

分析化学答案

第一章 绪论和分析试样的采取及预处理

一、选择题

1.D 2.B

二、填空题

- 1.化学组成、含量、结构
- 2.定性、定量、化学、仪器

三、思考题

1、依据分析方法的原理，分析化学可以分为？

答：可以分为化学分析法和仪器分析法。

化学分析法是以化学反应为基础的分析方法，如重量分析法和滴定分析法。

仪器分析法是一类借助光电仪器测量试样的光学性质、电学性质等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法。

2、简述试样采集的方法与工作原则。

答：取样大致可分为三步：① 收集粗样（原始试样）；②将每份粗样混合或粉碎、缩分，减少至适合分析所需的数量；③制成符合分析用的试样。

取样的基本原则：①大批试样（总体）中所有组成部分都有同等的被采集的概率；②根据给定的准确度，采取有次序的和随机的取样，使取样的费用尽可能低；③将几个取样单元的试样混合均匀后，再分成若干份，每份分析一次，这样比采用分别分析几个取样单元的方法更优化。

3、简述分解试样的基本方法及工作原则。

答：分解试样的方法：无机物分解包括溶解法、熔融法和半熔法（烧结法）。有机物分解包括溶解法、分解法（干法和湿法）和微波辅助消解法。

分解试样的工作原则：应选择那些分解完全、分解速度快，分离测定较顺利，同时对环境没有污染或很少污染的分解方法。



第二章 误差与实验数据的处理

一、选择题

AAABD, CBACC

二、简答题

1、下列情况各引起什么误差？如是系统误差，应如何消除？

- a. 天平零点稍有变动；（系统误差）
- b. 过滤时出现透滤现象没有及时发现；（系统误差）
- c. 读取滴定读书时，最后一位估计不准；（随机误差）
- d. 标准试样保存不当，失去部分结晶水；（系统误差）
- e. 试剂中含有微量待测组分；（系统误差）
- f. 重量法测定 SiO_2 时，试样中硅酸沉淀不完全；（系统误差）

2、系统误差的来源和特点？减免的方法？

答：来源：方法误差；试剂误差；仪器误差；操作误差

特点：重复性；单向性；恒定性；可校正性

减免方法：针对系统误差产生的原因不同，可采用选择标准方法、进行试剂的提纯和使用校正值等办法加以消除。如选择一种标准方法与所采用的方法作对照试验或选择与试样组成接近的标准试样做对照试验，找出校正值加以校正。对试剂或实验用水是否带入被测成分，或所含杂质是否有干扰，可通过空白试验扣除空白值加以校正。

3、随机误差的特点和减免的方法？

答：来源：由一些无法控制的不确定因素所引起

特点：对称性；单峰性；有界性；抵偿性（误差的算术平均值极限为零）

减免方法：在一定测定次数范围内，适当增加测定次数，可以减少随机误差。

三、计算题

1、化验室测定标准样品中 CaO 的含量，得如下结果： $\bar{x} = 30.51\%$, $S = 0.05\%$, $n = 6$ 。

标样中 CaO 含量的标准值是 30.43%，问此操作是否存在系统误差？（ $P=0.95$ ）

t 值表

P	f=1	f=2	f=3	f=4	f=5	f=6	f=7	f=8	f=9	f=10	f=20
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------



0.90	6.31	2.92	2.35	2.13	2.02	1.94	1.90	1.86	1.83	1.81	1.72
0.95	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.09
0.99	63.66	9.92	5.84	4.60	4.03	3.71	3.50	3.35	3.25	3.17	2.84

解: $t_{\text{计}} = \left| \bar{x} - \mu \right| \frac{\sqrt{n}}{S} = |30.51\% - 30.34\%| \times \frac{\sqrt{6}}{0.05\%} = 3.92$ (3分)

$\therefore t_{0.95,5} = 2.57$

$\therefore t_{\text{计}} > t_{0.95,5}$

说明测定结果的平均值与标准值之间存在有显著性差异
所以, 此操作存在有系统误差。

2、有一标样, 其标准值为 0.123%, 今用一新方法测定, 得四次数据如下(%):
0.112, 0.118, 0.115 和 0.119, 判断新方法是否存在系统误差。(置信度选 95%)

解: 使用计算器的统计功能求得: $\bar{x} = 0.116\%$ $s = 0.0032\%$

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|0.116 - 0.123|}{0.0032} \sqrt{4} = 4.38$$

查表 2-2 得, $t_{(0.95, f=3)} = 3.18$ $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$ 说明新方法存在系统误差,
结果偏低。

3、用两种不同方法测得数据如下:

方法I: $n_1 = 6$ $\bar{x}_1 = 71.26\%$ $s_1 = 0.13\%$ 方法II: $n_2 = 9$ $\bar{x}_2 = 71.38\%$ $s_2 = 0.11\%$

判断两种方法间有无显著性差异?

解: $F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = \frac{(0.13)^2}{(0.11)^2} = 1.40$ 查表 2-5, F 值为 3.69

$F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$ 说明两组的方差无显著性差异

4、根据有效数字运算规则, 计算下列算式:

<p>a. $19.469 + 1.537 - 0.0386 + 2.54$ $= 19.47 + 1.54 - 0.04 + 2.54$ $= 23.51$</p>	<p>b. $3.6 \times 0.0323 \times 20.59 \times 2.1345$ $= 3.6 \times 0.032 \times 21 \times 2.1$ $= 5.1$</p>
--	---

5、测定试样中 P_2O_5 质量分数 (%), 数据如下: 8.44, 8.32, 8.45, 8.52, 8.69, 8.38 . 用 Grubbs 法 (95%) 及 Q (90%) 检验法对可疑数据决定取舍, 求平均值、平均偏差 \bar{d} 、标准偏差 s 和置信度选 90% 的平均值的置信范围。

解: 将测定值由小到大排列 8.32, 8.38, 8.44, 8.45, 8.52, 8.69. 可疑值为 X_n



(1) 用 Grubbs 法决定取舍 8.69 为可疑值

由原始数据求得 $\bar{x}=8.47\%$ $s=0.13\%$

$$G_{\text{计算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{s} = \frac{8.69 - 8.47}{0.13} = 1.69$$

查表 2-3, 置信度选 95%, $n=6$ 时, $G_{\text{表}}=1.82$. $G_{\text{计算}} < G_{\text{表}}$, 故 8.69% 应予保留。

(2) 用 Q 值检验法

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{8.69 - 8.52}{8.69 - 8.32} = 0.46$$

查表 2-4, $n=6$ 时, $Q_{0.90}=0.56$ $Q_{\text{计算}} < Q_{\text{表}}$ 故 8.69% 应予保留。

$$(3) \quad \bar{x} = \left(\frac{8.44 + 8.32 + 8.45 + 8.52 + 8.69 + 8.38}{6} \right) \% = 8.47\%$$

$$\bar{d} = \left(\frac{0.03 + 0.15 + 0.02 + 0.05 + 0.22 + 0.09}{6} \right) \% = 0.09\%$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.03)^2 + (0.15)^2 + (0.02)^2 + (0.05)^2 + (0.22)^2 + (0.09)^2}{6-1}} \% = 0.13\%$$

(4) 查表 2-2, 置信度为 90%, $n=6$ 时, $t=2.015$

$$\text{因此 } \mu = \left(8.47 \pm \frac{2.015 \times 0.13}{\sqrt{6}} \right) \% = (8.47 \pm 0.11) \%$$

第三章 滴定分析法概论

一、选择题

DBCAD, DCABB,

二、填空题

1、酸碱滴定法 配位滴定法 氧化还原滴定法 沉淀滴定法

2、2.0 g

3、0.01988 mol/L

4、0.2018 mol/L

5、1mL HCl 标准溶液 g NaOH 固体

6、滴定到化学计量点时, 被测物质的物质的量与标准溶液的物质的量相等

三、简答题

1、用于滴定分析的化学反应应符合哪些条件?

