质的情况,故应选(D)。

【例 3】质量分数为 0.58% 的 NaCl 水溶液的沸点接近于哪个

溶液的沸点?

- (A) $m_B = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液
- (B) 0.58% 的葡萄糖水溶液
- (C) $m_B = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖水溶液
- (D) 0.58% 的蔗糖水溶液

解: NaCl 的相对分子质量为 58.5, 故 0.58% 的溶液约为 100g 水中含 0.01mol 的 NaCl, 相当于 $m_B = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 考虑到 NaCl 在水中全部解离, 所以其沸点相当于 $m_B = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的非电解质溶液, 即应选(A)。

【例 4】在气压为 101.3kPa 下, 以每分钟 10ml 的惰性气体通过某温度的甲醇, 以夹带其蒸气进入反应器, 这时甲醇气的流量为每分钟几毫升? (设该温度下甲醇的饱和蒸气压为 25.33kPa)

- (A) 10ml
- (B) 10/4ml
- (C) 10/3ml

解 设 x 为 10ml; (即每分钟)带走的甲醇体积, 压力未变, 总体积增加, 有:

$$x/(10+x) = 25.33/101.3 \approx 1/4$$

解出 $x = 10/3 \text{ ml}$ 。

【例 5】已知 100℃ 时液体 A 的饱和蒸气压为 133kPa, 液体 B 为 66.7kPa, 设 A 和 B 构成理想溶液, 则当 A 的溶液中的摩尔分数为 0.5 时, 气相中 A 的摩尔分数为多少?

- (A) 1
- (B) 1/2
- (C) 2/3
- (D) 1/3

解: 根据拉乌尔定律, 有

$$p_A = 133 \times 0.5 = 66.5 \text{ kPa}$$

$$p_B = 66.7 \times (1 - 0.5) = 33.3 \text{ kPa}$$

气相中 A 摩尔分数为

$$p_A / (p_A + p_B) = 2/3$$

故选(C)。

【例 6】一密闭容器, 在 20℃ 恒温, 内有水及与之平衡的水蒸气, 现充入惰性气体 (即不与水反应又不溶于水), 则容器内水蒸气

压力有无变化?

- (A) 增加 (B) 减少 (C) 不变 (D) 不一定

解:因充入惰性气体后,水受到的压力为惰性气体分压及水蒸气分压,因而增加了。根据外压与蒸气压的关系,可知 $dp_{\text{气}}/dp = V_{\text{m}}(l)/V_{\text{m}}(g)$, 因为 $V_{\text{m}}(l)/V_{\text{m}}(g) > 0$ 但小于 1, 故当外压增加时蒸气压稍有增加, 因一般情况下(指远低于临界温度时)液体体积远小于气体体积, 所以蒸气压增加之量很小而已。应选(A)。

【例 7】在一定温度下, 下列平衡体系的组分数、相数及自由度分别为多少?



- (A) 3, 2, 3 (B) 3, 3, 0 (C) 2, 2, 1
(D) 3, 1, 2 (E) 2, 3, 0

解:此体系独立组分数为 2, 相数为 3, 已指定温度, 按相律 $f^* + \Phi = K + 1$, 自由度数为 0, 应选(E)。

【例 8】用高压锅煮稀饭, 欲快而省, 如何操作为好?

- (A) 先加上限压阀再点火
(B) 点火后再加限压阀
(C) 点火烧热就加限压阀
(D) 点火煮沸冒出蒸气后再加限压阀

解:以上四种操作方法的关键是锅内的空气是否放出。限压阀使高压锅内压力维持在 132kPa 表压, 即锅内压力最高为 233kPa, 如空气一点也不放出, 空气的分压就是大气压, 而水蒸气压最高只能达 132kPa。如空气全部放出, 则水蒸气压可压 233kPa, 与压力高的水蒸气成平衡的水温也较高, 于是稀饭易熟。应选(D)。

顺便指出, 上述知识在工业上更为重要, 如造纸工业或人造丝工业中的木浆蒸煮球形釜, 在蒸煮木浆时必须将釜内空气驱出, 否则在安全压力范围内温度就上不去。

【例 9】取实验室中之透明石英管一小块, 加热到变成液体, 如将其温度对时间作图, 其曲线怎样变化?

- (A) 均匀上升,水平,继续上升
- (B) 连续逐渐上升
- (C) 有二个明显的转折点
- (D) 有一个明显的转折点

解:石英即二氧化硅可以是晶形或无定形,此处所指透明石英管又称石英玻璃管,是无定形或玻璃态二氧化硅,加热过程中即无相变又无固定的熔点,其加热曲线连续逐渐上升直到全部变为液体。故选(B)。

【例 10】水的三相点是哪一个温度?

- (A) 273.00K
- (B) 273.15K
- (C) 273.16K
- (D) $273.15 \pm 0.0001\text{K}$

解:按国际规定,水的三相点温度为 273.16K,水的冰点比三相点低 0.01K,即 273.15K,此温度为 0 摄氏度,即 0℃。

【例 11】将分别盛有 1mol 水和酒精的二个容器一同放入一密闭的 300K 的恒温箱内,当达到最终平衡时发生了什么现象?

- (A) 水和酒精分别蒸发并达到饱和的蒸气压
- (B) 二者温度都达到 300K
- (C) (A)和(B)
- (D) 其它

解:因容器上方的水蒸汽会溶入酒精中,而酒精蒸气会溶入水中,达最终平衡时不仅温度相同而且二容器中的浓度也应相同,由于酒精挥发性大,所以原来装水的容器中溶液较多。应选(D)。

【例 12】活度系数可以取什么数值?

- (A) 大于 1
- (B) 等于 1
- (C) 小于 1
- (D) 都可以

解:理想溶液符合拉乌尔定律,活度系数 $\gamma=1$,对于非理想溶液,拉乌尔定律可修正如下: $p_B = \gamma_B p_B^* x_B$,式中 p_B^* , p_B 分别表示 B 物质在纯态时和在溶液中时的蒸气压; γ_B 为 B 物的活度系数; x_B 为 B 物质在溶液中之摩尔分数。

以非理想的完全互溶双液系为例,实际上存在着负偏差体系与正偏差体系,其活度系数如下:

正偏差: $p_B > p_B^* x_B$ 有 $\gamma_B > 1$

负偏差: $p_B < p_B^* x_B$ 有 $\gamma_B < 1$

因此 γ 可以大于、等于、小于 1。选(D)。

【例 13】金(熔点 1063°C)与铜(熔点 1083°C)形成合金,取含金量 50% 的熔体注入模型中自然冷却,问固体铸块中心合金的含金量是多少?

(A) 大于 50%

(B) 小于 50%

(C) 等于 50%

(D) 不一定

解:金和铜可以形成连续的固熔体,若以时时平衡的状态冷凝为固体,铸块中处处的成分与液体的成分相同;而自然冷却的速度快得多,先冷的外壳含铜量一定多,金则在中心富集,选(A)。

【例 14】某次会议上关于 KHF_2 这一化合物是否潮解发生争论,兰州工厂的 A 说不易潮解,长沙工厂的 B 说易潮解,你估计哪种说法正确?

(A) 二人都对

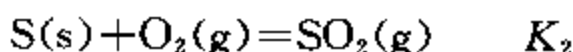
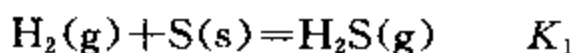
(B) 二人都不对

(C) B 对, A 不对

(D) A 对, B 不对

解:盐或含水盐的风化与潮解取决于空气中的水蒸气分压,如果水蒸气分压大于饱和盐溶液或含水盐的平衡蒸汽压,盐就潮解;反之则不潮解,考虑到中国西北干燥,华南潮湿,看来二人说的都对。选(A)。

【例 15】已知下列反应的平衡常数:



则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
的平衡常数是什么?

(A) $K_1 + K_2$

(B) $K_1 - K_2$

(C) $K_1 \times K_2$

(D) K_1 / K_2

(E) K_2/K_1

解:不妨总结一下平衡常数之间的关系。如二反应之平衡常数分别为 K_1 与 K_2 , 二反应相加得新反应, 则新反应之 K' 等于 $K_1 \times K_2$ 。二反应式相减则得 $K' = K_1/K_2$, 注意被减式之 K 为分母。某反应式乘一系数 n , 则 $K' = K^n$; 反之除一系数 n , 则将原来的 K 开 n 次方。由上述本题应选(D)。

【例 16】在某温度下, 反应 $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ 的平衡常数 K_c 为 $45\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在此温度下, 于 1L 容器加入 3mol 的 CO 及 0.5mol 的 Cl_2 , 达到平衡后, 生成 COCl_2 的物质的量为多少?

(A) 6/10mol

(B) 1.2mol

(C) 3/100mol

(D) 以上都不对

解:因 K_c 较大, 反应基本上完成, 0.5mol Cl_2 生成 0.5mol COCl_2 , 故选(D)。

【例 17】反应 $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -161\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今利用此反应在温度 T_1 时, 由粗 Ni 制成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 然后在另一温度 T_2 使之分解生成纯 Ni, 设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不变, 在工业生产中应如何选择 T_1 与 T_2 ?

(A) $T_1 > T_2$

(B) $T_1 < T_2$

(C) $T_1 = T_2$

(D) $T_1 < T_2$, 且 T_1 越低越好

(E) $T_1 > T_2$, 且 T_2 越低越好

解:此为放热反应。故低温有利生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 高温有利于分解。应在(B)及(D)之间选择, 考虑到工业生产要求足够的反应速度, T_1 不能越低越好, 所以选(B)。实际上 T_1 为 $50 \sim 100^\circ\text{C}$, T_2 约 200°C 。

【例 18】已知反应 $\text{CO}(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的 ΔH 为正值, ΔS 为负值。设 ΔH 和 ΔS 不随温度而变, 下列说法中哪一种是正确的?

(A) 低温下是自发变化

- (B) 高温下是自发变化
 (C) 低温下是非自发变化, 高温下是自发变化
 (D) 任何温度下都是非自发变化。

解: 由 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 计算, 如 ΔH 为正, ΔS 为负, ΔG 必为正且随温度升高而增加, 故选(D)。

【例 19】在等温等压下, 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应能否进行?

- (A) 能自发进行 (B) 不能自发进行
 (C) 是否能自发进行, 需要进行具体计算

解: 化学反应能否自发进行, 应由具体条件下摩尔反应自由能 $\Delta_r G_m$ 比零小或比零大来决定, 不能由标准反应自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 决定, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的大小只表明平衡常数大小。故应选(C)。

【例 20】同温度下, H_2 和 N_2 分子的转动配分函数分别为 q_{r, H_2} 和 q_{r, N_2} , 它们的关系是什么?

- (A) $q_{r, \text{H}_2} > q_{r, \text{N}_2}$ (B) $q_{r, \text{H}_2} = q_{r, \text{N}_2}$
 (C) $q_{r, \text{H}_2} < q_{r, \text{N}_2}$ (D) 都随温度上升而减少

解: 由统计热力学知, 同核双原子分子的转动配分函数 $q_r = \frac{4\pi^2 k}{h^2} IT$, 其中 I 为转动惯量, T 为温度; 其它为常数。 N_2 分子的转动惯量比 H_2 分子的大, 故应选(C)。

5.2 电化学与胶体化学

【例 1】电解质在水溶液中的平均活度系数可以是什么数值?

- (A) 大于 1 (B) 小于 1, 大于 0
 (C) 等于 1 (D) (A) 或 (B) 或 (C)

解: 由德拜-休克尔极限公式可知, 当离子强度越大, 即电解质浓度越大时, 平均活度系数越小, 当浓度趋近于零, 活度系数趋近 1, 但极限公式只能用于低浓度, 实验测出当某些电解质如 HCl 的

水溶液的质量摩尔浓度为 $2.0\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,其活度系数为 1.009,浓度为 $3.0\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,活度系数为 1.320。故应选(D)。

【例 2】电解质溶液的摩尔电导率随浓度的增加而怎样变化?

- (A) 增加 (B) 先降低后增加
(C) 降低 (D) 先增加后降低

解:摩尔电导率是指溶液中含有能导电的粒子(包括正离子和负离子)都是一摩尔而言的,只要不形成缔合离子或中性分子,浓度的改变就不影响导电粒子的数目,而导电的能力仅受到离子速率的影响,随着浓度的增加,正负离子间的作用力增大,使离子速率下降,从而使摩尔电导率降低。故选(C)。

顺便指出,电解质溶液的比电导随浓度的增加先增加后下降,原因是导电离子的数目是不断增加的,到一定浓度后离子间作用起主要作用,电导又下降了。

【例 3】大电流小阴极、稀($m_{\text{R}} \sim 0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)的硫酸铜水溶液电解,阴极析出的产物是什么?

- (A) 主要是铜 (B) 主要是氢
(C) 只有铜 (D) 只有氢

解 大电流小阴极表明极化十分严重,电极附近的铜离子浓度降到如此之低,以致于氢离子可以放电,电解电流足够大, Cu^{2+} 达到极限扩散电流,电流主要由于 H^+ 放电引起,故选(B)。

【例 4】铅蓄电池充电时电解液怎样变化?

- (A) H_2SO_4 比重变大 (B) H_2SO_4 浓度变小
(C) 水分解 (D) (A)或(C)

解:铅蓄电池充电时硫酸浓度变大,比重增加,充电后期水被电解,故选(D)。

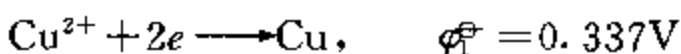
【例 5】搪瓷面盆有洞,用下列金属片中哪一种来焊补较好(用锡焊接在盆的外面)?

- (A) 铜片 (B) 铁片 (C) 锌片 (D) 镀锡铁片

解:焊补良好的关键在于补好之后再遭受腐蚀时,原来的洞尽

可能不扩大,如用铜片或镀锡铁片,在有水的情况下形成电池,加快了电化学腐蚀,使洞扩大。如用锌片则盆的铁皮是阴极,因而受到阴极保护,不仅洞不受电化学腐蚀而扩大,而且盆的其它部分的搪瓷碰落而露出的铁皮都可受到保护,锌作为阳极当然会腐蚀,实践证明,用废旧电池的锌片来焊补,可使寿命大大延长。故选(C)。

【例 6】已知下列二个电极反应的标准还原电位为:



由此算得

$\text{Cu}^{2+} + e \longrightarrow \text{Cu}^+$ 的 φ^\ominus 等于多少?