答: a. 反应定量地完成, 即反应按一定的反应式进行, 无副反应发生, 而且进行完全 (99.9%), 这是定量计算的基础。



- b. 反应速率要快。对于速率慢的反应，应采取适当措施提高其反应速率。
- c. 能用较简便的方法确定滴定终点。

2、标准溶液的配制方法有哪两种？采用直接法配制标准溶液，溶质必须是？基准物质需符合什么要求？

答：标准溶液的配制方法有：直接法和间接法。

采用直接法配制标准溶液，溶质必须是基准物质。

基准物质需符合的要求（反应定量进行，没有副反应）：
 a. 物质必须具有足够的纯度，即含量 $\geq 99.9\%$ 。
 b. 物质的组成和化学式应完全符合。若含结晶水，其含量也应与化学式相符。
 c. 性质稳定。
 d. 试剂最好有较大的摩尔质量，以减少称量误差。

3、标准溶液浓度的表示方法有哪两种，它们之间的相互换算式如何表示？

答：标准溶液浓度的表示方法有物质的量浓度 C 和滴定度 T 两种表示方法。

$$T_{A/B} = \frac{a}{b} \cdot \frac{C_B M_A}{1000}$$

第四章 酸碱滴定法

一、选择题

1. D 2. C 3. A 4. A 5. C 6. D 7. B 8. D

二、填空题

1. H_2Ac^+ 2. 一 3. $C_6H_5O^-$; H_3PO_4 4. $KHC_8H_4O_4$; Na_2CO_3

三、简答题

1、写出下列酸的共轭碱： $H_2PO_4^-$, NH_4^+ , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2O , 苯酚。

答：上述酸的共轭碱分别为： HPO_4^{2-} , NH_3 , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- , $C_6H_5O^-$ 。

2、写出下列碱的共轭酸： $H_2PO_4^-$, $HC_2O_4^-$, HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2O , C_2H_5OH 。

答：上述碱的共轭酸分别为： H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, $H_2PO_4^-$, H_2CO_3 , H_3O^+ , $C_2H_5OH_2^+$ 。

3、从下列物质中，找出共轭酸碱对：

$HOAc$, NH_4^+ , F^- , $(CH_2)_6N_4H^+$, $H_2PO_4^-$, CN^- , OAc^- , HCO_3^- , H_3PO_4 ,

$(CH_2)_6N_4$, NH_3 , HCN , HF , CO_3^{2-}

答：由酸碱质子理论可知，上述为共轭酸碱对的分别是： $HOAc-OAc^-$, $NH_4^+-NH_3$, $HF-F^-$, $(CH_2)_6N_4H^+-(CH_2)_6N_4$, $H_3PO_4-H_2PO_4^-$, $HCN-CN^-$, $HCO_3^--CO_3^{2-}$ 。

4、写出下列物质在水溶液中的质子条件：

(1) $NaHCO_3$;

(2) Na_2CO_3 ;

(3) NH_4HCO_3



答： (1) NaHCO_3 PBE: $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$
 (2) Na_2CO_3 PBE: $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$
 (3) NH_4HCO_3 PBE: $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{CO}_3^{2-}]$


—]

5、欲配制 pH 为 3 左右的缓冲溶液，最好选下列何种酸及其共轭碱（括号内为 pK_a ）：

HOAc (4.74)，甲酸 (3.74)，一氯乙酸 (2.86)，二氯乙酸 (1.30)，苯酚 (9.95)。

答：一氯乙酸 (2.86)

6、下列各物质能否用酸碱滴定法直接滴定？如果能够，应选用什么指示剂？

NaOAc，苯甲酸钠，酚钠（），盐酸羟胺（ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ）

答：NaOAc ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)， $\text{CK}_b < 10^{-8}$ ，不能准确滴定。

苯甲酸钠 ($K_a = 6.2 \times 10^{-5}$)， $\text{CK}_b < 10^{-8}$ ，不能准确滴定。

酚钠 ($K_a = 1.1 \times 10^{-10}$)，满足 $\text{CK}_b > 10^{-8}$ ，可以准确滴定，用甲基橙指示终点。

盐酸羟胺 ($K_b = 9.1 \times 10^{-9}$)，满足 $\text{CK}_a > 10^{-8}$ ，可以准确滴定，用酚酞指示终点。

四、计算题

1. 取可能含有 NaOH、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 或它们不同比例的混合液 25.00mL，以酚酞为指示剂，用 0.1000mol/L HCl 滴定，终点时耗用 HCl 21.58mL；接着加入甲基橙作指示剂，继续用 0.1000mol/L HCl 滴定，终点时又耗用 HCl 10.33mL。试判断溶液的组成并计算各组分的浓度 (mol/L) [NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 的摩尔质量分别是 40.00，84.01，105.99]

解：∵ $V_1 = 21.58\text{mL} > V_2 = 10.33\text{mL}$

∴ 溶液的组成为 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2}c_{\text{HCl}}V_2}{V_S} = \frac{\frac{1}{2} \times 0.1000 \times 10.33}{25.00} = 0.04132(\text{mol/L})$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{\frac{1}{2}c_{\text{HCl}}(V_1 - V_2)}{V_S} = \frac{\frac{1}{2} \times 0.1000 \times (21.58 - 10.33)}{25.00} = 0.04500(\text{mol/L})$$



2、已知琥珀酸 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (以 H_2A 表示) 的 $\text{pK}_{a_1}=4.19$, $\text{pK}_{a_2}=5.57$ 。试计算在 $\text{pH}=4.88$ 时 H_2A 、 HA^- 和 A^{2-} 的分布系数 δ_2 、 δ_1 和 δ_0 。若该酸的总浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 $\text{pH}=4.88$ 时的三种形式的平衡浓度。

$$\begin{aligned} \text{解: } \delta_2 &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \\ &= \frac{(1.32 \times 10^{-5})^2}{(1.32 \times 10^{-5})^2 + 1.32 \times 10^{-5} \times 6.4 \times 10^{-5} + 6.4 \times 10^{-5} \times 2.7 \times 10^{-6}} = 0.145 \end{aligned}$$