(A) 0.184V (B) 0.352V

(C) -0.184V (D) 0.153V

解:由已知的二式相减可消去 Cu 而得第三式,但 $E = -\Delta G/nF$, 说明 E 表示流动 1 库仑电量时自由能的变化,而 E 及 φ 是强度性质与物质之量无关,当反应式乘 2 即反应物与产物增加 1 倍时, E 不变,但 ΔG 却增加 1 倍,故当二反应式电子数或物质的量不同时,不能简单地用 $\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus$ 来求第三式之 φ^\ominus , 而应从自由能的变化来计算,设第一至三式之自由能变化为 ΔG_1^\ominus , ΔG_2^\ominus 及 ΔG^\ominus , 有 $\Delta G_1^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus$, $\Delta G_2^\ominus = -n_2 F \varphi_2^\ominus$, 及 $\Delta G^\ominus = -n F \varphi^\ominus$ 。在本例中 $n_1 = 2, n_2 = 1, n = 1$ 。因自由能是态函数,故 $\Delta G^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_2^\ominus$, 代入得

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= -2F\varphi_1^\ominus - (-F\varphi_2^\ominus) \\ &= -F(2\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus) \\ &= -F\varphi^\ominus \end{aligned}$$

所以 $\varphi^\ominus = 2\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus$

代入本例所给数据即得 $\varphi^\ominus = 0.153\text{V}$ 。应选(D)。

【例 7】某电池在 101.3kPa 下,放电过程中,若 $Q_r = -100\text{J}$; 焓变是多少?

(A) $\Delta H = -100\text{J}$ (B) $\Delta H = 0$

(C) $\Delta H > -100\text{J}$

(D) $\Delta H < -100\text{J}$

解:按公式 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, $Q_r = T \Delta S$, 所以 $\Delta G = \Delta H + 100\text{J}$, 移项 $\Delta H = \Delta G - 100\text{J}$, 因放电 $\Delta G < 0$, 所以 $\Delta H < -100\text{J}$ 。应选(D)。

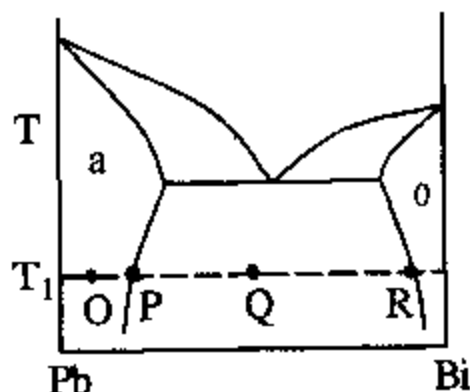
【例 8】Pb-Bi 体系的相图如图所示。在某温度 T_1 下, 取 P、Q 二点的合金浸入合适的电解溶液中构成电池, 其电动势 E 多大?

(A) $E = 0$

(B) $E \neq 0$

(C) E 与 Q 点在虚线上的位置(左右少许变动)有关

(D) (B)和(C)



解:首先应注意 Q 点落在二相区, 当它左右少许变动时对应二相的成分即 P 与 R 点不变, 只是二相的相对量有变化。其次应注意 P 点所代表的相与 R 点所代表的相成平衡, 这就意味着它们的化学势相同; 换言之, PR 线上所有的点包括 P 点和 R 点其化学势都相同, 因而任意二点的合金构成的电池, 其电动势必等于 0, 故选(A)。用同样的方法分析, 不难看出, 如用 P 点和 O 点的合金构成电池。其电动势 $\neq 0$, 且与 O 点位置有关, 此时应选(D)。

【例 9】什么试剂可使醋酸表现为强电解质?

(A) H_2O

(B) H_2SO_4

(C) CH_3COONa

(D) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

解:电解质在溶剂中表现为强电解质或弱电解质与两个因素有关, 一是溶剂的介电常数, 另一是溶剂化。一般说来后者更为重要, 本例所列 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 为一碱性溶剂, 可使醋酸完全解离, 从而表现为强电解质, 故选(D)。

【例 10】在无隔膜的情况下, 电解冷的食盐水溶液, 主要电解产物是什么?

(A) $\text{NaOH}, \text{H}_2, \text{Cl}_2$

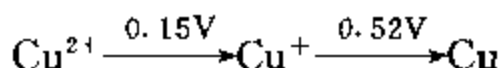
(B) $\text{NaClO}_3, \text{H}_2$

(C) NaClO, H_2

(D) $\text{NaClO}_3, \text{NaClO}$

解:在冷的碱性溶液中, Cl_2 与 NaOH 生成 NaClO 且较稳定, 故选(C)。

【例 11】已知在水溶液中, 有关铜的两种氧化态之间的转化关系为



试据此指出在水溶液中它们的稳定性大小如何?

(A) Cu^{2+} 大 Cu^+ 小;

(B) Cu^+ 大 Cu^{2+} 小

(C) 二者稳定性相同

(D) 无法比较

解:由电极反应, $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$, $\varphi^\ominus = 0.52\text{V}$ 及

$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, $\varphi_2^\ominus = 0.15\text{V}$, 得电池反应:



平衡时电动势等于 0, 得

$$\lg(a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+}^2) = (0.52 - 0.15)/0.059$$

即平衡时, $a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+}^2 = 1.8 \times 10^6$

即 Cu^{2+} 浓度远远大于 Cu^+ 浓度, 若已知 Cu^+ 不如 Cu^{2+} 稳定, 当然无需计算。选(A)。

【例 12】液体在毛细管中上升的高度与下列哪一因素无关?

(A) 温度

(B) 液体密度

(C) 管的内径

(D) 重力加速度

(E) 大气压力

解:根据公式 $h = \frac{2\sigma_l \cos\theta}{r\rho g}$ 可知上升(或下降)的高度与管内半径 r 、液体密度 ρ 、接触角 θ 及液体表面张力 σ_l 有关, 而表面张力与温度有关, 只与大气压力无关。故选(E)。

【例 13】在轨道上的宇宙飞船中, 飘浮着一个足够大的水滴, 当一管内壁干净外壁油污的玻璃毛细管一端接触它时, 有何现象?

(A) 水不会进入毛细管

- (B) 水进入毛细管并达到一定的高度
- (C) 水进入直到另一端
- (D) 水进入并从另一端出来,形成哑铃状且二边水球相同

解:如内壁不为水所湿润,则水不进入。因无重力,水可直达整个毛细管,但决不会从另一端出来,因为如果出来就变成大肥皂泡与小肥皂泡相联时谁变大谁变小的问题。应选(C)。

【例 14】成箱的平板玻璃在贮运过程中,应防止水浇雨淋,其原因是什么?

- (A) 水中夹带的尘土吸附在玻璃上使透明度降低
- (B) 由于水温比气温低造成温差,使玻璃容易受应力破碎
- (C) 由于毛细现象使下一步操作发生困难
- (D) 由于水的湿润作用使玻璃不容易切割
- (E) 其它原因

解:成箱的平板玻璃,即意味着既平又叠在一起,因而板与板之间缝隙极小,水进入后与玻璃几乎完全湿润形成毛细现象,使二板吸在一起,或更确切地说是内部压力小,大气压使二板压在一起,这样在使用时不容易使板与板分开。应选(C)。

5.3 化学动力学及物化实验

【例 1】某反应 $A+B \longrightarrow C$,在下列叙述中哪一条不对?

- (A) 如实测反应速率 $r=kc_A$,则此反应必定不是基元反应
- (B) 如是复杂反应也可能有 $r=kc_Ac_B$
- (C) 如反应速率 $r=kc_A^{\frac{1}{2}}c_B$,则此反应必定不是基元反应
- (D) 如是简单反应,一定可写成 $r=kc_Ac_B$

解:基元反应即简单反应,必符合质量作用定律,则必定可写出 $r=kc_Ac_B$,但在实测时,如 $c_B \gg c_A$ 即 B 大大过量, c_B 可并入反应常数 k ,于是 $r=kc_A$,说明有可能是基元反应。复杂反应有一个以上的中间步聚,其综合速率方程可以很复杂,也可以是 $r=kc_Ac_B$

与基元反应一样,故不能简单凭速率方程来决定反应是否复杂;但如速率方程比较复杂,如指数不是整数,式子并非简单的浓度乘积,则说明此反应必定复杂。应选(A)。

【例 2】下表列出反应 $A+B=C$ 的初始浓度和初速。

初始浓度/mol. L ⁻¹		初速/mol. L ⁻¹ . s ⁻¹
[A]	[B]	
1.0	1.0	0.15
2.0	1.0	0.30
3.0	1.0	0.45
1.0	2.0	0.15
1.0	3.0	0.15

此反应的速率方程是下面哪一个?

- (A) $r=k[B]$ (B) $r=k[A][B]$
 (C) $r=k[A]$ (D) $r=k[A][B]^2$

解:由表中数可见,当 B 的浓度保持不变而 A 的浓度增加时,初速按比例增加,当 A 的浓度保持不变而 B 的浓度增加时,初速保持不变。很明显应选(C)。

【例 3】工业上用含 H_2SO_4 为 98.3% 的硫酸吸收三氧化硫气,其原因可能是什么?

- (A) 98.3% 的硫酸吸收 SO_3 的量最大
 (B) 98.3% 的硫酸的水蒸气压最小,不形成酸雾
 (C) 目的是为了得到发烟硫酸
 (D) 如用低浓度硫酸吸收 SO_3 则发热太大来不及散热

解:这是一个气体吸收的过程,也是异相反应过程。第一步气体扩散至液体表面,第二步气体与液体反应而被吸收,第三步产物向液相内部扩散。三步中第一步是控制步骤,尤其是当液面上水蒸气压大时, SO_3 与水蒸气迅速反应生成酸雾,一旦形成酸雾再要溶入硫酸就十分困难,因而既损失 SO_3 又污染环境。这就是为什么要选水蒸气压很低的浓硫酸来吸收 SO_3 的主要原因。应选(B)。

【例 4】根据气体反应碰撞理论,分子的碰撞数与温度有何关系?

- (A) 与温度无关
- (B) 与绝对温度成正比
- (C) 与绝对温度平方根成正比
- (D) 与绝对温度成反比

解:碰撞数与速度成正比,速度与能量的平方根成正比,(理想)气体的能量与绝对温度成正比,所以分子的碰撞数与温度的平方根成正比。应选(C)。

【例 5】某反应的速率常数 $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,初始浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则该反应的半衰期 $t_{1/2}$ 等于多少?

- (A) $\frac{1}{4.62 \times 10^{-2} \times 0.1}$ 分
- (B) 15 分
- (C) 30 分
- (D) 条件不够无法计算

解:要求半衰期先要知道反应级数,反应级数不同时其速率常数的单位不同,本题的速率常数的单位为 min^{-1} ,表明此反应为一级反应,故其半衰期为 $0.693/k$,与初始浓度无关,计算得(B)之结果。

【例 6】光化学反应 $A + h\nu \rightarrow \text{产物}$,其速率与下面什么因素有关?

- (A) 与 A 的浓度无关
- (B) 与 A 的浓度成正比
- (C) 与 A 的浓度及 $h\nu$ 有关

解:初级光化学反应的速率与吸收的光子数即光强度成正比,而与反应物的浓度无关,故选(A)。

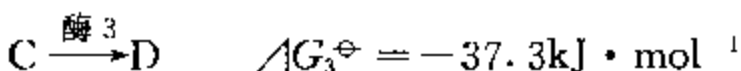
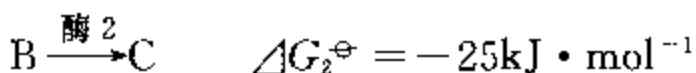
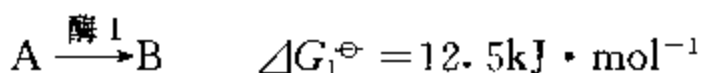
【例 7】有酶参与的某反应,在它的速率-温度图中,当温度升高时,反应速率有何变化?

- (A) 单调上升
- (B) 在某温度下速率突然上升
- (C) 先升后降有一极大值

(D) 单调下降

解:酶作为反应的催化剂受活性的影响,温度是因素之一,温度过高或过低酶的活性均下降,故有一极大值。应选(C)。

【例 8】以下是三个需要酶催化的反应



如原始混合物中含有 A, 酶₁ 及酶₃, 一定时间后有何现象?

- (A) 体系中一定出现 D (B) 体系中不出现 D
(C) 体系中不出现 B (D) A 的浓度不断下降到零

解:反应 1 中 ΔG_1^\ominus 为正但不大, 故平衡时 B 应有一定的浓度但较小, 酶₁ 的存在使反应 1 容易达成平衡; 反应 2 中 ΔG_2^\ominus 为负, 平衡常数甚大, 但催化剂酶₂ 不存在, 故反应速率甚小, 在不太长的时间内不会出现 C; 反应 3 中 ΔG_3^\ominus 更负, 又有催化剂, 但无 C; 故无 D。选(B)。

【例 9】一只超级恒温水浴及一只 pH 计电源线损坏, 需要更换, 选用导线时主要应考虑什么?

- (A) 导线用何种物质绝缘, 是否耐油
(B) 导线的材质是什么, 铜好还是铝好
(C) 导线截面积有多大, 额定电流如何
(D) 导线用单股还是用多股

解:以上四条都应考虑, 但用电必须安全是最重要的。上述二台仪器使用环境并不恶劣, 因此主要考虑导线的截面积是否合适, 恒温槽用电功率大, 应选用较粗的导线, 具体多少, 最好符合电工手册中安全用电的要求, 一般装好通电后用手摸导线外皮, 不感觉温暖即可。如果环境恶劣, 这一点更要保证。所以应选(C)。

【例 10】氧气钢瓶外面涂有哪种颜色的油漆?

- (A) 黄 (B) 绿

(C)天蓝

(D)黑

解:不同的气瓶应涂不同颜色的油漆,常用的气体如氧为天蓝色,氢为绿色,氮为黑色,二氧化碳为黑色……。字的颜色也不同,有的另涂横条。

【例 11】某仪器的电源插头有三只脚,说明该仪器所用的源为几相?

(A)单相

(B)二相

(C)三相

(D)二相加地线

解:实验室中交流电源一般都是单相或三相供电,单相为一根火线一根零线,三相为三根火线,二者都另有一根粗的零线与仪器外壳相接,起保护作用,故单相插头有三只脚,三相插头有四只脚。

【例 12】玻璃细工用喷灯,中间通什么气,四周通什么气?

解:中间通氧气,四周通可燃气,不仅吹玻璃的喷灯如此,工业用气焊枪也是如此。

【例 13】机械真空泵的极限真空度是多少?

(A) $133\sim 13.3\text{Pa}$

(B) $1.33\sim 0.133\text{Pa}$

(C) $13.3\sim 1.33\text{mPa}$

(D) 约 $133\mu\text{Pa}$ ($1\text{ 毛}=133\text{Pa}$)。

解:机械真空泵最多能抽 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{mm}$ 汞柱的真空,约相当于 $1.33\sim 0.133\text{Pa}$ 的真空,机械真空泵加扩散泵,则可获得 $133\sim 1.33\mu\text{Pa}$ 的高真空。选(B)。

【例 14】一滴 NaOH 溶液不慎溅入眼中,用水冲洗后,还应用什么滴入眼中?

(A) 稀醋酸

(B) 饱和硼酸

(C) 以上都可以

解:处理化学品的伤害是实验室安全的一个重要方面,由于事件发生是突然的,事先应知道处理的方法,以免临时不知所措,以强酸强碱的水溶液溅入眼中为例,应立即用大量清水冲洗,再用尽可能弱的碱和酸中和可能残余的强酸强碱。应选(B)。

【例 15】为得到 1300°C 的高温,常用电炉的加热元件是什么?

- (A) 镍铬丝 (B) 铁铬铝丝
(C) 碳硅棒 (D) 铂铑丝

解:镍铬丝及铁铬铝丝通常用于 1100°C 。碳硅棒在空气中可用到 1600°C , 价格便宜。铂铑丝可用到 $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$, 一则价贵, 二则需用低电压大电流, 因而不普遍。硅化钼棒可在各种气氛下用到 1700°C 。选(C)。

习 题

1. 在下列哪种情况时, 真实气体的性质与理想气体相近?
(A) 低温和高压 (B) 低温和低压
(C) 高温和高压 (D) 高温和低压
2. 空气的“相对分子质量”约为多少?
(A) 28 (B) 29 (C) 30 (D) 31 (E) 32
3. 两瓶理想气体, 如它们的分子平均动能相同, 但它们的密度不同, 它们的压力是否相同?
(A) 不一定相同 (B) 一定不相同 (C) 一定相同
4. 一定量的某实际气体的物态方程中的独立变量数有几个?
(A) 2 个 (B) 3 个 (C) 4 个 (D) 5 个
(E) 不一定几个
5. p 和 v 分别代表压力和体积, 乘积 pv 是哪种物理量的单位?
(A) 熵 (B) 力 (C) 动量 (D) 能量
6. 两个瓶各盛理想气体 A 与 B, 气体 A 的密度为气体 B 的密度的两倍, 气体 A 的相对分子质量为气体 B 的相对分子质量的一半, 温度相同, 气体 A 与气体 B 的压力比是多少?
(A) 1 (B) $1/4$ (C) 4 (D) $1/2$
7. 物质的量相等的 He 和 O_2 的气体混合物由容器的小孔隙流到真空中, He 和 O_2 隙流速度之比是多少?
(A) 2.8 (B) 11.2 (C) 8.0 (D) 3.2 (E) 0.5

8. 在恒定压力下,温度每升高 1K,理想气体体积的增加值是它在 0℃时体积的几分之几?
(A) 1/16 (B) 1/518 (C) 1/273 (D) 1/125
9. 总压为 101.3kPa 的容器中装有某混合气体,实验测得其中氧的分压为 20.26kPa,则氧所占的摩尔分数是多少?
(A) 1.0 (B) 0.20 (C) 0.80
(D) 0.25 (E) 0.50
10. 在 100℃和 101.3kPa 下,将 2 个体积 H_2 和 5 个体积干燥空气混合,火花放电使氢完全反应,反应后 100℃时水蒸气占混合气体体积的多少?
(A) 1/3 (B) 2/3 (C) 1/4 (D) 1/5
11. 在 25℃,101.3kPa 下,气体分子的平均自由路程与什么因素有关?
(A) 与分子直径的平方成正比
(B) 与分子的直径无关
(C) 与碰撞频率成反比
(D) 与分子的平均速度成反比
12. $pV_m/RT=Z$ 当 $Z>1$ 时,表示实际气体有何性质?
(A) 容易压缩 (B) 不容易压缩
(C) 容易液化 (D) 不容易液化
13. 某气体在节流膨胀中温度上升,则此时该气体的 $(\partial PV/\partial P)_T$ 是什么?
(A) 大于零 (B) 小于零
(C) 等于零 (D) 都可能
14. 对比温度是以温度 T 和什么温度对比?
(A) 标准温度 (B) 波义耳温度
(C) 熔化温度 (D) 沸腾温度
(E) 临界温度
15. 实际气体的范德华方程式是哪一个?

- (A) $nRT = (p + a/V^2)(V - b)$
 (B) $nRT = (p - a/V^2)(V - b)$
 (C) $nRT = (p + a/V^2)(V + b)$
 (D) $nRT = (p - a/V^2)(V + b)$
 (E) $nRT = (p + n^2a/V^2)(V - nb)$
16. 25℃、100kPa 时用排水法收集氢气,此时水的饱和蒸气压为 3.13kPa,现欲收集与 100cm³ 标准态纯氢相当的体积,应该用下列哪一个公式计算之?
- (A) $100 \times \frac{273}{298} \times \frac{101.3}{100}$
 (B) $100 \times \frac{273}{298} \times \frac{101.3}{100 - 3.13}$
 (C) $100 \times \frac{298}{273} \times \frac{101.3 - 3.13}{100}$
 (D) $100 \times \frac{298}{273} \times \frac{101.3}{100 - 3.13}$
17. 范德华方程式里有几个校正项,使实际气体可作为理想气体处理?
- (A) 4 个 (B) 1 个 (C) 3 个 (D) 2 个
18. 气体在高温高压下(此时分子本身的体积不能忽略),比较合适的状态方程式是哪一个?
- (A) $pV = nRT$ (B) $pV = RT + b$
 (C) $pV = RT + bp$ (D) $pV = RT - bp$
 (E) $pV = RT - b$
19. 低于波义耳温度 T_B 时,实际气体的压力与体积乘积在不太大的压力下是什么?
- (A) $>nRT$ (B) $=nRT$
 (C) $<nRT$ (D) 常值
 (E) 0
20. 压缩机稳定操作时,单位时间内吸入空气量与排出量之间的关系是什么?

- (A) 吸入量 > 排出量 (B) 吸入量 < 排出量
 - (C) 吸入量 = 排出量 (D) 吸入量与排出量无关
21. 同温同压下, 如将 1dm^3 乙炔气(简称甲)与 1dm^3 氯化氢气(简称乙)进行比较, 正确的说法应该是什么?
- (A) 甲的物质的量比乙的多
 - (B) 甲的密度比乙的大
 - (C) 甲的扩散速率比乙的大
 - (D) 甲分子的平均动能比乙分子的大
 - (E) 甲分子的平均速度比乙分子的小
22. 在一定速度下发生变化的孤立体系, 其总熵的变化是什么?
- (A) 不变 (B) 可能增大或减小
 - (C) 总是增大 (D) 总是减小
23. 一个热力学体系经过一个循环过程, 其状态函数变化等于多少?
- (A) ΔF 及 ΔG 等于零, ΔS 、 ΔU 、 ΔH 不等于零
 - (B) ΔF 、 ΔG 、 ΔU 等于零, ΔS 、 ΔH 不等于零
 - (C) 只是 ΔS 不为零
 - (D) ΔF 、 ΔG 、 ΔU 、 ΔS 、 ΔH 均为零
24. 某气体的状态方程为: $PV = RT + a/V$ ($a < 0$) 此气体经绝热向真空膨胀后, 温度怎样变化?
- (A) 上升 (B) 下降
 - (C) 不变 (D) 无法判断
25. 25°C 时将始态为 101.3kPa 的 N_2 和 101.3kPa 的 H_2 分别放在体积相等、被隔板隔开的两个室内, 当拿开隔板, 使两种气体等温混合时, 其自由能 G 如何变化?
- (A) 增大 (B) 不变 (C) 减小
26. 下列过程中 ΔS 为负值的是哪一个?
- (A) 液态溴蒸发成气态溴
 - (B) $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- (C) 电解水生成 H_2 和 O_2
 (D) 公路上撒盐使冰熔化
27. 液态水在 100°C 、 101.3kPa 下蒸发, 态函数如何变化?
 (A) $\Delta U=0$ (B) $\Delta H=0$
 (C) $\Delta G=0$ (D) 以上说法都不对
28. 稳定单质在 25°C 、 101.3kPa 下, 哪个生成态函数不为零?
 (A) ΔS_m^\ominus 不为零 (B) $\Delta_f G_m^\ominus$ 不为零
 (C) $\Delta_f H_m^\ominus$ 不为零 (D) $\Delta_f H_{298}^\ominus$ 不为零
29. 下列物质中(s 表示固态, g 表示气态), 熵值最大的是哪一个?
 (A) LiCl(s) (B) $\text{Cl}_2(\text{g})$ (C) Li(s)
 (D) Ne(g) (E) $\text{I}_2(\text{g})$
30. 下列哪一种物质在 0K 的标准熵是 0?
 (A) 理想溶液 (B) 理想液体
 (C) 理想气体 (D) 完全气体
 (E) 完美晶体
31. 判断下述两个过程是可逆的还是不可逆: (1) 二个不同温度的物体按某种方式直接接触, 并使温度无限缓慢地变化 (2) 在 100°C , 101.3kPa 下水汽化过程。
 (A) (1)可逆、(2)不可逆 (B) (1)不可逆、(2)可逆
 (C) (1)可逆、(2)可逆 (D) (1)不可逆、(2)不可逆
32. ΔH 是体系的什么?
 (A) 反应热 (B) 吸收的热量
 (C) 焓的增量 (D) 生成热
33. 体系的内能包括什么?
 (A) 体系的动能 (B) 体系的位能
 (C) 体系的热量 (D) 体系的电功
 (E) 体系中分子的总能量
34. 对任一过程, 下列叙述哪一种是正确的?
 (A) 体系所作的功与反应途径无关

- (B) 体系的内能变化与反应途径无关
(C) 体系所吸收的热量与反应途径无关
35. 热力学第二定律的提出是什么时候?
(A) 17 世纪初 (B) 18 世纪中
(C) 19 世纪中 (D) 20 世纪初
36. “一化学反应不管是一步完成或分几步完成,其热效应总是相同。”这叫做什么定律?
(A) 基尔戈夫(Kirchhoff)定律
(B) 吉布斯(Gibbs)定律
(C) 格拉姆(Graham)定律
(D) 盖斯(Hess)定律
(E) 盖一吕萨克(Gay-Lussac)定律
37. 若在两个不同温度的热源(T_1, T_2)间,用理想气体进行卡诺循环,其热机效率为 50%,当改用非理想气体进行循环时,其热机效率如何变化?(设均为可逆)
(A) 减少 (B) 不变
(C) 增加 (D) 等于零
38. 在 298K 和 101.3kPa 下,空气的恒压热容与恒容热容大约分别为多少? ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
(A) 29 与 21 (B) 21 与 29
(C) 21 与 12.5 (D) 12.5 与 21
39. 对于 N_2 和 H_2 的混合气体的绝热可逆压缩(没有生成 NH_3),下列哪种结果是正确的?
(A) $\Delta U = 0$ (B) $\Delta F = 0$
(C) $\Delta S = 0$ (D) $\Delta G = 0$
40. H_2 和 O_2 在绝热恒容的容器中发生化学反应,哪个态函数变化为零?
(A) $\Delta U = 0$ (B) $\Delta H = 0$
(C) $\Delta S = 0$ (D) $\Delta G = 0$

41. 在 25°C 下, 1mol 理想气体等温膨胀, 体积从 24.47dm^3 变化到 244.7dm^3 , 功函数变化多少? $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $dF=-SdT-pdV$ 。
- (A) 1046J (B) 12470J
(C) -5711J (D) -12470J
42. 理想气体的真空自由膨胀, 哪个态函数不变?
- (A) $\Delta S=0$ (B) $\Delta F=0$
(C) $\Delta G=0$ (D) $\Delta H=0$
43. 理想气体经绝热真空膨胀后, 其温度怎样变化?
- (A) 上升 (B) 下降
(C) 不变 (D) 不能确定
44. 一体积的氢气在 0°C 、 101.3kPa 下等温膨胀至原来体积的 3 倍, 其内能变化是多少(设氢气是理想气体)?
- (A) 0.4J (B) 0J (C) 6J (D) 0.04J
45. 在 25°C 、 101.3kPa 下, 一定量的理想气体的体积为 1dm^3 。该气体经过恒温可逆膨胀到 10dm^3 。在这个过程中, 所作的功等于多少?
- (A) 911.7J (B) 91.17J
(C) 101.3J (D) 1013J
(E) 233.3J
46. 当理想气体在等温(500K)下进行膨胀时, 求得体系的熵变 $\Delta S=10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, 若该变化中所做的功仅为相同终态最大功的 $1/10$, 该变化中从热源吸热多少?
- (A) 5000J (B) 500J (C) 50J (D) 100J
47. 公式 $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$ 不适用于什么变化?
- (A) 相变化 (B) 化学变化
(C) 简单状态变化 (D) 相变和化学变化
48. 反应 $2\text{A}_2(\text{s})+5\text{B}_2(\text{g})\longrightarrow 2\text{A}_2\text{B}_5(\text{g})$ 的内能变化 $\Delta U_{298}=63\text{kJ}$,

则 ΔH_{298} 应为多少?

(A) 84kJ (B) 67kJ (C) 54kJ (D) 42kJ

49. 常压下一10℃过冷的水变成-10℃的冰,在此过程中,体系的 ΔG 与 ΔH 如何变化?

(A) $\Delta G < 0, \Delta H > 0$ (B) $\Delta G > 0, \Delta H > 0$

(C) $\Delta G = 0, \Delta H = 0$ (D) $\Delta G < 0, \Delta H < 0$

(E) $\Delta G = 0, \Delta H < 0$

50. 若家用冰箱在室内打开冷藏柜门工作,下列说法哪个正确?

(A) 可以降低室温 (B) 有利于节约用电

(C) 会使室温升高 (D) 不需耗电

(E) 不会改变室温

51. 生成热(298K) $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$: $-242\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}(\text{气})$: $-110\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则下列反应:

$\text{H}_2\text{O}(\text{气}) + \text{C}(\text{石墨}) = \text{H}_2(\text{气}) + \text{CO}(\text{气})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是多少?

(A) $131\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $-352\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(C) $352\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $20.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(E) $-131\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

52. 利用氧弹量热法测定燃烧热的原理是根据哪一条?

(A) $Q_p = Q_v$ (B) $Q_p = Q_v + \Delta nRT$

(C) $Q_p = \Delta nRT$

53. 对于碳酸钡的热分解,其 ΔH 和 ΔS 的数值属于下列哪种情况(等温等压过程)?

(A) ΔH 和 ΔS 都是正值

(B) ΔH 和 ΔS 都是负值

(C) ΔH 是正值, ΔS 是负值

(D) ΔH 是负值, ΔS 是正值

54. $\text{H}_2\text{O}(\text{液}, 100^\circ\text{C}, 101.3\text{kPa}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{气}, 100^\circ\text{C}, 101.3\text{kPa})$ 由上述的始态到终态,不论过程如何,设 $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$ 为理想气体,体系所吸收的热量 Q 为何?