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} = 0.710$$

$$\delta_0 = 1 - \delta_1 - \delta_2 = 1 - 0.10 - 0.145 = 0.145$$

$\text{pH}=4.88$, $c=0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 三种存在形式的平衡浓度分别为:

$$[\text{H}_2\text{A}] = c \delta_2 = 0.01 \times 0.145 = 0.00145 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HA}^-] = c \delta_1 = 0.01 \times 0.710 = 0.00710 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^{2-}] = c \delta_0 = 0.01 \times 0.145 = 0.00145 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3、已知 HOAc 的 $\text{pK}_a = 4.74$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{pK}_b = 4.74$ 。计算下列各溶液的 pH :

(1) $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HOAc}$;

(2) $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

解: (1) $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HOAc}$

$$cK_a > 10K_w, \quad c/K_a > 105$$

所以应采用最简式计算:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.10 \times 10^{-4.74}} = 10^{-2.87} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

(3) $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$

已知 NH_3 的 $\text{pK}_b = 4.74$, 则 NH_4Cl 的 $\text{pK}_a = 14 - 4.74 = 9.26$

解: $cK_a > 10K_w, \quad c/K_a > 105$

所以

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.15 \times 10^{-9.26}} = 10^{-5.04} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.04$$



4、需配制 pH=5.2 的溶液。应在 1L 0.01 mol · L⁻¹ 苯甲酸中加入多少克苯甲酸钠？

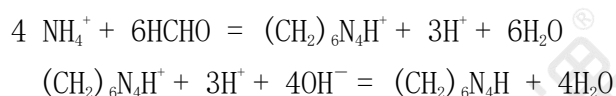
解：已知苯甲酸的 pK_a = 4.21

$$\text{由 } \text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c_b}{c_a}, \text{ 得: } 5.2 = 4.21 + \lg \frac{c_b}{0.01}$$

$$\text{所以 } c_b = 0.098 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, m = 0.098 \times 144.09 \times 1 = 14 \text{ g}$$

5、称取不纯的硫酸铵 1.000g, 以甲醛法分析, 加入已中和至中性的甲醇溶液和 0.3638 mol · L⁻¹ NaOH 溶液 50.00mL, 过量的 NaOH 再以 0.3012 mol · L⁻¹ HCl 溶液 21.64mL 回滴至酚酞终点。试计算 (NH₄)₂SO₄ 的纯度。

解：反应方程式：



所以

$$\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{(0.3638 \times 50.00 - 0.3012 \times 21.64) \times 132.14}{2 \times 1000 \times 1.000} = 77.12 \%$$

6、称取混合碱试样 0.9476g, 加酚酞指示剂, 用 0.2785 mol · L⁻¹ HCl 溶液滴定至终点时, 计耗去酸溶液 34.12mL, 再加甲基橙指示, 滴定至终点时, 又耗去酸 23.66mL。求试样中各组分的质量分数。

解：由 V₁ > V₂ 可知, 混合碱由 Na₂CO₃ 和 NaOH 组成, 则

$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \times (V_1 - V_2) \times M_{\text{NaOH}}}{1000 \times m} = \frac{0.2785 \times (34.12 - 23.66) \times 40.01}{1000 \times 0.9476} = 0.1230 = 12.30 \%$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} \times V_2 \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000 \times m} = 0.7371 = 73.71\%$$

第五章 络合滴定法

一、选择题

1. D 2. A 3. C 4. D 5. D 6. D 7. B 8. D

二、填空题

- 乙二胺四乙酸, Na₂H₂Y · 2H₂O
- 七, Y⁴⁻
- 小, 弱
- 金属离子的电荷数, 离子半径, 电子层结构, 溶液的酸度



5. $[Y']/[Y]$, 严重
6. 配位, 酸
7. 配合物的条件稳定常数, 金属离子的起使浓度
8. 最小 pH, 金属离子又不发生水解
9. 10^{-4} 红, 蓝
10. $\Delta \lg K \geq 5$
11. 掩蔽剂, 配位掩蔽, 沉淀掩蔽, 氧化还原掩蔽
12. 大于
13. 返滴定法
14. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 暂时硬度, 永久硬度

三、简答题

- 1、络合滴定化学计量点的计算公式是?

答: $[M]_{sp} \approx \sqrt{\frac{C_M^{sp}}{K_{MY}}}$ C_M^{sp} 为化学计量点时的浓度, 取对数是:

$$pM_{sp} = \frac{1}{2}(pc_M^{sp} + \lg K_{MY})$$

- 2、金属指示剂的作用原理如何? 它应该具备那些条件?

答: 金属指示剂是有机配位剂, 与金属离子形成有色配位物, 其颜色与游离指示剂的颜色不同。



滴定前加入金属指示剂, 金属指示剂与被测金属离子生成有色配合物 MIn, 溶液显 MIn 颜色, 滴定过程中游离金属离子与 Y 配位形成配合物 MY, 终点时 Y 夺取 MIn 中的 M, 将 In 游离出来, 此时溶液显 In 颜色。溶液从 MIn 颜色突变到 In 颜色, 从而指示滴定终点的到达。

金属指示剂具备的条件:

- (1) 在使用 pH 范围内, MIn 颜色和 In 颜色差别显著;
- (2) MIn 要有适当的稳定性, $K_{MIn} < K_{MY}$;
- (3) MIn 易溶于水。

- 3、配位滴定中, 影响 pM 突跃大小的主要因素是?



答：金属离子的浓度 和 条件形成（稳定）常数。

4、络合滴定直接准确滴定的条件？用控制溶液酸度的方法进行分别滴定的条件？

答： 络合滴定直接准确滴定的条件是 $\lg C_M K'_{MY} \geq 6$ ；

当 $C_M = C_N$ 时， $\Delta \lg K \geq 5$ ，可用控制酸度的方法进行分别滴定

5、配位滴定中的林邦终点误差公式是？它的意义是？

答： $E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\%$ 由此式可知，终点误差既与 $K'_{MY} C_M^{sp}$ 有关，

还与 $\Delta pM'$ 有关， K'_{MY} 越大，被测离子在化学计量点时的分析浓度越大，终点误差越小； $\Delta pM'$ 越小，即终点离化学计量点越近，终点误差越小。

四、计算题

1、计算用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定同浓度的 Pb^{2+} 离子溶液时的适宜酸度范围，选用哪种指示剂。

$$\begin{aligned}
 \text{解：最低 pH: } \lg \alpha_{Y(H)} &= \lg K_{\text{PbY}} - 8 \\
 &= 18.04 - 8 \\
 &= 10.04
 \end{aligned}$$