- (A) 不可能大于 ΔH (B) 一定等于 ΔH
 (C) 可能小于 ΔH (D) 一定等于 ΔU
 (E) 不可能小于 ΔU
55. $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 适合于下列过程中的哪一个?
 (A) 恒压过程 (B) 绝热过程
 (C) 恒温过程 (D) 可逆相变过程
56. 拉乌尔定律是关系什么变化的?
 (A) 沸点升高 (B) 渗透压降低
 (C) 沸点降低 (D) 蒸气压降低
 (E) 冰点降低
57. 下列各量中称做偏摩尔量的是哪个?
 (A) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}}$ (B) $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}}$
 (C) $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ (D) $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}}$
58. 在 101.3kPa 下 900g 水中可溶某气体为 0.003mol, 202.6kPa 下为 0.006mol, 阐明这种现象的定律是哪一个?
 (A) 道尔顿分配律 (B) 拉乌尔定律
 (C) 波义耳定律 (D) 亨利定律
59. 101℃时, 水在多大外压下沸腾?
 (A) 101.3kPa (B) 1013kPa
 (C) 略高于 101.3kPa (D) 略低于 101.3kPa
60. 根据特鲁顿(Trouton)定律, 每摩尔液体的蒸发潜热除以它的正常沸点是一个常数, 该常数($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)为多大?
 (A) 26.3 (B) 3.85 (C) 87.9 (D) 7.78
61. 蒸馏时, 组分和温度均不发生变化的溶液叫做什么?
 (A) 理想溶液 (B) 共沸混合物
 (C) 饱和溶液 (D) 过饱和溶液
62. 水的质量摩尔冰点常数等于多少?

- (A) 0.51 (B) 1.00 (C) 27.3 (D) 1.86
63. 测定活度系数不能用下列哪种方法?
 (A) 凝固点降低法 (B) 电动势法
 (C) 量热法 (D) 蒸气压法
64. 在什么条件下 CO_2 在水中的溶解度最大?
 (A) 高温和低压 (B) 高温和高压
 (C) 低温和高压 (D) 低温和低压
 (E) 往溶液另加 HCl
65. 在常压下,共沸混合溶液怎样分离?
 (A) 可以通过精馏将各组分分离
 (B) 可以通过一次蒸馏将各组分分离
 (C) 不能通过精馏将各组分分离
66. 如果制备 0.1mol 下列溶质的水溶液,哪一种溶液的冰点最低?
 (A) MgCl_2 (B) MgSO_4 (C) Na_2SO_4
 (D) NaCl (E) Na_3PO_4
67. 如用被油沾污的滤纸过滤带有沉淀的水溶液,发生的将是下列现象中的哪一种?
 (A) 沉淀通过而水不能通过滤纸
 (B) 水能透过,但沉淀不能通过滤纸
 (C) 水和沉淀都不能通过滤纸
68. 理想溶液形成时,哪个态函数的变化等于零?
 (A) $\Delta H=0$ (B) $\Delta V=0$ (C) $\Delta G=0$ (D) $\Delta S=0$
69. 溶剂服从拉乌尔定律,溶质服从亨利定律的溶液是哪一种?
 (A) 理想溶液 (B) 非理想溶液
 (C) 理想稀溶液
70. A 和 B 形成一个理想溶液,25℃时纯 A 的蒸气压是 13.3kPa,纯 B 的蒸气压是 0。B 溶于 A 后溶液蒸汽压为 12.7kPa,溶液中物质 B 的摩尔分数 x_B 是多少?

- (A) $x_B = 0.100$ (B) $x_B = 0.0500$
 (C) $x_B = 0.0710$ (D) $x_B = 0.345$
71. 0.450g 的非电解质化合物溶于 30.0g 的水中,凝固点降低 0.150K,此化合物的相对分子质量等于多少?
 (A) 186 (B) 83.2 (C) 100
 (D) 204 (E) 50
72. 物质 X 较易溶于四氯化碳而不易溶于水,其分配系数为 20,问 $10\text{cm}^3 C_x = 0.10\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 X 溶液用 10cm^3 四氯化碳萃取一次后,水层中的 X 的浓度等于多少?
 (A) $0.01\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ (B) $0.095\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 (C) $0.05\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ (D) $0.0025\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 (E) $0.005\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
73. 苯的沸点是 80°C ,应用特鲁顿(Trouton)规则,求苯在沸点下的气化热约为多少?
 (A) $31\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $22\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) $7.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (E) $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
74. 100°C 时,纯 A 和纯 B 液体的蒸气压分别为 50.7 和 151kPa, A 和 B 的某混合物为理想溶液,且在 100°C 和 101kPa 沸腾,则 A 在平衡蒸气中的摩尔分数等于多少?
 (A) $\frac{1}{3}$ (B) $\frac{1}{4}$
 (C) $\frac{1}{2}$ (D) $\frac{3}{4}$
75. 在 250g 水中溶解 30g 尿素,问所得溶液的凝固点为多少?
 (A) -0.52°C (B) -1.04°C
 (C) -1.86°C (D) -3.72°C
76. 没有缔合现象的液体,已知其正常沸点,根据什么规律求蒸发时的焓变 ΔH ?
 (A) 贝蒂(Beattie)方程

- (B) 杜朗-柏替(Dulong-Petit)定律
(C) 安脱宁(Antoine)公式
(D) 特鲁顿(Trouton)规则
77. 于饱和食盐溶液中通入 HCl 气体,即析出 NaCl 晶体其原因是什么?
(A) 盐效应 (B) 同离子效应
(C) 催化作用 (D) 水分蒸发的结果
78. 纯物质的三相点,其自由度为多少?
(A) 4 (B) 3 (C) 2 (D) 1 (E) 0
79. 在 0°C 和 101.3kPa 下,1dm³ 水能溶解 49cm³O₂ 和 23.5cm³N₂, 在标准状态下,1dm³ 水约能溶解多少 cm³ 空气?
(A) 25.5 (B) 28.6 (C) 72.5 (D) 96.0
80. 杠杆规则适用于什么情况?
(A) 相平衡 (B) 化学平衡
(C) 热平衡 (D) 动力平衡
81. HCl 与水组成的恒沸点溶液是什么?
(A) 化合物 (B) 络合物
(C) 非化合物 (D) 加合物
82. 制备出的纯 CuSO₄ · 5H₂O 结晶为保持其结晶水不变,应和下列什么物质一起放置在密闭容器内?
(A) P₂O₅ (B) 水
(C) 无 (D) 浓 H₂SO₄
83. 根据克劳修斯公式: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 可知,增加压力时水的冰点如何变化?
(A) 上升 (B) 下降 (C) 不变
84. 在相图中有许多种相点,在哪一个相点上只存在一个相?
(A) 沸点 (B) 临界点
(C) 熔点 (D) 低共熔点

(E) 三相点

85. 锡瘟(锡疫)是锡发生的什么变化?
(A) 催化氧化 (B) 多晶转变
(C) 电化腐蚀 (D) 锡的挥发
86. 已知正戊烷的正常沸点是 36°C , 则正戊烷的摩尔汽化热大约是多少(以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示)?
(A) 8.8 (B) 13.4 (C) 3.2 (D) 27
87. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的饱和蒸汽压高于同温下苯的饱和蒸汽压, 因此在相同的外压下, 它们的沸点相比, 大小如何?
(A) $T_{\text{乙醇}} > T_{\text{苯}}$ (B) $T_{\text{乙醇}} < T_{\text{苯}}$
(C) $T_{\text{乙醇}} = T_{\text{苯}}$
88. 燃料电池可将化学能转变为电能, 其热-功转换效率怎样?
(A) 等于卡诺机 (B) 小于卡诺机
(C) 大于卡诺机 (D) (A) 和 (B)
89. 某体系含有 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及水蒸汽, 此体系独立组分数、相数及自由度分别是多少?
(A) 2, 3, 2 (B) 2, 2, 1
(C) 3, 2, 2 (D) 3, 3, 1
(E) 2, 3, 1
90. 固态的 NH_4HS 放入一抽空的容器中, 并达到化学平衡, 其组分数、独立组分数、相数及自由度分别是多少?
(A) 1, 1, 1, 2 (B) 1, 1, 3, 0
(C) 3, 1, 2, 1 (D) 3, 2, 2, 2
91. 在常压下, 碘溶于 $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ 体系, 如无固体碘存在, 体系的自由度是多少?
(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
92. Na_2CO_3 可形成三种水合盐: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 在常压下, 将 Na_2CO_3 投于冰-水混合物中达三相平衡时, 若一相是冰, 一相是 Na_2CO_3 水溶液, 则另一相

是什么?

- (A) Na_2CO_3 (B) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(C) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

93. A 及 B 二组分组成的凝聚体系能生成三种稳定的化合物, 则于常压下在液相开始冷却的过程中, 最多有几种固相同时析出?

- (A) 4 种 (B) 5 种 (C) 2 种 (D) 3 种

94. 碳酸钠与水可形成下列化合物:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 试指出在常压下与碳酸钠水溶液和冰共存的含水盐最多有几种?

- (A) 1 种 (B) 2 种 (C) 3 种 (D) 0 种

95. 在一刚性密闭容器内, 某温度下, 反应 $\text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3$ 已达平衡, 如投入 CaO 或 CaCO_3 , CO_2 的浓度分别怎样变化?

- (A) 减少, 增加 (B) 减少, 不变
(C) 不变, 不变 (D) 不变, 增加

96. 加压于冰, 冰可部分熔化成水, 这是什么原因?

- (A) 加压生热 (B) 冰的晶格受压崩溃
(C) 冰熔化时吸热 (D) 冰的密度小于水
(E) 冰的密度大于水

97. 二种金属熔融形成低共熔混合物, 在低共熔点的自由度是多少?

- (A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3

98. 在第一种物质中加入第二种物质后, 二者的熔点发生什么变化?

- (A) 总是下降 (B) 总是上升
(C) 可能上升也可能下降
(D) 服从拉乌尔定律

99. 区域熔融主要用于哪些方面?

- (A) 纯化 (B) 匀化

(C) 烧结 (D) (A)或(B)

100. 0°C 的定义是什么?

- (A) 在 101.33kPa 压力下,冰和水平衡时的温度
(B) 冰、水、水蒸气三相平衡时的温度
(C) 冰的蒸气压和水的蒸气压相等的温度
(D) 压力为 101.33kPa 下被空气饱和了的水和冰平衡时的温度
(E) 压力在 101.33kPa 时,冰、水、水蒸气三相共存时的温度

101. 某平衡体有 $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{KCl}(\text{s})$, $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Br}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。欲描述该体系的热力学状态需要几个独立态参量?

- (A) 5 (B) 4 (C) 3 (D) 2

102. 在定温下气相反应的 K_p 有什么特点?

- (A) 恒为常数 (B) 恒等于 K_c
(C) 随压力而变 (D) 与压力无关

103. 空用冰箱制冷的主要原理是什么?

- (A) 冷剂的绝热膨胀 (B) 冷剂液体的蒸发
(C) 冷剂的 J-T 效应 (D) 以上都是

104. 已知反应 $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的平衡常数为 K_i , 在同样条件下反应 $\text{NH}_3(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 K'_i , 二个平衡常数之间有何关系?

- (A) $K_i = K'_i$ (B) $K_i = \frac{1}{K'_i}$
(C) $K_i = K'^2_i$ (D) $K_i = \left(\frac{1}{K'_i}\right)^2$

105. 在一定温度下,将 1molSO_3 放入 1dm^3 的反应器内,当反应 $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 达到平衡时,容器内有 0.6mol 的 SO_2 ,用浓度表示的平衡常数是什么? ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

- (A) 0.36 (B) 0.68 (C) 0.45

- (D) 0.54 (E) 0.18
106. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 在 450°C 下的平衡常数 K_x 是 60, 在 450°C 与 2molH_2 和 0.3molI_2 成平衡的 HI 的量应为多少? (mol)
- (A) 6 (B) 1/100
(C) 36 (D) 条件不够, 不能计算
107. 温度为 273K 的恒温槽中, 将 1V 电压加在 1Ω 的电阻丝上, 273 秒后, 电阻丝的熵变为多少?
- (A) $1\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (B) $-1\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
(C) 0 (D) 不一定
108. 压力升高时, 单组分物质的熔点将如何变化?
- (A) 升高 (B) 降低
(C) 不变 (D) 不一定
109. 对于反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 其平衡常数 K_p 和 K_c 有何关系?
- (A) $K_p = 1$ (B) $K_p = K_c$
(C) $K_p > K_c$ (D) K_p 的单位 Nm^{-2}
110. 气体反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 设各气体皆为实际气体, 此反应的 ΔG 和 ΔG^\ominus 与体系总压有何关系?
- (A) ΔG 和 ΔG^\ominus 皆与体系总压无关
(B) ΔG 和 ΔG^\ominus 皆与体系总压有关
(C) ΔG 与体系总压有关, ΔG^\ominus 与总压无关
(D) ΔG 与体系总压无关, ΔG^\ominus 与总压有关
111. 如下反应: $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ 反应物和产物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 分别为 209 及 125。在 25°C 、 101.3kPa 下, 下列说法哪一条正确?
- (A) 不能自发进行
(B) 平衡时 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$
(C) 能自发进行

- (D) 平衡时 ΔG 达到最大
112. 液态氯相对于气态氯的标准自由能为 $4795\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。25℃时其饱和蒸气压为多少 kPa ($101.3\text{kPa} = 1\text{大气压}$)?
(A) 103.3 (B) 202.6 (C) 303.9 (D) 699.0
113. 如果反应的标准自由能变化是负值,反应的 K_p 值有何特点?
(A) <0 (B) <1 (C) $=1$ (D) >1
114. 25℃时水的饱和蒸气压为 3.17kPa ,则反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 K_p 等于多少 kPa?
(A) 104.5kPa (B) 3.17kPa
(C) 10.1kPa (D) 20.3kPa
115. 在一定体积的已达到平衡的反应体系 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ 中,加入一定量的 N_2 气时,平衡将如何变化?
(A) 向左移动 (B) 不移动
(C) 由于总压力增加,平衡向右移动
116. 已知 $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 $\Delta_r H_m = -373\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,使 NO 和 CO 转化率增加的条件是什么?
(A) 高温高压 (B) 低温高压
(C) 低温低压 (D) 高温低压
117. 对于可逆反应 $\text{C}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{气}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{气}) + \text{H}_2(\text{气})$
 $\Delta_r H_m = 131\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,下列说法哪个正确?
(A) 升高温度平衡常数变大
(B) 升高温度平衡常数减小
(C) 增加反应压力对平衡无影响
(D) 升高温度,C 的转化率减小
118. 反应 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 压力增大 1 倍,发生什么现象?
(A) 使反应进行到底 (B) 使平衡向右移动