方法同上查得 $\text{pH}_{\min} = 3.3$

$$\text{最高 pH: } (\text{OH}^-) \leq \sqrt{\frac{K_{sp, \text{Pb}(\text{OH})_2}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-15}}{0.0200}} = 2.5 \times 10^{-7}$$

$$\text{pOH} \geq 6.5$$

$\text{pH} \leq 7.5$ 应选用 XO (pH<6) 作指示剂

适宜酸度范围：5~6

2. 分析铜锌合金，称取 0.5000g 试样，处理成溶液后定容至 100mL。取 25.00mL，调至 pH=6，以 PAN 为指示剂，用 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 用去了 37.30mL。另取一份 25.00mL 试样溶液用 KCN 以掩蔽 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ，用同浓度的 EDTA 溶液滴定 Mg^{2+} ，用去 4.10mL。然后再加甲醛以解蔽 Zn^{2+} ，用同浓度的 EDTA 溶液滴定，用去 13.40mL。计算试样中铜、锌、镁的质量分数。

60.75%、35.04%、3.90%



第六章 氧化还原滴定法

一、选择题

1. C 2. B 3. C 4. B 5. B 6. D 7. C 8. C 9. A
10. B 11. D 12. B 13. B 14. A

二、填空题

1. 强, 强
2. 离子强度, 各种副反应, 组成, 浓度
3. 浓度, 温度, 催化剂, 诱导反应
4. 反应物浓度, 生成沉淀, 生成配合物, 溶液酸度
5. 可能性, 完全程度, 反应速率的快慢
6. 条件电极电位, 大
7. 还原剂, 氧化剂
8. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KMnO_4 , H_2O_2 , SnCl_2 , SO_2 , TiCl_3
9. 强酸性, 碱性, 反应速率快
10. 可直接配制标液, 标液稳定, 可在 HCl 溶液中进行
11. I_2 , 还原性, I_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 氧化性, 间接滴定
12. 无, 蓝
13. 接近终点前, 防止大量的 I_2 与淀粉结合, 不易反应
14. 二氧化碳, 氧气, 微生物
15. 降低酸度以减少空气中 O_2 对 I^- 的氧化, 使 Cr^{3+} 的绿色减弱, 便于观察终点
16. KSCN , 使 CuI 沉淀转化为溶解度更小的 CuSCN 以减少对 I_2 的吸附

三、简答题

1、除氧化还原电对本身的性质外, 影响氧化还原反应速率的因素还有哪些? 简述催化作用和诱导作用的特点和区别?

答: 外界条件包括反应物浓度、温度、催化剂、诱导反应等因素。

催化反应和诱导反应是不同的: 在催化反应中, 由于催化剂的存在, 可能产生了一些不稳定的中间价态的离子、游离基或活泼的中间配位化合物, 从而改变了原来的氧化还原反应的历程, 是反应速率发生变化。诱导反应是有的氧化还原反应在通常情况下不发生或反应速率极慢, 但在另一个反应进行时会促进这一反应的发生。催化反应中, 催化剂参加反应后又变回原来的物质; 在诱导反应中



诱导导体参加反应后变为其他物质。

2、影响氧化还原滴定突跃大小的主要因素是？如何选择氧化还原指示剂？氧化还原指示剂的理论变色范围是多少？

答：氧化还原滴定突跃范围大小的主要影响因素是两个电对的条件电极电位相差的大小。选择指示剂时，应使指示剂的条件电极电位尽量与反应的化学计量点时的电位一致。指示剂理论变色范围： $\varphi_{In}^{\theta} \pm \frac{0.059}{n} V$ 。

3、高锰酸钾法测定铁含量时，为什么滴定前要在溶液中加入硫酸锰、硫酸和磷酸的混合溶液？利用重铬酸钾法进行时有什么不同？

答：（1）避免 Cl^- 存在下发生诱导反应；

（2）由于滴定过程中生成黄色的 Fe^{3+} ，在溶液中加入磷酸后， PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 生成无色的 $Fe(PO_4)_2^{3-}$ 配粒子，就可使终点易于观察，

重铬酸钾法测定铁时没有诱导反应发生，所以只需要加入磷酸即可。

4、间接碘量法需在什么酸度的溶液中进行？主要误差来源是什么？

答：碘和硫代硫酸钠的反应应在中性或弱酸性溶液中进行。

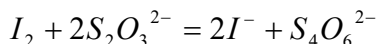
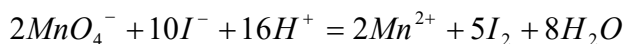
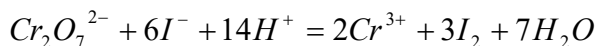
碘量法的主要误差来源是碘的挥发和碘在酸性溶液中易被空气中的氧所氧化。

四、计算题

1. 将纯 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 地混合物 0.2400g 与过量地 KI 在酸性介质中反应. 析出地 I_2 以 0.2000mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，终点时耗去 30.00ml. 求混合物中地质量.

($M_{KMnO_4} = 158.0 g/mol$; $M_{K_2Cr_2O_7} = 294.2 g/mol$)

解：设混合物中 $KMnO_4$ 质量为 $m(g)$



$$\left(\frac{0.2400 - m}{M_{K_2Cr_2O_7}} \times 3 + \frac{m}{M_{KMnO_4}} \times \frac{5}{2} \right) \times 1000 = \frac{1}{2} \times c_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}$$

$$m = 0.0982 g$$

2、计算在 H_2SO_4 介质中， H^+ 浓度分别为 $1 mol \cdot L^{-1}$ 和 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 的溶液中 VO_2^+/VO^{2+} 电对的条件电极电位。（忽略离子强度的影响，已知 $\varphi^{\theta} = 1.00V$ ）



解: $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 电对的半反应为



根据能斯特公式得

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} &= \varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\theta + 0.059 \lg \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} \\ &= \varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\theta + 0.059 \lg [\text{H}^+]^2 + 0.059 \lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]}\end{aligned}$$

其中

$$\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\theta'} = \varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\theta + 0.059 \lg [\text{H}^+]^2$$

当 H^+ 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\theta'} &= 1.00 + 0.059 \lg 1 \\ &= 1.00 \text{ (V)}\end{aligned}$$

当 H^+ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

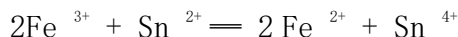
$$\begin{aligned}\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\theta'} &= 1.00 + 0.059 \lg 0.1^2 \\ &= 0.88 \text{ (V)}\end{aligned}$$

3. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中用 Fe^{3+} 溶液滴定 Sn^{2+} 时, 计算: (1) 此氧化还原反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的程度; (2) 滴定的电位突跃范围。在此滴定中应该选用什么指示剂? 用所选指示剂滴定终点是否和化学计量点一致?

解: (1) 已知在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中两电对的条件电极电位分别为

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68\text{V}, \quad \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta'} = 0.14\text{V}$$

反应方程式为



所以

$$\begin{aligned}\lg K &= \frac{(\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\theta'})n}{0.059} \\ &= \frac{(0.68 - 0.14) \times 2}{0.059} \\ &= 18.31\end{aligned}$$



因此

$$K = 2.0 \times 10^{18}$$

化学计量点时，因为

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]}$$

所以

$$\frac{(2[Sn^{4+}])^2 [Sn^{4+}]}{(2[Sn^{2+}])^2 [Sn^{2+}]} = 10^{18.31}$$

$$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 1.27 \times 10^6$$

$$\text{反应进行的程度为 } \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}] + [Sn^{4+}]} \times 100\% = \frac{1.27 \times 10^6 \times [Sn^{2+}]}{[Sn^{2+}] + 1.27 \times 10^6 \times [Sn^{2+}]} \times 100\% = 99.9999\%$$

(2) Sn^{2+} 剩余 0.1% 时的电位为：

$$\begin{aligned} \varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} &= \varphi^{\theta, Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \\ &= 0.14 + \frac{0.059}{2} \lg 10^3 \\ &= 0.23 \text{ (V)} \end{aligned}$$

Fe^{3+} 过量 0.1% 时的电位为：

$$\begin{aligned} \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= \varphi^{\theta, Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= 0.68 + 0.059 \lg 10^{-3} \\ &= 0.50 \text{ (V)} \end{aligned}$$

所以滴定的电位突跃范围为 0.23V ~ 0.50V。

化学计量点的电位为：

$$\varphi_{sp} = \frac{\varphi_1^{\theta} + 2\varphi_2^{\theta}}{1+2} = \frac{0.68 + 2 \times 0.14}{1+2} = 0.32 \text{ (V)}$$

指示剂亚（次）甲基蓝的条件电位是 0.36V，所以可以选做指示剂。

用所选指示剂时，滴定终点和化学计量点基本一致。



4. 用 KIO_3 做基准物质标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。称取 0.1500 g KIO_3 与过量的 KI 作用完全后，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，用去 24.00 mL，则 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度为多少？若此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液用于测定某矿样中的铜，称取矿样 0.6000 g，用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 20.00 mL。计算矿样中铜的含量。

(已知 $M_{\text{KIO}_3} = 214.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\text{解: } n_{\text{KIO}_3} = \frac{1}{3} n_{\text{I}_2} = \frac{1}{6} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$6 \times \frac{0.1500}{214.00} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 24.00 \times 10^{-3}$$

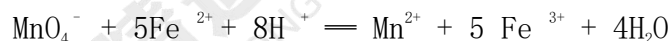
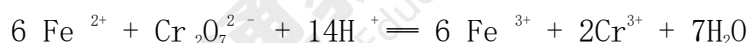
$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.1752 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{另: } n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n_{\text{I}_2} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$\omega_{\text{Cu}} = \left(\frac{0.1750 \times 20.00 \times 63.55 \times 10^{-3}}{0.6000} \right) \times 100\% = 37.11\%$$

5. 将 1.000g 钢样中的铬氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，加入 25.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 标准溶液，然后用 $0.0180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液 7.00mL 回滴剩余的 FeSO_4 溶液。计算钢样中铬的质量分数。

解：有关反应式如下：



因此

$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{2 \times (25.00 \times 0.1000 - 5 \times 0.0180 \times 7.00) \times 52.00}{6 \times 1.000 \times 1000} \times 100\% = 3.24 \%$$

第七章 沉淀滴定法

一、选择题

BCAAC, CBCCD

二、填空题

1. 0.2mg

2. 0.2g

3. 晶形，非晶形，沉淀的性质，形成沉淀时的条件



4. 聚集速度，定向速度，定向速度
5. 表面吸附，形成混晶，包藏
6. 晶格表面的静电引力，洗涤沉淀
7. 称量形式。
8. 莫尔法，佛尔哈德法，法扬斯法
9. 铬酸钾，中性或弱碱性，硝酸银
10. 铁铵矾，KSCN 或 NH_4SCN ， Ag^+ ，卤素离子

三、简答题

- 1、简述沉淀滴定法对沉淀反应的要求？

答 （1）生成的沉淀应具有恒定的组成，而且溶解度必须很小；
（2）沉淀反应必须迅速、定量地进行；
（3）能够用适当的指示剂或其它方法确定滴定的终点。

- 2、简述莫尔法的原理、滴定条件、应用范围。

答：莫尔法是在含有 Cl^- 或是 Br^- 的中性溶液中，加入 K_2CrO_4 指示剂，用 AgNO_3 标准溶液滴定，由于 AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 小，在用 AgNO_3 溶液滴定过程中，首先生成 AgCl 沉淀，待定量沉淀后，过量的一滴溶液才与 K_2CrO_4 反应，并立即形成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，指示终点的到达。

莫尔法只能在中性或弱碱性（ $\text{pH}=6.5\sim 10.5$ ）溶液中进行。莫尔法只能用来测定 Cl^- 或是 Br^- 。

- 3、简述佛尔哈德法的原理、滴定条件、应用范围。

答：佛尔哈德法是在含 Ag^+ 的酸性溶液中加入铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 作指示剂。用硫氰酸铵 (NH_4SCN) 标准溶液直接进行滴定，滴定过程中首先生成白色的 AgSCN 沉淀，滴定到化学计量点附近， Ag^+ 浓度迅速降低， SCN^- 浓度迅速增加，待过量的 SCN^- 与铁铵矾中的 Fe^{3+} 反应生成红色 FeSCN^{2+} 配合物，即指示终点的到达。

佛尔哈德法应该在酸度大于 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中进行。

佛尔哈德法可以直接测定 Ag^+ ，可以间接法测定卤素。

- 4、简述法扬司法的原理、滴定条件、应用范围。



答：法扬司法是利用有色有机化合物作为吸附指示剂，它被吸附在胶体微粒表面后，发生分子结构的变化，从而引起颜色的变化。依指示剂选择条件：除 Ag^+ 外，还测 Ba^{2+} 及 SO_4^{2-} 。

例如：用 AgNO_3 作标准溶液测定 Cl^- 含量时，可用荧光黄作指示剂。荧光黄是一种有机弱酸，可用 HFI 表示。在溶液中它可解离为荧光黄阴离子 FI^- ，呈黄绿色。在化学计量点之前，溶液中存在过量 Cl^- ， AgCl 沉淀胶体微粒吸附 Cl^- 而带有负电荷，不会吸附指示剂阴离子 FI^- ，溶液仍呈黄绿色；而在化学计量点后，稍过量的 AgNO_3 标准溶液即可使 AgCl 沉淀胶体颗粒吸附 Ag^+ 而带正电荷，形成 $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+$ ，这时，带正电荷的胶体颗粒将吸附 FI^- ，并发生分子结构的变化，出现由黄绿色变成淡红的颜色变化，指示终点的到达。



四、计算题

1. 应用佛尔哈德法分析碘化物试样. 在 3.000 克试样制备地溶液中加入 49.50 ml 0.2000 mol/L AgNO_3 溶液，过量地 Ag^+ 用 KSCN 溶液滴定，共耗用 0.1000 mol/L KSCN 溶液 6.50 ml. 计算试样中碘地百分含量. (I : 126.90447) 解：

$$I\% = \frac{[(cV)_{\text{AgNO}_3} - (cV)_{\text{KSCN}}] \times M_I}{m_s \times 1000} \times 100\% = \frac{[0.2000 \times 49.50 - (0.1000 \times 6.5)]}{3.000 \times 1000} \times 100\% \approx 0.31\%$$