- (C) 不改变平衡 (D) 使平衡向左移动
119. PCl_5 的分解反应是 $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, 在 200°C 达到平衡时, PCl_5 有 48.5% 分解, 在 300°C 达到平衡时, 有 97% 分解, 此反应属什么类型?
- (A) 放热反应 (B) 吸热反应
(C) 不放热也不吸热 (D) 无法计算
120. 1mol 理想气体温度升高 1K, 其总平均动能将升高多少?
- (A) 12.5J (B) 20.3J (C) 17.5J (D) 6.32J
121. 单原子分子的平均动能是由几个量子数决定的?
- (A) 1 (B) 0 (C) 2 (D) 4 (E) 3
122. 在很高的温度下, PH_3 气体的恒容热容 C_V 是多少?
- (A) $3/2R$ (B) $3R$ (C) $6R$ (D) $9R$
123. 测定分子中的原子核间距最常用的方法是哪一种?
- (A) 紫外-可见光谱 (B) 振动光谱
(C) 转动光谱 (D) 质谱
(E) 顺磁共振谱
124. 气体分子的能级间隔减小, 一般按下列哪种次序?
- (A) 电子、振动、转动、平动 (B) 平动、转动、振动、电子
(C) 平动、电子、振动、转动 (D) 振动、电子、转动、平动
125. 按照 Maxwell-Boltzmann 分配定律, 每个气体分子平均平动能等于多少?
- (A) $\frac{kT}{2}$ (B) RT (C) $\frac{3kT}{2}$
(D) kT (E) $\frac{5kT}{2}$
126. 下列数值中哪个是普朗克(Plank)常数?
- (A) $1.38 \times 10^{-30} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
(B) $1.38 \times 10^{-16} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
(C) $6.02 \times 10^{-27} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
(D) $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$

- (E) $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
127. 玻尔兹曼常数(Boltzmann) k 的数值是哪一个?
 (A) $1.987 \text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$
 (B) $8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
 (C) $1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (D) $1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
128. 氮气钢瓶出口接有减压阀,钢瓶的出口阀和所接的减压阀关闭时,二者的旋转方向分别如何?
 (A) 都为顺时针 (B) 顺时针,反时针
 (C) 反时针,顺时针 (D) 都为反时针
129. Weston 标准电池的电动势约为何值?
 (A) 1.02V (B) 1.20V (C) 1.82V (D) 2.20V
130. 哪位科学家提出了强电解质完全电离的理论?
 (A) Arrhenius (B) Ostwald
 (C) Brønsted (D) Debye-Hückel
 (E) Lewis
131. 电导分析中两极间的电阻与下列因素有关,只有哪一个因素除外。
 (A) 使用的电极种类 (B) 电极间距离
 (C) 温度 (D) 存在的离子类型
 (E) 存在的每种离子的浓度
132. 无限稀释时,NaCl 的摩尔电导率为 $126.5 \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,测定某浓度 NaCl 溶液中的 Cl^- 离子的迁移数为 0.600,该溶液中 Na⁺ 离子的摩尔电导率是多少? $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 (A) 75.9 (B) 0.400 (C) 50.6
 (D) 63.25 (E) 0.500
133. 氟化钙饱和溶液的浓度是 $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,它的溶度积常数是多少?
 (A) 2.6×10^{-9} (B) 4×10^{-8}

- (C) 3.2×10^{-11} (D) 8×10^{-12}
 (E) 8×10^{-10}
134. 用 1.5F 电量可以从 CuSO_4 溶液中电解出几克铜? (相对原子质量: $\text{Cu}=64, \text{S}=32, \text{O}=16$)
 (A) 16 (B) 32 (C) 48 (D) 64 (E) 128
135. 25°C , 常压下以 1A 电流电解硫酸铜溶液, 析出 0.1mol 铜, 需时间大约多久?
 (A) 20.2h (B) 5.4h (C) 2.7h (D) 1.5h
136. 1MNaCl 水溶液在稍高于 -3.72°C 时结冰, 对此现象最好的解释是哪一种?
 (A) NaCl 不完全缔合 (B) 形成氢键
 (C) 溶剂蒸气压升高 (D) 离子互吸
 (E) 离子互斥
137. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在电解池阴极上沉积出 1mol 金属铜, 应通过多少电量?
 (A) 6.032×10^{23} 个电子 (B) 1F
 (C) 2mol 电子 (D) 96500C
138. 用铜电极电解 CuCl_2 的水溶液, 在阳极上发生什么现象?
 (A) 析出氧气 (B) 析出氯气
 (C) 析出铜 (D) 铜电极溶解
139. 等径球密堆积时的配位数是多少?
 (A) 4 (B) 6 (C) 8 (D) 12
140. 在下列化合物中, 哪个不能在 $\lambda_m - \sqrt{c}$ 图上用外推法求无限稀的摩尔电导率?
 (A) NaCl (B) CH_3COOH
 (C) CH_3COONa (D) HCl
141. 用一支干净的玻璃滴管, 先滴出纯水后滴出同温度的白酒, 各滴 10 滴并称其重量, 分别为 $W_{\text{水}}$ 和 $W_{\text{酒}}$, 二者关系如何?
 (A) $W_{\text{水}} > W_{\text{酒}}$ (B) $W_{\text{水}} = W_{\text{酒}}$

- (C) $W_{\text{水}} < W_{\text{酒}}$ (D) 不能确定
142. 盐桥中的物质是什么?
(A) NaCl 和琼脂 (B) KCl 和石花菜
(C) KCl 和明胶 (D) 与半电池相同的盐和糊精
143. 电镀锌时,阳极用什么材料?
(A) 铜 (B) 石墨 (C) 铂 (D) 锌
144. 在电导测量实验中,需要用交流电而不用直流电。其原因是什么?
(A) 增大电流 (B) 保持溶液不致升温
(C) 防止在电极附近溶液浓度的变化
(D) 简化测量电阻的线路
(E) 准确测定电流的平衡点
145. 溶液的电导是在溶液中通过电流测定的,可以使用什么电源?
(A) 高频交流电 (B) 高压直流电
(C) 中频交流电 (D) 低压直流电
146. 在测定半电池 $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(m)$ 的电极电位时,下列四种盐桥中哪一种是不能采用的?
(A) KCl(饱和) (B) KNO_3
(C) NH_4NO_3 (D) K_2SO_4
147. pH 计是利用哪种电学性质测定水溶液中氢离子的活度的?
(A) 电位 (B) 电容 (C) 电阻
(D) 电感 (E) 电导
148. pH 计上所用的指示电极是什么电极?
(A) 甘汞电极 (B) 玻璃电极
(C) 氯化银电极 (D) 铂电极
149. 下列什么盐的水溶液能够用来清洗金属表面?
(A) Na_2SO_4 (B) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
(C) NH_4Ac (D) NH_4Cl

150. 电池 $\text{H}_2(101.3\text{kPa})|\text{HI}(m=0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\|\text{AgI}|\text{Ag}|\text{AgI}|\text{HI}(m=0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{H}_2(101.3\text{kPa})$ 的电动势约为多少?
- (A) $2\times 0.0591\text{V}$ (B) -0.0591V
 (C) $+0.0591\text{V}$ (D) $\frac{1}{2}\times 0.0591\text{V}$
 (E) -0.1182V
151. 已知标准电极电位的数值为:
 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}=0.77\text{V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus}=0.15\text{V}$, 若利用反应 $2\text{Fe}^{3+}+\text{Sn}^{2+}=\text{Sn}^{4+}+2\text{Fe}^{2+}$ 组成原电池, 其标准电动势 E^{\ominus} 的数值是多少?
- (A) 0.62V (B) 1.39V (C) 0.92V (D) 1.07V
152. 银锌电池 $\text{Zn};\text{Zn}^{2+}\|\text{Ag}^{+};\text{Ag}$, 已知 $\phi_{\text{Zn}^{2+},\text{Zn}}^{\ominus}=-0.761\text{V}$, $\phi_{\text{Ag}^{+},\text{Ag}}^{\ominus}=0.799\text{V}$, 所产生的标准电动势(V)是多少?
- (A) 1.180 (B) 0.038 (C) 0.076
 (D) 2.359 (E) 1.560
153. 在恒温、恒压、可逆的放电过程中, 电池所吸收的热量等于什么?
- (A) ΔH (B) ΔU
 (C) ΔG (D) ΔF
 (E) $T\Delta S$
154. 某“A”用弹式量热计进行量热实验后写道:“ $\Delta H=\Delta U+p\Delta V$, 由于实验是恒容过程, $\Delta V=0$, 故 $\Delta H=\Delta U$ ”。某“B”在做完电动势实验后写道:“由于体系做了有用功, 故体系的 $\Delta H\neq Q_p$ ”。问:
- (A) “A”正确, “B”不正确 (B) “A”不正确, “B”正确
 (C) “A”不正确, “B”不正确 (D) “A”正确, “B”正确
155. 常用三种甘汞电极, 即(1)饱和甘汞电极; (2) 摩尔甘汞电极
 (3) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极。反应式为:

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 25℃时三者的标准电极电位 φ^\ominus 相比大小如何?

- (A) $\varphi_1^\ominus > \varphi_2^\ominus > \varphi_3^\ominus$ (B) $\varphi_2^\ominus > \varphi_1^\ominus > \varphi_3^\ominus$
 (C) $\varphi_3^\ominus > \varphi_2^\ominus > \varphi_1^\ominus$ (D) $\varphi_1^\ominus = \varphi_2^\ominus = \varphi_3^\ominus$

156. 下列等式中哪一个适用于化合物 $\text{M}_{\nu+}\text{X}_{\nu-}$ 的溶液?

- (A) $\alpha_+ = a_{\text{MX}}$ (B) $\alpha_{\pm} = a_{\text{MX}}^{\nu_+ + \nu_-}$
 (C) $\alpha_{\pm} = \nu_+ \cdot \nu_- \cdot \text{MX}$ (D) $\alpha_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{a_{\text{MX}}}$

157. 将两铂丝分别浸入浓度 m_B 为 $0.2\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{Sn}^{2+}$ 和 $0.02\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{Sn}^{4+}$ 的溶液中, 构成电池的电动势 V 可用哪一个式子表示?

- (A) $E^\ominus + \frac{0.059}{2}$ (B) E^\ominus
 (C) $E^\ominus - 0.059$ (D) $E^\ominus + 0.059$
 (E) $E^\ominus - \frac{0.059}{2}$

158. 下列哪一种氧化剂, 由于所在溶液的 H^+ 浓度由 $c = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 降低到 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其克式量电位降低得最多?

- (A) IO_3^- (B) MnO_4^-
 (C) Fe^{3+} (D) I_2

159. 25℃时, 反应 $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 达到平衡时, 其平衡常数为多少(已知 25℃时, $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^\ominus = 0.14\text{V}$, $E_{\text{SO}_2/\text{S}}^\ominus = 0.45\text{V}$)?

- (A) 1.0×10^{-21} (B) 1.0×10^{21}
 (C) 0.5×10^{29} (D) 0.13×10^{-26}

160. 液体粘度与温度的关系可用哪一个方程式表示?

- (A) $\eta = AT$ (B) $\eta = AT^2$
 (C) $\eta = AT^{-1}$ (D) $\eta = A \exp(\Delta E/RT)$

161. 外加直流电场于胶体溶液, 向某一电极方向运动的只是什么?

- (A) 胶核 (B) 紧密层

(C) 胶团 (D) 胶粒

162. $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 加氨水可以制备稳定的氧化铁溶胶, 胶体粒子带什么电?

(A) 在 pH 较大时带负电 (B) 在 pH 较大时带正电
(C) 总是带正电 (D) 总是带负电

163. 一个气泡若分散成直径为原来 $1/10$ 的小气泡, 其单位体积所具有的表面积为原来的几倍?

(A) 1 倍 (B) 100 倍 (C) 10 倍 (D) 0.1 倍

164. 若用 σ 用 c_2 分别表示表面张力和浓度, 则加入表面活性物质后, 下列何式成立?

(A) $\frac{d\sigma}{dc_2} > 0$ (B) $\frac{d\sigma}{dc_2} < 0$
(C) $\frac{d\sigma}{dc_2} = 0$ (D) $\left| \frac{d\sigma}{dc_2} \right| > 0$

165. 雪花膏是什么体系?

(A) 高分子溶液 (B) 水包油乳状液
(C) 油包水乳状液 (D) 凝胶

166. 蓝黑墨水与红墨水分别是什么溶液?

(A) 真溶液, 真溶液 (B) 胶体溶液, 真溶液
(C) 胶体溶液, 胶体溶液 (D) 真溶液, 胶体溶液

167. 混合等体积的 $0.08\text{mol} \cdot \text{dm}^3\text{KI}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^3\text{AgNO}_3$ 溶液得到一溶胶体系, 在该体系中分别加入下述三个电解质: (1) MgSO_4 , (2) CaCl_2 , (3) Na_2SO_4 , 则其聚沉能力的相对大小如何?

(A) (1) > (2) > (3) (B) (2) > (1) > (3)
(C) (3) > (1) > (2) (D) (3) > (2) > (1)

168. 对于亲水性固体表面, 其表面张力间的关系是什么?

(A) $\sigma_{\text{固}-\text{水}} > \sigma_{\text{固}-\text{空气}}$ (B) $\sigma_{\text{固}-\text{水}} < \sigma_{\text{固}-\text{空气}}$
(C) $\sigma_{\text{固}-\text{水}} = \sigma_{\text{固}-\text{空气}}$ (D) 不能确定

169. 以 AgNO_3 的稀溶液与 KI 的稀溶液作用时, 若 AgNO_3 过量,

则生成的溶胶有何特点?

- (A) 带正电 (B) 带负电
(C) 不带电 (D) 生成沉淀

170. 加入哪一种下列同浓度的溶液,能使硫化亚砷(As_2S_3)胶体溶液凝聚最快?

- (A) NaCl (B) CaCl_2
(C) Na_3PO_4 (D) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

171. 粘度系数的量纲是什么(m 为质量, L 为长度, t 为时间)?

- (A) $m^{-2}lt$ (B) $ml^{-1}t^{-1}$
(C) mlt^{-1} (D) $m^{-1}lt$

172. 当温度增加时,膜的表面张力通常怎样变化?

- (A) 不变 (B) 增加
(C) 减小 (D) 不确定的变化

173. 一个带活塞的玻璃管两端有两个大小不同的肥皂泡,当开启活塞,两肥皂泡相通时有何变化?

- (A) 小泡变大,大泡变小
(B) 小泡变小,大泡变大
(C) 小泡变小,大泡不变
(D) 小泡不变,大泡变小

174. 均匀的牛奶是胶体悬乳液,从其中沉淀脂肪和蛋白质的方法是什么?

- (A) 加入一些酒精 (B) 过滤
(C) 加入酸 (D) 搅拌

175. 以下五种性质中,哪一种不是胶体的特性?

- (A) 电导 (B) 电泳 (C) 电渗
(D) 布朗运动 (E) 沉降

176. 标明下列五种体系中哪一种是非胶体;

- (A) 浊液 (B) 牛奶 (C) 雾 (D) 烟 (E) 空气

177. 同一液体其弯曲液面的蒸气压 p_1 与水平液面的蒸气压 p_2

相比,二者大小如何?

(A) $p_1 > p_2$ (B) $p_1 < p_2$

(C) $p_1 > p_2$ 或 $p_1 < p_2$ (C) $p_1 = p_2$

178. 恒容时, $aA \longrightarrow eE + fF$ 的反应速率可用任何一种反应物或生成物的浓度变化来表示,它们之间的关系是什么?

(A) $-a \frac{dC_A}{dt} = e \frac{dC_E}{dt} = f \frac{dC_F}{dt}$

(B) $\frac{dC_A}{dt} = \frac{e}{a} \frac{dC_E}{dt} = \frac{f}{a} \frac{dC_F}{dt}$

(C) $-\frac{f}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{f}{e} \frac{dC_E}{dt} = \frac{dC_F}{dt}$

(D) $\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{e} \frac{dC_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dC_F}{dt}$

179. 某放射性元素的衰变服从指数定律 $N = N_0 \exp[-\lambda t]$, 则半衰期可用何式表示?

(A) λ (B) $\lambda \ln 2$ (C) $N_0 \lambda$ (D) $\ln 2 / \lambda$

180. 在光化学反应的初级过程中,其量子的效率等于多少?

(A) 大于 1 (B) 小于 1

(C) 等于 1 (D) 等于 0

(E) 不确定

181. 设 A, B 两个反应,其活化能和反应级数相同,反应的标准活化熵差 $\Delta_f^\ddagger S_{m,B}^\circ - \Delta_f^\ddagger S_{m,A}^\circ$ 为 $41.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 500K 时,此二反应之速率常数比 r_B/r_A 等于多少?

(A) 149 (B) 0.298 (C) 3.36 (D) 29.8

182. 某反应进行时,反应物浓度与时间成线性关系,则此反应之半衰期与反应物最初浓度有何关系?

(A) 无关 (B) 成正比

(C) 成反比 (D) 平方成反比

183. 氢和氧反应,而发生爆炸的条件是什么?

(A) 生成双自由基 (B) 大量引发

- (C) 自由基消除 (D) 直链速率增加
(E) 生成分子
184. 爱因斯坦是光化学采用的单位,该单位之值是什么?
(A) 6.02×10^{23} 量子 (B) 10 电子伏能量
(C) 3.70×10^{10} 激发分子 (D) 10^{-8} 秒
185. $\text{H} \cdot + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{H} : \text{H}$ 的反应是什么反应?
(A) 吸热反应 (B) 放热反应
(C) 不放热也不吸热 (D) 一级反应
(E) 零级反应
186. 在 300K 附近,温度增加 10K,一般化学反应的速度怎样变化?
(A) 没变化 (B) 约增加 1 倍
(C) 减少一半 (D) 约增加 10 倍
(E) 约增加 100 倍
187. 催化剂做不到的是什么?
(A) 加快反应的进行
(B) 在几个反应中可选择性地加快其中一、二个反应
(C) 改变某一反应的正逆向速度的比值
(D) 改变反应的选择性
188. 某化学反应比速常数的单位是 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,该反应的级数为几级?
(A) 2 (B) 1 (C) 0 (D) 3
189. 二级反应 $2\text{A} \rightarrow \text{产物}$ 的半衰期与什么因素有关?
(A) 与 A 的起始浓度无关
(B) 与 A 的起始浓度直接有关
(C) 与 A 的起始浓度成倒数关系
190. 过渡状态理论的一个基本假设是什么?
(A) 指前因子与温度无关
(B) 在反应物与活化络合物之间形成平衡

- (C) 过渡态比反应物多一个自由度
 (D) 两个分子必须碰撞
 (E) 反应速率与反应的活化能有关
191. 一反应, 无论其起始浓度如何, 完成 65% 反应的时间都相同, 那么该反应为几级反应?
 (A) 零级反应 (B) 一级反应
 (C) 二级反应 (D) 不能判断
192. 放射性元素 ^{238}U 的蜕变反应为一级反应。其半衰期为 4.51×10^9 年, 今有 $2\text{g } ^{238}\text{U}$ 经过 9.02×10^9 年后, 将还剩下多少?
 (A) 1g (B) 0.5g (C) 0.25g (D) 0.125g
193. 一物质的分解表明是一级反应, 在 60°C 下, 10min 分解 50%, 其速率常数 k 是多少?
 (A) 0.0693 l/min (B) 0.175 l/min
 (C) 0.0375 l/min (D) 0.853 l/min
194. 表明下述说法哪一种正确?
 (A) 凡是 $\Delta G^\circ > 0$ 的过程都不能自发进行
 (B) 一级反应就是单分子反应
 (C) 凡相变过程均为可逆过程
 (D) 以上三种说法都是错误的
195. HI 的 $\Delta H_{\text{生成}}$ 是负值, 而 HI 的 $\Delta S_{\text{分解}}$ 是正值, HI 分解的活化能 ΔE 是什么?
 (A) $\Delta E < \Delta H_{\text{分解}}$ (B) 0 (C) 负值
 (D) $\Delta E = \Delta H_{\text{分解}}$ (E) $\Delta E > \Delta H_{\text{分解}}$
196. 下列何者与阿佛加德罗常数无关?
 (A) 法拉第常数 (B) 爱因斯坦
 (C) 普朗克常数 (D) 波尔兹曼常数
 (E) 气体常数 R
197. 对连串反应 $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$, 请判断那种说法是正确的?
 (A) B 和 C 的浓度随时间一直上升

- (B) B 和 C 的浓度随时间一直下降
 (C) A 的浓度随时间上升, C 的浓度随时间下降
 (D) 上述三种说法都不正确
198. 某反应物, 反应了 $3/4$ 所需时间是反应了 $1/2$ 所需时间的 2 倍, 则此反应的级数为何?
 (A) 3 级 (B) 2 级 (C) 1 级 (D) 0 级
199. 在以下的五种反应中, 哪一种是基元反应?
 (A) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$
 (B) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$
 (C) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$
 (D) $\text{H}_2 + \text{D} \longrightarrow \text{HD} + \text{H}$
 (E) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
200. 化学反应的半衰期都和什么有关?
 (A) k, c_0 有关; (k, c_0 分别为反应的速率常数和初始浓度)
 (B) c_0 有关 (C) k 有关 (D) c_0 无关
201. 设有两个化学反应 A 和 B, 其活化能分别为 ΔE_A 与 ΔE_B ($\Delta E_A > \Delta E_B$)。若反应温度变化情况相同 (即均由 $T_1 \rightarrow T_2$) , 反应速率常数 k_A 和 k_B 的变化情况如何?
 (A) $K_A = k_A(T_2)/k_A(T_1)$ 值改变倍数大
 (B) $K_B = k_B(T_2)/k_B(T_1)$ 值改变倍数大
 (C) 两个反应 k 值改变倍数相同
 (D) 两个反应 k 值不改变
202. 若反应的 ΔH 为 $-110\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则活化能为何值?
 (A) 必然 $\leq 110\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (B) 必然 $\geq 110\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (C) 大于或小于 $100\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
203. 一个假想反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 其反应速度方程 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{-1}$, 如果 k 越大, 那么完成反应一半所需时间为多少?

- (A) 越大 (B) 越小
(C) 不变 (D) 不能判断
204. 设反应 $2A \rightarrow B$ 为二级反应。如 A 的起始浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在开始反应 1h 之后减少了一半, 那么在 2h 内, A 的浓度将为多少 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
(A) 0 (B) 0.125 (C) 0.333
(D) 0.25 (E) 0.49
205. 目前太阳能主要利用方式是什么?
(A) 太阳灶
(B) 太阳能发电
(C) 太阳光光解水为氢与氧
(D) 光合作用
206. 催化剂之所以能加快反应速度是因为什么?
(A) 改变了反应的平衡常数
(B) 降低了反应的活化能
(C) 降低了逆向的反应速度
(D) 降低了反应自由能
207. 气体在固体催化剂表面发生反应, 一般有几个步骤过程?
(A) 3 (B) 5 (C) 4 (D) 6 (E) 2
208. 在低于室温的温度下, 在固体表面上的气体吸附一般是什么形式?
(A) 化合 (B) 化学吸附
(C) 液化 (D) 物理吸附
209. 为了测定一个吸附剂的比表面, 要求吸附剂和吸附质之间最好的情况是什么?
(A) 只有物理吸附 (B) 只有化学吸附
(C) 既有物理吸附, 又有化学吸附
(D) 没有吸附
210. 催化反应中常存在:

反应物+催化剂 \longrightarrow 中间产物

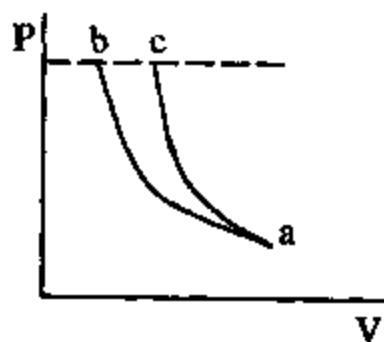
这一步骤。因此,下列说法何者正确?

- (A) 此过程愈易进行,催化剂活性愈大
 - (B) 此过程愈易进行,催化剂活性愈小
 - (C) 此过程进行得不能太易,也不能太难
 - (D) 催化剂的活性与此过程无关
211. 蒸气管外包二层绝热材料,导热系数小的应在哪一层,以减少热损失?
- (A) 内层
 - (B) 外层
 - (C) 中间层
212. 为了获得紫外光源,可用哪种灯?
- (A) 氢灯
 - (B) 钠光灯
 - (C) 白炽灯
 - (D) 以上都不能用
213. 恒温槽中的水银接触温度计的作用是什么?
- (A) 既作测温,又作控温
 - (B) 只能用于控温
 - (C) 只能用于测温
 - (D) 其它的用途
214. 氧气减压阀的使用时应注意什么?
- (A) 加油润滑
 - (B) 绝对禁油
 - (C) 油石棉绳密闭
 - (D) 橡皮垫圈密封
215. 制作铜-康铜热电偶时,其端点可用什么方法联结?
- (A) 电弧焊
 - (B) 锡焊
 - (C) 绞合
 - (D) 银焊
216. 可见光的波长范围在什么范围?
- (A) 200~400nm 之间
 - (B) 400~800nm 之间
 - (C) 800~500 μ m 之间
 - (D) 500 μ m~1cm 之间
217. 从误差的正态分布曲线表明,标准偏差在 $\pm 3\sigma$ 内的分析结果,占全部分析结果的百分之几?
- (A) 68.3%
 - (B) 95.0%
 - (C) 95.5%
 - (D) 99.8%
218. 峰值为 1.0V 的正弦波电压,其有效值是多少?

- (A) 0.50V (B) 0.707V (C) 1.00V (D) 1.414V
219. 欲测定 800℃左右温度,可选用哪一种测温元件或仪表?
 (A) 水银玻璃温度计
 (B) 镍铬-镍硅热电偶
 (C) 热敏电阻
 (D) 辐射光学高温计
220. 用半透膜把胶体与其它溶质分离的过程称为什么?
 (A) 电泳 (B) 渗析 (C) 胶溶 (D) 絮凝
221. 3℃时水的膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 则 α 之值为
 (A) $\alpha > 0$ (B) $\alpha > 1$ (C) $\alpha = 0$ (D) $\alpha < 0$
222. 1eV 的能量约相当于哪种波长的光子的能量?
 (A) 30nm (B) 3nm (C) 300nm
 (D) 1200nm (E) 120nm
223. 欲中和某废碱液需用酸,问下列几种酸中何者最经济?
 (A) 硝酸 (B) 硫酸 (C) 醋酸
 (D) 碳酸 (E) 氢氟酸
224. 下列产品中,哪种产品的生产(每吨)所耗电能最多?
 (A) 氨 (B) 硫酸 (C) 电石
 (D) 纯碱 (E) 液氯
225. 实验准确度不高时,所测量的数据怎样?
 (A) 分散 (B) 集中
 (C) (A)或(B) (D) (A)和(B)
226. 对蔗糖转化能起很好的催化作用的是什么试剂?
 (A) 铂 (B) 汞 (C) 盐酸
 (D) 乙醇 (E) 甲醇
227. 我国最常用的单相电源是哪一种?
 (A) 110V, 50Hz (B) 220V, 50Hz
 (C) 110V, 60Hz (D) 220, 60Hz

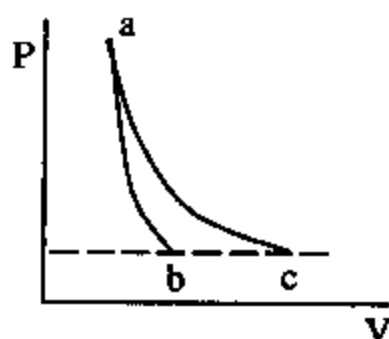
- (E) 24V, 直流
228. 如需得到 1.33Pa (10^{-2}mmHg) 的真空, 应采用什么泵?
(A) 水泵 (B) 机械油泵 (C) 扩散泵
(D) 钛泵 (E) 回流泵
229. 220V 市电经变压器降压, 用交流电压表或万用表测出其电压为 10V, 此值代表什么?
(A) 平均值 (B) 有效值 (C) 峰值 (D) 最可几值
230. 用缓冲瓶稳定体系的气压, 则调节体系压力的阀应安装在什么位置?
(A) 缓冲瓶与抽气机之间
(B) 体系和缓冲瓶之间
(C) 体系和压力计之间
(D) 放在何处关系不大
231. 可用哪一种方法减小分析测试中的偶然误差?
(A) 进行对照试验
(B) 进行空白试验
(C) 增加平行试验的次数
(D) 进行仪器的校准
232. 应选用何种温度计来测量某稀溶液的沸点升高值 ($\Delta T = 0.325^\circ\text{C}$)?
(A) 普通水银温度计
(B) 电阻高温计
(C) 热电偶温度计
(D) 贝克曼温度计
233. 从天然铀中分离 ^{235}U 的方法之一是什么?
(A) 电解 (B) 沉淀 (C) 气体扩散 (D) 滴定
234. 在下述四种电池(或仪器)中, 哪一种不能用作直流电源?
(A) 蓄电池 (B) 干电池
(C) 标准电池 (D) 直流稳压电源

235. 实验室中汞中毒主要由什么引起?
 (A) 汞化合物的蒸气
 (B) 金属汞的蒸气
 (C) Hg^{2+} (D) Hg^+
236. 实验室对三相 380V 电源必须带电检修时应注意什么?
 (A) 必须站在良好接地的金属板上
 (B) 必须处于良好绝缘的状态
 (C) 无论如何保护均违反操作规程
 (D) 无需任何防护
237. pH 计中的“定位”装置,是作为何种原因而设计的?
 (A) 作为 pH 计中电流指示的调零装置
 (B) 用于调节标准参比电极的电位
 (C) 作为 pH 计中电位计的调零装置
 (D) 用于调节玻璃电极的不对称电位
238. 理想气体从同一始态 a 出发,分别经等温可逆压缩和绝热可逆压缩,到达压力相同的终态 b 和 c(见下图)。若从始态 a 经绝热不可逆压缩到压力与 b、c 相同的终态 m, m 点应该落在何处?
 (A) b 点的左边 (B) c 点的右边
 (C) b 和 c 之间 (D) 不能确定



239. 理想气体从同一始态 a 出发, 分别经等温可逆膨胀和绝热可逆膨胀, 到达压力相同的终态 b 和 c (见下图)。若从始态 a 经绝热不可逆膨胀到压力与 b 、 c 相同的终态 n , n 点应该落在何处?