2、pH=5 时，锌与 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少？假设 Zn^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （不考虑羟基配位等副反应）。pH=5 时，能否用 EDTA 的标准溶液滴定 Zn^{2+} ？

解： $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$ ，pH=5 时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.45$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.50 - 6.45 = 10.05$$

$$\therefore \text{pH}=5 \text{ 时, } K_{\text{ZnY}}' = 10^{10.05}$$

$$\lg C_{\text{Zn}} K'_{\text{ZnY}} = \lg 10^{-2} \times 10^{10.05} = 8.05 > 6$$

可以用 EDTA 的标准溶液准确滴定 Zn^{2+} 。

3. 测定水的总硬度时吸取水样 100.00mL，在 pH=10 的氨性缓冲溶液中以铬黑 T



为指示剂，用 0.00500 mol/L 的 EDTA 标准溶液滴定，当达到终点时用去 EDTA 溶液 10.25ml，分别求出以 CaCO_3 mg/L 和度表示的水的总硬度。

$$(M_{\text{CaCO}_3}=100.1 \quad M_{\text{CaO}}=56.08)$$

解：

$$\begin{aligned}
 \text{CaCO}_3\text{mg/L} &= 0.00500 \times 10.25 \times M_{\text{CaCO}_3} / 0.1 \\
 &= 0.00500 \times 10.25 \times 100.1 / 0.1 \\
 &= 51.3 \\
 \text{度} &= 0.00500 \times 10.25 \times M_{\text{CaO}} / (10 \times 0.1) \\
 &= 0.00500 \times 10.25 \times 56.08 \\
 &= 2.87
 \end{aligned}$$

第八章 沉淀重量分析法

一、选择题

1. C 2. A 3. D 4. A 5. D 6. B 7. C 8. D 9. A

二、填空题

1. 重量法
2. 0.2mg
3. 0.2g
4. 同离子效应，盐效应，配位效应，酸效应
5. 晶形，非晶形，沉淀的性质，形成沉淀时的条件
6. 聚集速度，定向速度，定向速度
7. 表面吸附，形成混晶，包藏
8. 晶格表面的静电引力，洗涤沉淀
9. 小晶体溶解长成晶体，释放包藏在晶体中的杂质
10. 称量形式。

三、简答题

1. 简述均相成核、异相成核；聚集速度和定向速度的概念。

答：均相成核是指构晶离子在过饱和溶液中，通过离子的缔合作用，自发地形成晶核。

异相成核是指溶液中混有固体颗粒，在沉淀过程中，这些颗粒起着晶种的作用，诱导沉淀的形成。

聚集速度是由离子形成晶核，再进一步聚集成沉淀微粒的速度。

定向速度是在聚集的同时，构晶离子在一定晶格中定向排列的速度。

2. 简述晶形沉淀和无定型沉淀的形成条件。



答：如果定向速度大，而聚集速度小，即离子较缓慢地聚集成沉淀，有足够时间进行晶格排列即得到晶形沉淀；反之，如果聚集速度大，而定向速度小，即离子很快地聚集生成沉淀颗粒，却来不及进行晶格排列，即得到无定形沉淀。

3. 简述共沉淀和后沉淀时影响沉淀纯度的主要原因及提高沉淀纯度的相关措施。

答：当一种难溶物质从溶液中沉淀析出时，溶液中的某种可溶性杂质会被沉淀带下来而混杂于沉淀中，这种现象称为共沉淀，产生共沉淀的主要原因是表面吸附、形成混晶、吸留和包藏等。后沉淀是由于沉淀速度的差异，而在已形成的沉淀上形成第二种不溶物质，这种情况大多发生在特定组分形成的稳定的过饱和溶液中。

提高沉淀纯度的相关措施：a. 采用适当的分析程序和沉淀方法；b. 降低易被吸附离子的浓度；c. 针对不同类型的沉淀，选用适当的沉淀条件；d. 在沉淀分离后，用适当的洗涤剂洗涤沉淀。e. 必要时进行再沉淀。

四、计算题

1、用重量法测定磷矿石中的磷含量。试样经一系列处理后，得到称重形式 $Mg_2P_2O_7$ 。

试由下列数据计算试样中 P_2O_5 的质量分数：

试样含湿量：0.45%；称取试样量：0.4000g； $Mg_2P_2O_7$ 的质量：0.2480g

$$\text{解：试样中 } P_2O_5 \text{ 的质量分数} = \frac{0.2480 \times \frac{M_{P_2O_5}}{M_{Mg_2P_2O_7}}}{0.4(1 - \frac{0.45}{100})} \times 100 = 39.72\%$$

2、称取含有NaCl和NaBr的试样0.5776g，用重量法测定，得到二者的银盐沉淀为0.4403g；另取同样质量的试样，用沉淀滴定法测定，消耗 $0.1074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液25.25mL。求NaCl和NaBr的质量分数。

解：设试样中NaCl和NaBr的质量分别为 x g 和 y g，

$$x \times \frac{M_{AgCl}}{M_{NaCl}} + y \times \frac{M_{AgBr}}{M_{NaBr}} = 0.4403 \text{ g}$$

$$x \times \frac{143.3}{58.45} + y \times \frac{187.8}{102.9} = 0.4403 \text{ g}$$

$$\frac{x}{M_{NaCl}} + \frac{y}{M_{NaBr}} = 0.1074 \times 25.25 / 1000$$

$$\frac{x}{58.45} + \frac{y}{102.9} = 0.002712$$

得 $x = 0.0909 \text{ g}$ 试样中NaCl的质量分数 15.73%



$y = 0.1191g$ 试样中NaBr的质量分数 20.63%

第九章 吸光光度法

一、选择题

1. B 2. B 3. A 4. C 5. D 6. A 7. D 8. A 9. D 10. D
11. C 12. D 13. B 14. D 15. C

二、填空题

- 透射光的波长，绿
- 不变，变大，不变
- 摩尔吸光系数
- 高
- 最大吸收波长，灵敏度，准确度
- 0.434, 0.2~0.8
- 三元混合配位配合物，离子缔合物，三元胶束配合物
- 光源，分光系统，比色皿，检测读数系统
- 常量组分，选用的参比溶液
- 可以

三、简答题

1、为什么物质对光会发生选择性吸收？

答：因为分子、原子或离子具有不连续的量子化能级，如图 9-2。仅当照射光的光子能量 ($h\nu$) 与被照射物质粒子的基态和激发态能量之差相当时才能发生吸收。不同的物质由于结构不同而具有不同的量子化能级，其能量差也不相同。所以物质对光会发生选择性吸收。

2、朗伯—比尔定律的物理意义是什么？什么是透射率（即透光度）、吸光度？二者有什么关系？

答：朗伯—比尔定律的物理意义是：当一束平行的单色光通过单一均匀的、非散射的吸光物质溶液时，溶液的吸光度与溶液的浓度和厚度的乘积成正比。

透光度 (T) 指透射光强度 (I) 占入射光强度 (I_0) 的百分数。 $T = I/I_0$ 。

吸光度 (A) 指溶液对光吸收的程度。 $A = \lg(I_0/I) = -\lg T = abc$ 或 $A = kbc$

吸光度与透光度是负对数关系。即： $A = -\lg T$



3、影响显色反应的主要因素？共存离子的干扰及其消除方法？

答：影响显色反应的主要因素有：溶液酸度、显色剂用量、显色反应时间、显色反应温度、溶剂、溶液中的干扰物质。

光度分析中，共存离子如本身有颜色，或与显色剂作用生成有色化合物，都将干扰测定。要消除共存离子的干扰可采用下列方法：a. 加入配位掩蔽剂或氧化还原掩蔽剂，使干扰离子生成无色配合物或无色离子。b. 选择适当的显色条件以避免干扰，如控制酸度。c. 选择适当的光度测量条件（适当的波长和参比溶液），消除干扰。d. 分离干扰离子。

4、测量波长的选择原则和参比溶液的选择依据是什么？

答：测量波长一般选择 λ_{\max} 。因为 λ_{\max} 处摩尔吸收系数最大，有较高的灵敏度。同时，在 λ_{\max} 附近，吸光度变化不大，不会对朗伯-比尔定量的偏离，使测定有较高的准确度。若 λ_{\max} 不在仪器的波长范围内，或干扰物质在此波长处也有强烈的吸收，可选用非最大吸收处的波长，但应注意尽可能选择 ϵ 随波长变化不太大的区域内的波长。

选择参比溶液的依据：a. 如果仅待测物与显色剂的反应产物有吸收，可用纯溶剂作参比溶液。b. 如果显色剂或其它试剂略有吸收，可用试剂空白（即不加试样，其他试剂、溶剂及操作同样品的测定）作参比溶液。c. 如试样中其他组分有吸收，但不与显色剂反应，则当显色剂无吸收时，可用试样溶液作参比溶液；当显色剂略有吸收时，可在试液中加入适当的掩蔽剂将待测组分掩蔽后再加显色剂，以此作为参比。

四、计算题

1、双硫腙光度法测定 Pb^{2+} 。 Pb^{2+} 的浓度为 $0.08\text{mg}/50\text{mL}$ ，用 2cm 比色皿在 520nm 下测得 $T=53\%$ ，求 ϵ 。

解： $A = -\lg T = \kappa bc$

$$\epsilon = \frac{-\lg T}{bc} = \frac{-\lg 53\%}{2 \times \frac{0.08}{50 \times 10^3}} = 1.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2、某含铁约 0.2% 的试样，用邻二氮杂菲亚铁光度法 ($\epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 测定。试样溶解后稀释至 100mL ，用 1.00cm 比色皿，在 508nm 波长下测定吸光度。(1) 为使吸光度测量引起的浓度相对误差最小，应当称取试样多少克？(2) 如果所使



用的光度计的透光度最适宜读数范围为 0.200 至 0.650，测定溶液应控制的含铁的浓度范围为多少？

解：（1）设应称试样 x 克

根据 $A = \epsilon bc$

$$0.434 = 1.1 \times 10^4 \times 1.00 \times \frac{0.2\% x}{100 \times 10^{-3} \times 55.85}$$

$$x = 0.11$$

$$(2) -\lg 0.200 = 1.1 \times 10^4 \times 1.00 \times C$$

$$C = 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$-\lg 0.650 = 1.1 \times 10^4 \times 1.00 \times C$$

$$C = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

答：0.11g； 含铁的浓度范围： $1.8 \times 10^{-5} \sim$

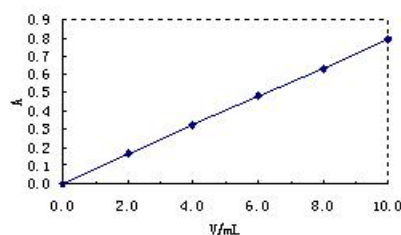
$7.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3、用磺基水杨酸法测定微量铁。标准溶液是由 0.2160g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中稀释至 500mL 配成的。根据下列数据，绘制标准曲线。

标准铁溶液的体积 V/mL	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
吸光度	0.0	0.165	0.320	0.480	0.630	0.790

某试液 5.00mL，稀释至 250mL。取此稀释液 2.00mL，与绘制标准曲线相同条件下显色和测定吸光度。测得 $A=0.500$ 。求试液铁含量（单位： $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）。铁铵矾的相对分子质量为 482.178。

解：绘制标准曲线如下：



由标准曲线上查得当 $A=0.500$ 时, 所对应的标准铁溶液的体积为 6.2mL , 则

$$\text{试液中铁含量} = \frac{\frac{0.2160}{482.2}}{\frac{5.00 \times \frac{2.00}{250.0}}{500.0}} \times 55.85 \times 10^3 \times 6.2 = 7.7\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

第十章 常用的分离和富集方法

思考题

1. 分析化学中, 为何要进行分离富集? 如何评价分离效果? 公式是?

答: 将被测组分从复杂体系中分离出来后测定; 把对测定有干扰的组分分离除去; 将性质相近的组分相互分开; 把微量或痕量的待测组分通过分离达到富集的目的, 提高测定灵敏度。

用回收率(回收因子)和分离率(分离因子)评价分离效果。

$$\text{回收率} = \frac{\text{分离后所得的待测组分质量}}{\text{试样原来所含待测组分质量}} \times 100\%$$

2、简述溶剂萃取分离法的原理。分别说明“分配系数”和“分配比”的物理意义。

萃取率和分离系数。

答: 溶剂萃取分离法是基于各种不同物质, 在不同溶剂中分配系数大小不等这一客观规律达到分离的方法。

“分配系数”指当溶质 A 同时接触两种互不混溶的溶剂时, A 分配在这两种溶剂(若一种是水, 另一种是有机溶剂)中, 当分配过程达到平衡时, $\frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}$ 这个平衡常数(用 K_D 表示)。

“分配比”是指溶质 A 存在于互不相溶的两相中的溶质的总浓度之比, 即:

$$\frac{C_{\text{有}}}{C_{\text{水}}} = D. \quad (\text{在简单的萃取体系中, 溶质在两相中的存在形式又完全相同时, } D=K_D,$$

在实际情况中, $D \neq K_D$)

“萃取效率” E 是指 溶质 A 在有机相中的总含量占其在两相中的总含量的百分比。



$$E = \frac{A \text{在有机相中的总含量}}{A \text{在两相中的总含量}} \times 100\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\%$$