- (A) b 点的左边 (B) c 点的右边
(C) b 和 c 之间 (D) 不能确定



240. 将一毛细管插入蒸馏水中, 管内外水面高度有何差别?

- (A) 管内高 (B) 管内低
(C) 管内外相同 (D) 难说

参考答案

1. (D) 2. (B) 3. (A) 4. (A) 5. (D) 6. (C)
7. (A) 8. (C) 9. (B) 10. (A) 11. (C) 12. (B)
13. (A) 14. (E) 15. (E) 16. (D) 17. (D) 18. (C)
19. (C) 20. (C) 21. (C) 22. (C) 23. (D) 24. (B)
25. (C) 26. (B) 27. (C) 28. (A) 29. (E) 30. (E)
31. (B) 32. (C) 33. (E) 34. (B) 35. (C) 36. (D)
37. (B) 38. (A) 39. (C) 40. (A) 41. (C) 42. (D)
43. (C) 44. (B) 45. (E) 46. (B) 47. (C) 48. (C)
49. (D) 50. (C) 51. (A) 52. (B) 53. (D) 54. (B)

55. (D) 56. (D) 57. (C) 58. (D) 59. (C) 60. (C)
 61. (B) 62. (D) 63. (C) 64. (C) 65. (C) 66. (E)
 67. (C) 68. (A), (B) 69. (C) 70. (B) 71. (A)
 72. (E) 73. (A) 74. (B) 75. (D) 76. (D) 77. (B)
 78. (E) 79. (B) 80. (A) 81. (C) 82. (C) 83. (B)
 84. (B) 85. (B) 86. (D) 87. (B) 88. (C) 89. (E)
 90. (C) 91. (C) 92. (D) 93. (C) 94. (A) 95. (C)
 96. (D) 97. (A) 98. (C) 99. (D) 100. (D)
 101. (D) 102. (C) 103. (B) 104. (D) 105. (B)
 106. (A) 107. (C) 108. (D) 109. (B) 110. (C)
 111. (C) 112. (D) 113. (D) 114. (B) 115. (A)
 116. (B) 117. (A) 118. (C) 119. (B) 120. (A)
 121. (E) 122. (D) 123. (C) 124. (A) 125. (C)
 126. (D) 127. (D) 128. (B) 129. (A) 130. (D)
 131. (A) 132. (C) 133. (C) 134. (C) 135. (B)
 136. (D) 137. (C) 138. (D) 139. (B) 140. (B)
 141. (A) 142. (B) 143. (D) 144. (C) 145. (C)
 146. (A) 147. (A) 148. (B) 149. (D) 150. (B)
 151. (A) 152. (E) 153. (E) 154. (B) 155. (C)
 156. (D) 157. (E) 158. (B) 159. (B) 160. (D)
 161. (D) 162. (C) 163. (C) 164. (B) 165. (B)
 166. (B) 167. (C) 168. (B) 169. (A) 170. (D)
 171. (B) 172. (C) 173. (B) 174. (C) 175. (A)
 176. (E) 177. (C) 178. (C) 179. (D) 180. (C)
 181. (A) 182. (B) 183. (A) 184. (A) 185. (B)
 186. (B) 187. (C) 188. (C) 189. (C) 190. (B)
 191. (B) 192. (B) 193. (A) 194. (D) 195. (E)
 196. (C) 197. (D) 198. (B) 199. (D) 200. (C)
 201. (A) 202. (C) 203. (B) 204. (C) 205. (D)

206. (B) 207. (B) 208. (D) 209. (A) 210. (C)
211. (A) 212. (A) 213. (B) 214. (B) 215. (A)
216. (B) 217. (D) 218. (B) 219. (B) 220. (B)
221. (D) 222. (D) 223. (B) 224. (C) 225. (C)
226. (C) 227. (B) 228. (B) 229. (B) 230. (A)
231. (C) 232. (D) 233. (C) 234. (C) 235. (B)
236. (B) 237. (D) 238. (B) 239. (C) 240. (D)

附 录

《综合化学》试题举例

一、问答题(5分)(每题1分)

1. 写出一位获得诺贝尔奖金的华裔化学家的姓名。
2. 如果你从事A领域的研究,某国外学者来访时报告中说:“ $\times\times\times\times$ (姓名)在A领域近来有重要突破。”报告人已离去。你有何办法能迅速找到他提供的信息?
3. 泡沫塑料制的一次性快餐饭盒用后,为何不宜掩埋或焚烧处理?
4. 我国有关部门明令禁止用上述饭盒,并已限期停止生产。你认为,有其它价廉适用的材料可以代替吗?

二、选择题(95分)

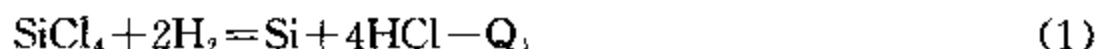
选择正确的答案(A,B,C,D或E)填在题号前面的方框内。(每题1分)

5. 致冷剂氟利昂能对大气中臭氧层造成破坏,这是由于所含以下元素中的一种所引起的:
(A) 氟 (B) 氯
(C) 溴 (D) 碘
6. 激光视盘中使用的半导体激光材料(波长780~790nm)是:
(A) GaAlAs (B) $Y_3Al_5O_{12}$
(C) ZnS (D) $CaNb_2O_6$
7. 区分晶体和非晶体常用方法是:
(A) 差热分析 (B) 分光光度
(C) X射线衍射 (D) 色谱法
8. 0℃时,水的蒸气比冰的蒸汽压
(A) 高 (B) 低

(C) 都是 1atm

(D) 相等

9. 反应



在同样温度下,如 $Q_1 > Q_2$ 反应(1)比反应(2)速度

(A) 慢

(B) 快

(C) 相同

(D) 不能确定

10. 使用催化剂的反应中,下列热力学函数变化的是:

(A) ΔG

(B) ΔS

(C) k (速率常数)

(D) K (平衡常数)

11. 有一反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$, $\Delta H = 172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,下列论述中不正确的是:

(A) 温度增加,平衡常数增大

(B) 温度增加,反应活化能增加

(C) 温度增加,CO 的产率增加

(D) 改变总压力时,CO 的产率增大

12. 欲测量 100℃ 以上温度,下列那种温度计不能使用?

(A) 水银温度计

(B) 酒精温度计

(C) Ga 温度计

(D) 镍-铬热电偶

13. 将氢原子核外电子激发到 2S 或 2P,所需能量

(A) 激发到 2S 大

(B) 激发到 2P 大

(C) 激发到 2S 小

(D) 相同

14. 某元素, +2 价阳离子 3d 轨道全满,该元素是:

(A) Ga

(B) Pb

(C) Mg

(D) Zn

15. 多电子原子中,下列各电子有以下量子数,其中能量最高的电子是:

(A) 3, 2, -2, +1/2

(B) 3, 1, 1, -1/2

(C) 2, 1, 0, -1/2

(D) 2, 1, 1, -1/2

16. 由气态的 Ca^{2+} , Sr^{2+} , 分别和气态的 F^- 生成 CaF_2 和 SrF_2 晶体时, 稳定性大小为
 (A) $\text{SrF}_2 > \text{CaF}_2$ (B) $\text{CaF}_2 > \text{SrF}_2$
 (C) $\text{SrF}_2 = \text{CaF}_2$ (D) 不能判断
17. 下列分子中, 属于非极性分子的是
 (A) H_2S (B) CHCl_3
 (C) BCl_3 (D) HCl
18. 下列双原子分子中, 属于顺磁性分子的是:
 (A) Li_2 (B) Be_2
 (C) B_2 (D) O_2
19. 下列各组冷冻混合物中, 那一组具有较好的致冷效果?
 (A) 冰 + 食盐 + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 (B) 冰 + 食盐 + CaCl_2
 (C) 冰
 (D) 冰 + 食盐
20. 下列水溶液中, 酸性最强的一组是:
 (A) 0.1M CH_3COOH 溶液
 (B) $[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-2}\text{M}$
 (C) $\text{pH} = 1$ 溶液
 (D) 等体积混合 0.1M HCl 和 0.1M CH_3COONa 溶液
21. 下列反应方程中, 已配平的是:
 (A) $4\text{Mn}^{2+} + 5\text{HBiO}_3 + 9\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Bi}^{3+} + 4\text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O}$
 (B) $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (C) $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{PbO}_2 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}^+$
 (D) $\text{S}^{2-} + \text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{S}$
22. 已知元素电势图:
 $\text{MnO}_4^- \quad 0.564 \text{MnO}_4^{2-} \quad 2.25 \text{MnO}_2 \quad 1.014 \text{Mn}_2\text{O}_3$
 不能发生歧化的物质是:
 (A) MnO_4^- (B) MnO_4^{2-}

- (C) MnO_2 (D) Mn_2O_3
23. CO_2 , NO_2 , NO , SO_2 分别通过 NaOH 溶液, 不被吸收的是:
 (A) CO_2 (B) NO_2
 (C) NO (D) SO_2
24. 下列物质中, 不能被 NH_3 水溶解的是:
 (A) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (B) $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 (C) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (D) $\text{Cd}(\text{OH})_2$
25. 下列反应中, 不能向右进行的一组是:
 (A) $3\text{AgF} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{Ag}$
 (B) $\text{AgI} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HI} + \text{Ag}^+$
 (C) $\text{SO}_3^{2-} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{F}^-$
 (D) $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{NH}_3$
26. H_2 气中含少量 H_2S , 欲除去, 可用:
 (A) 浓 H_2SO_4 (B) 无水 CaCl_2
 (C) 固体 NaOH (D) 水
27. 酸性介质中, 钒的电势图
 $\text{VO}_2^+ \xrightarrow{1.0} \text{VO}_2^{2+} \xrightarrow{0.36} \text{VO}^{3+} \xrightarrow{-0.25} \text{VO}^{2+}$
 已知 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76\text{V}$ $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0.136\text{V}$
 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0.77\text{V}$ $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0.40\text{V}$
 故将 VO_2^+ 还原为 VO^{2+} , 应选用那种还原剂?
 (A) Zn (B) Sn
 (C) Fe^{2+} (D) Cd
28. 干燥潮湿的 NH_3 气体, 该用下列那种物质作为干燥剂?
 (A) $\text{P}_2\text{O}_5(\text{S})$ (B) 无水 $\text{CuSO}_4(\text{S})$
 (C) $\text{CaCl}_2(\text{S})$ (D) $\text{NaOH}(\text{S})$
29. 用四位有效数字表示试样中 $\text{CaCO}_3\%$, 应选下列
 (A) 98% (B) 98.2%
 (C) 98.24% (D) 98.236%
30. 下列基准物质的处理方法正确的是

- (A) 碳酸钠于 500°C 灼烧后, 在干燥器中保存
(B) 硼砂置 110°C 烘箱中烘干后, 置普通干燥器中保存
(C) 二水合草酸在室温空气中保存
(D) 重铬酸钾于室温干燥
31. 下列情况引起偶然误差的是
(A) 称量时试样吸收了空气中的水份
(B) 砝码被腐蚀
(C) 读取滴定管读数时, 最后一位数字估测不准
(D) 试剂中含有微量被测组分
32. 欲将溶液控制在强酸($\text{pH} \leq 2$), 应选择下列哪一种缓冲溶液
(A) $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAC} + 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAC}$
(B) $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAC} + 0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAC}$
(C) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAC} + 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAC}$
(D) $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$
33. 将 $\text{pH} = 5.00$ 和 $\text{pH} = 9.00$ 的两种强电解质溶液等体积混合, 所得溶液的 pH 值为
(A) 7.00 (B) 4.00
(C) 2.00 (D) 14.00
34. 下列各物质能用酸碱滴定法直接测定的是
(A) NH_4Cl (B) NaAC
(C) 六次甲基四胺 (D) 盐酸羟胺
35. 标定 NaOH 溶液的浓度时, 若采用部分风化的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 则标定所得的浓度
(A) 偏高 (B) 偏低
(C) 无影响
36. 络合滴定中必须选用缓冲溶液控制酸度, 因为
(A) 在滴定过程中溶液的酸度不断升高
(B) 在滴定过程中溶液的酸度不断下降
(C) 在滴定过程中溶液的酸度变化正常

- (D) 在滴定过程中溶液的酸度无变化
37. 丁二酮肟鉴定 Ni^{2+} 时, pH 宜在 5—10 之间, 故 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子干扰, 可采用下列哪种方法消除。
- (A) 氧化反应
(B) 还原反应
(C) 加入柠檬酸掩蔽
(D) 控制酸度
38. 某一溶液为无色, 下列何种离子不能否定
- (A) Cr^{3+} (B) Cu^{2+}
(C) Ni^{2+} (D) Mn^{2+}
39. 在实验室中, 离子交换树脂用于
- (A) 净化水以制备纯水
(B) 作酸碱滴定的指示剂
(C) 作干燥剂
(D) 作气体净化剂
40. 氨水沉淀分离法中常加入 NH_4Cl 等胺盐, 可控制溶液 pH 为哪个范围
- (A) 10—11 (B) 8—9
(C) 7—8 (D) 5—6
41. 下列情况使结果偏低的是
- (A) pH \geq 4 时莫尔法测 Cl
(B) 用 FeSO_4 溶液滴定 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液(化学计量点电位 $E_{\text{sp}} = 1.06\text{V}$)时, 以邻苯氨基苯甲酸($E = 0.89$)为指示剂
(C) 配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液, 称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 后, 发现所用 10mg 砝码在电光天平的屏幕上为 10.4mg
(D) 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度时, 盛装 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的滴定管在所用容积区间具有负校正值
42. 下列试剂中, 哪一个是均匀沉淀的理想试剂
- (A) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (B) H_2SO_4

(C) H_2CO_3 (D) Ag_2S

43. 室温下 AgCl 、 Ag_2CrO_4 的溶度积分别为 1.56×10^{-10} 、 9.0×10^{-12} ， AgCl 的溶解度 S_{AgCl} 与 Ag_2CrO_4 的溶解度 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 的关系是

(A) S_{AgCl} 比 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 小
(B) S_{AgCl} 比 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 大
(C) S_{AgCl} 与 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 相等
(D) S_{AgCl} 比 $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 大 2 倍

44. 以下混合酸(或多元酸)能分别(或分步)滴定的酸是

(A) $\text{HCl} + \text{HAC}$ ($\text{HAC} : \text{pK}_a = 4.74$)
(B) $\text{HCl} + \text{一氯乙酸}$ (一氯乙酸: $\text{pK}_a = 2.86$)
(C) 酒石酸 ($\text{pK}_1 = 3.04$ $\text{pK}_2 = 4.37$)
(D) H_2SO_3 ($\text{pK}_1 = 1.89$ $\text{pK}_2 = 7.20$)

45. 影响化学反应平衡常数数值的因素是

(A) 溶液的酸度 (B) 温度
(C) 反应物的浓度 (D) 催化剂

46. 从 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 的重量计算 As_2O_3 时, 换算因数 F 为何表达式

(A) $\frac{\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$
(B) $\frac{2\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$
(C) $\frac{3\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$
(D) $\frac{6\text{As}_2\text{O}_3}{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2}$

47. 下列哪组缓冲对配制的缓冲溶液接近于人体血浆的 pH 值

(A) $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$
(B) $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$
(C) $\text{HCOOH} - \text{HCOO}^-$

(D) $\text{HAC}-\text{AC}^-$

48. 下列表述正确的是

(A) Ca^{2+} 在 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸性溶液中不沉淀,是由于络合效应

(B) I_2 溶于 KI 溶液中,是由于络合效应

(C) CuS 溶解于 HNO_3 溶液中是由于 HNO_3 的酸效应

(D) SnCl_2 在水溶液中不溶解是由于 SnCl_2 的溶介度小

49. 某溶液中含有 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 离子,各离子浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在逐滴加入 K_2CrO_4 试剂的过程中,上述这些离子产生沉淀的顺序是

(A) Sr^{2+} Ag^+ Ba^{2+} Pb^{2+}

(B) Pb^{2+} Ag^+ Ba^{2+} Sr^{2+}

(C) Pb^{2+} Ba^{2+} Ag^+ Sr^{2+}

(D) Sr^{2+} Ba^{2+} Ag^+ Pb^{2+}

$K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10}$

$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$

$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = 2.8 \times 10^{-13}$

$K_{\text{sp}}(\text{SrCrO}_4) = 2.2 \times 10^{-5}$

50. 在 ZnCl_2 溶液中,加入少量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 产生白色沉淀,再加过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 $\text{pH}=10$ 时,沉淀溶解,加入络黑 T(EBT)生成红色溶液,再加 EDTA 溶液则由红变兰,由以上现象可知

(A) $\lg K_{\text{Zn}}(\text{NH}_3) > \lg K_{\text{Zn}}(\text{EBT}) > \lg K_{\text{ZnY}}$

(B) $\lg K_{\text{Zn}}(\text{EBT}) < \lg K_{\text{Zn}}(\text{NH}_3) > \lg K_{\text{ZnY}}$

(C) $\lg K_{\text{Zn}}(\text{NH}_3) < \lg K_{\text{Zn}}(\text{EBT}) < \lg K_{\text{ZnY}}$

(D) $\lg K_{\text{Zn}}(\text{EBT}) \approx \lg K_{\text{Zn}}(\text{NH}_3) \approx \lg K_{\text{ZnY}}$


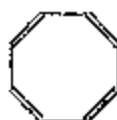


51. 二乙基三氨五乙酸(DTPA 用 H_5L 表示)的五个 pK_a 值分别为 1.94、2.87、4.37、8.69 和 10.56,于如下何种 pH 值溶液中的 HL^4 组分的浓度最大

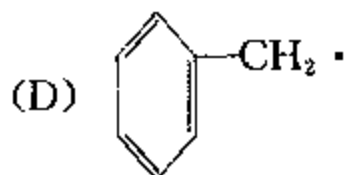
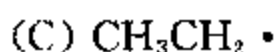
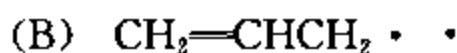
(A) 1.94

(B) 3.62

(C) 5.00

(D) 9.62

52. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液的质子条件是
- (A) $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$
 (B) $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$
 (C) $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$
 (D) $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$
53. 丁醇的同分异构体是哪一个?
- (A) 2-丁酮 (B) 乙酸乙酯
 (C) 丁酸 (D) 乙醚
54. 外消旋酒石酸与内消旋酒石酸的下列哪种性质相同?
- (A) 熔点 (B) 沸点
 (C) 在水中溶解度 (D) 比旋光度
55. 环丙烷二甲酸有几种异构体?
- (A) 2 种 (B) 3 种
 (C) 4 种 (D) 5 种
56. 正丁烷的四种构象, 哪一种能量最低?
- (A) 对位交叉式 (B) 邻位交叉式
 (C) 部分重叠式 (D) 全重叠式
57. 下列哪一个化合物具有芳香性?
- (A)  (B) 
 (C)  (D) 
58. 下列化合物哪一个在水中溶解度最大?
- (A) 1,4-丁二醇 (B) 乙醚
 (C) 1,2-二氯乙烷 (D) 正丁醇
59. 下列游离基哪一个最稳定?



60. (Z)-2-丁烯与液溴加成,得到的产物是外消旋体,这种加成方式通过哪种历程?

(A) 碳正离子

(B) 环状溴正离子

(C) 游离基加成

(D) 碳负离子

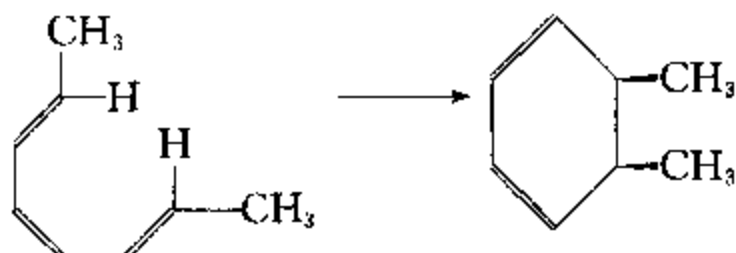
61. 在芳香族亲电取代反应中,下列基团中哪一种定位效应最强?

(A) $-\text{O}^-$ (B) $-\text{OH}$ (C) $-\text{OCH}_3$ (D) $-\text{C}=\text{O}$

62. 溴甲烷进行亲核取代反应时,下列离子中哪一种反应性最强?

(A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (C) CH_3COO^- (D) OH^-

63. 下列反应在哪一种条件下进行?



(A) 光照对旋

(B) 加热顺旋

(C) 光照顺旋

(D) 加热对旋

64. 鉴定甲基酮通常采用什么方法?

(A) 吐伦(Tollens)试剂

(B) 希夫(Schiff)试剂

(C) 碘仿试验

(D) 氧化反应

65. 正丁基碘化镁与水反应,将产生哪种化合物?

(A) 正丁醇

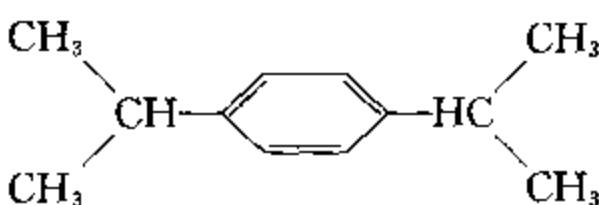
(B) 正丁烯

(C) 正丁烷

(D) 碘化镁

66. 分离和鉴定糖,哪一种方法最好?
 (A) 色谱 (B) 质谱
 (C) 缩二脲 (D) 本尼迪(Benedict)溶液

67. 有机化合物的紫外光谱,基于分子中电子的何种跃迁?
 (A) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁
 (B) $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁
 (C) $\sigma \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁
 (D) $\sigma \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

68.  的 NMR 谱有几组峰?
 (A) 5 组 (B) 4 组
 (C) 3 组 (D) 2 组

69. 在实验室中,下列哪种物质最易引起火灾
 (A) 煤油 (B) 乙醇
 (C) 乙醚 (D) CCl_4

70. 应通过哪一种操作,从苯中除去少量噻吩?
 (A) 碱洗后蒸馏
 (B) 浓硫酸洗后蒸馏
 (C) 蒸馏
 (D) 分馏

71. 合成乙酸乙酯时,为了提高效率,最好采用哪种方法?
 (A) 增加酸的浓度
 (B) 使乙醇过量
 (C) 在反应过程中不断蒸出水
 (D) B 和 C 并用

72. 下列哪一种物质能发生银镜反应?
 (A) 酸 (B) 酮
 (C) 醛 (D) 醇

73. 液化气的主要成份是什么?
 (A) 甲烷 (B) 甲烷和乙烷
 (C) 丙烷和丁烷 (D) 戊烷和己烷
74. 味精的主要成分是什么?
 (A) 酪氨酸钠 (B) 谷氨酸钠
 (C) 脯氨酸钠 (D) 天冬氨酸钠
75. 某氨基酸溶液在电场作用下不发生迁移,这时溶液的 pH 值叫做什么点?
 (A) 中和点 (B) 等当点
 (C) 等电点 (D) 低共熔点
76. 下列哪一种物质是单糖?
 (A) 蔗糖 (B) 乳糖
 (C) 半乳糖 (D) 麦芽糖
77. 氢和氧的混合气在什么情况下会爆炸?
 (A) 日光照射 (B) 铂催化
 (C) 小火花 (D) (A)或(B)或(C)
 (E) 不一定
78. 若真实气体的状态方程为 $PV = RT - \frac{b}{v}$ ($b > 0$) 此气体经绝热向真空膨胀后,温度怎样变化?
 (A) 上升 (B) 下降
 (C) 不变 (D) 无法判别
79. 气体同上题,该气体经恒温恒压膨胀后,其内能如何变化?
 (A) 不变 (B) 减少
 (C) 增加 (D) 以上都不对
80. 实验室中的四孔电插座,有电时用验电笔测量,有几个孔发亮?
 (A) 四个 (B) 三个
 (C) 二个 (D) 一个

(E) 都不亮

81. 在一种物质中溶入第二种物质,混合物的沸点如何变化?

(A) 下降

(B) 上升

(C) 不变

(D) 都可能

82. 实验室内有下列容器,甲为小口无色透明玻璃瓶及磨口玻璃塞,乙为小口深色玻璃瓶及磨口玻璃塞,丙为小口无色玻璃瓶及塑料瓶塞,丁为大口聚乙烯瓶,现有 10%NaOH 水溶液,放在哪个瓶中为好?

(A) 甲

(B) 乙

(C) 丙

(D) 丁

(E) 都可以

83. 容器同上题,0.2M AgNO_3 水溶液放在哪个瓶中为好?

(A) 甲

(B) 乙

(C) 丙

(D) 丁

(E) 都可以

84. 容器同上题,10M HNO_3 放在哪个瓶中为好?

(A) 甲

(B) 乙

(C) 丙

(D) 丁

(E) 都可以

85. 容器同上题,固体 KOH 放在哪个瓶中为好?

(A) 甲

(B) 乙

(C) 丙

(D) 丁

(E) 都可以

86. 在下列工业中,哪些容易引起严重的水质污染?

①纸浆 ②纯碱 ③鞣革 ④电镀 ⑤氯碱

(A) ①②③

(B) ①③⑤

(C) ①②④

(D) ①③④

(E) 以上都不对

87. 一玻璃毛细管与一聚乙烯毛细管内各有一段纯水,在水的左

- 端加热毛细管,问水的运动方向如何?
- (A) 二管中的水均向右移动
 - (B) 玻璃管内的水向右、另一管的水向左
 - (C) 二管中的水均向左移动
 - (D) 玻璃管内的水向左、另一管的水向右
 - (E) 以上都不对
88. 已充满氮气的钢瓶,其压强大约是多少?
- (A) 25000KPa
 - (B) 15000KPa
 - (C) 500KPa
 - (D) 以上都不对
89. 某氧气瓶已使用多年,现需要进行耐压试验,试验时要压入某种物质,达到的压强比使用压强更高,应采用哪种物质?
- (A) 惰性气体
 - (B) 氧气
 - (C) 水
 - (D) 以上都可以
90. 氮气钢瓶出口接有减压阀,钢瓶的出口阀和减压阀关闭时,其旋转方向分别如何?
- (A) 均为顺时针方向
 - (B) 顺时针和反时钟
 - (C) 反时钟和顺时针
 - (D) 均为反时钟
91. 使用焦炉煤气和使用天然气的炉灶不能混用,其原因是什么?
- (A) 热值不同
 - (B) 二种气体燃烧时需要的空气量不同
 - (C) 成分不同
 - (D) 以上都是
92. 对冰和干冰加压时,其熔点将如何变化?
- (A) 都降低
 - (B) 都升高
 - (C) 冰降低、干冰升高
 - (D) 冰升高、干冰降低
93. 气体从高压气瓶中放出,放出气体的温度与室温相比如何?
- (A) 高
 - (B) 相同



C0471205

- (C) 低 (D) 不一定
94. 实验室用自来水制冰时,冰块的上表面是什么形状?
(A) 凸起 (B) 凹下
(C) 平面 (D) 以上都可能
95. 一滴浓氢氧化钠不慎溅入眼中,用大量水冲洗后,还应用什么溶液滴入眼中?
(A) 极稀的盐酸 (B) 稀醋酸
(C) 饱和硼酸 (D) 以上都可以
96. 某工厂用催化反应制造化学产品,其转化率为 30%,为提高转化率,有人建议改用高效催化剂,您以为如何?
(A) 有效 (B) 不变
(C) 反而下降 (D) 都可能
97. 已在 10°C 恒温的密闭容器,内有水及与之平衡的水蒸汽,现充入不与水反应也不溶于水之惰性气体,问水蒸汽压如何变化?
(A) 增加 (B) 减少
(C) 不变 (D) 都可能
98. 燃料电池是一种能量转换装置,其热-功转换效率如何?
(A) 等于卡诺机 (B) 小于卡诺机
(C) (A)和(B) (D) 与卡诺机无关
99. 惠斯顿标准电池和商品锂电池的电动势是多少?
(A) 1.0 和 3.0 伏
(B) 1.5 和 3.0 伏
(C) 1.0 和 1.5 伏
(D) 1.5 和 2.5 伏
100. 一密闭刚性绝热箱中,有二敞口容器,分别放有 -5°C 之水及 -5°C 之冰,在无干扰下存放,问会发生什么变化?
(A) 水消失、冰长大
(B) 冰消失、水增加
(C) 以上都不对

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 综合化学

作者 =

页数 = 3 9 4

S S 号 = 0

出版日期 =

V s s 号 = 8 9 7 6 0 4 3 7