，萃取效率由分配比和体积

比 $V_{\text{水}}/V_{\text{有}}$ 决定。D 愈大，萃取效率愈高。

“分离因数” β 用来表示分离效果，是两种不同组分分配比的比值。

$$\beta = \frac{D_A}{D_B}$$

3、简述离子交换分离法的原理。离子交换分离法的相关操作。

答：利用离子交换剂与溶液中的离子之间发生交换反应来进行分离的方法。这种分离方法不仅可用来分离带不同电荷的离子，也可用以分离带相同电荷的离子，以及富集微量或痕量组分和制备纯物质。

离子交换分离一般在交换柱中进行。经过处理的树脂在玻璃管中充满水的情况下装入管中做成交换柱装置。将欲交换的试液倾入交换柱中，试液流经树脂层时，从上到下一层层地发生交换过程。如果柱中装的是阳离子交换树脂，试液中的阳离子与树脂上的 H^+ 交换而留在柱中，阴离子不交换而存在于流出液中，阳离子和阴离子由此得以分离。在阴离子交换树脂上的分离情况与此类似。

4、相对于无机共沉淀剂，有机共沉淀剂有何优点？其进行共沉淀分离有哪些方式？

答：与无机共沉淀剂相比，有机共沉淀剂可经灼烧而除去，被测组分则被留在残渣中，用适当的溶剂溶解后即可测定；有机共沉淀剂的相对分子质量较大，体积也大，有利于微量组分的共沉淀；与金属离子生成的难溶性化合物表面吸附少，沉淀完全，沉淀较纯净，选择性高，分离效果好。

进行共沉淀分离的方式：利用胶体的凝聚作用进行共沉淀；利用形成离子缔合物进行共沉淀；利用惰性共沉淀剂。

5、液-液萃取中产生乳浊液的原因是什么？破乳的方法有哪些？

答：因振荡过于激烈，使一相在另一相中高度分散，形成乳浊液；或反应中形成某种微溶化合物，既不溶于水，也不溶于有机相，以致在界面上出现沉淀，形成乳浊液。一般通过采用增大萃取剂用量，加入电解质，改变溶液酸度，振荡不过于激烈等措施，使相应的乳浊液消失。

6、液-液萃取中产生乳浊液的原因是什么？破乳的方法有哪些？



答：因振荡过于激烈，使一相在另一相中高度分散，形成乳浊液；或反应中形成某种微溶化合物，既不溶于水，也不溶于有机相，以致在界面上出现沉淀，形成乳浊液。一般通过采用增大萃取剂用量，加入电解质，改变溶液酸度，振荡不过于激烈等措施，使相应的乳浊液消失。



练习题答案 无机化学

第一章 化学基础知识练习题答案

一、选择题

1.B 2.C 3.C 4.A 5.A 6.C

二、填空题

1. 3.16×10^4 , 1.58×10^4 , 2.53×10^5

2. 2.24L, 2.48L

3. 8.88×10^3 kPa, 0.128 mol

第二章 化学热力学初步练习题答案

一、选择题

1.C 2.D 3.D 4.B 5.C 6.C 7.B 8.C 9.A

二、填空题

1. 体系的始态和终态, 变化途径

2. $43.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $41.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. $21.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1074.5K

4. <, > 5. <, <

6. 0, $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. $\text{Ag(s)} + 1/2 \text{Br}_2(\text{l}) = \text{AgBr(s)}$

三、计算题

1. 解: 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = \frac{(-402.0) - (-345.7)}{298} = -0.189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 随 T 变化小, 忽略 T 变化对它们的影响

若使反应自发, 则反应自发需 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 即 $\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus < 0$

$-402.0 - T \times (-0.189) < 0$ $T < 2127 \text{ (K)}$

此反应自发进行的最高炉温是 $< 2127 \text{ K}$.

2. 解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus = -74.8 \times 2 + 238.6 \times 2 = 327.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -50.8 \times 2 + 166.3 \times 2 = 231.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (327.6 - 231) \times 10^3 / 298 = 324.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 反应是吸热反应。假定 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度而改变

$$\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) = 327.6 - 500 \times 0.324 = 165.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0, \text{ 反应不能进行。}$$

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus(T) = 0, \text{ 即 } T = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = 327.6 \times 1000 / 324.2 = 1010.5 \text{ K}$$

3. 解: 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) = 2 \times (-300) - 2 \times (-370) = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

所以在已知条件下反应是非自发的。



$$\text{分解 1 克 SO}_3(\text{g}) \text{ 的 } \Delta_r G^\ominus = \frac{140}{2 \times (32+48)} = 0.875 \text{ kJ}$$

4. 解: 根据已知 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -46.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{N}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -0.5 \times 869.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $3\text{H}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3 = -1.5 \times 434.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 以上 3 式相加得 $\text{N}(\text{g}) + 3\text{H}(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$
 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -1123.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第三章 化学反应速率练习题答案

一、选择题

1. D 2. B 3. C 4. A 5. D 6. B

二、填空题

- $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 2
- 2, 3
- 加快, 增大
- $v = kc(\text{B})^2$, 2
- 204.5 kJ/mol
- 降低了反应的活化能
- $-E_a/2.303R$, A
- 一致的 (相同的), 是没有意义的

三、问答题

- 答: (1) 增大反应物浓度可以加快反应速率, 因为反应物浓度增大, 活化分子总数增加, 有效碰撞次数增加, 反应速率加快; (2) 升高温度以增大反应速率, 因为升高温度可提高活化分子百分数, 有效碰撞次数增加, 反应速率加快; (3) 加入正催化剂, 因为加入正催化剂, 降低了反应的活化能, 增大活化分子百分数, 有效碰撞次数增加, 反应速率加快。
- 答: 根据反应速率理论中的分子碰撞理论, 只有活化分子发生碰撞才是能发生反应的有效碰撞, 而其余绝大多数碰撞都为无效碰撞, 不发生化学反应, 因此实际反应速率并不高。
- 答: 阿累尼乌斯公式为 $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, 对给定反应 A、 E_a 是定值, R 是常数, 温度升高使 k 变大, 在其它条件不变时, 反应速率 v 由速率常数 k 决定, 所以 k 增大必然使反应速率 v 增大。
- 答: 无变化。因为恒压条件不作非体积功, 化学反应的热效应即焓变只与体系的始终态有关, 与变化过程的途径无关。
- 答: 不正确。因为化学热力学只能解决反应的能量变化问题, 反应的方向性及限度问题, 它不能解决化学反应的速率及反应机理问题, 后者是化学动力学解决的问题。另外化学热力学认为是可能的过程并不一定能够实现且与反应速率无关。

四、计算题

1. 解: $T_1 = 700\text{K}$, $T_2 = 800\text{K}$

$$\therefore \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



$$\therefore \lg \frac{k_2}{1.2} = \frac{150 \times 10^3}{2.303R} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{800} \right)$$

$$k_2 = 30.1 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

2. 解: $T_1 = 310\text{K}$, $T_2 = 313\text{K}$

$$\therefore \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \therefore \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{50.0 \times 10^3}{2.303R} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{313} \right) = 0.0807$$

$k_2/k_1 = 1.204$ 则反应速率增加了 20.4%

第四章 化学平衡练习题答案

一、选择题

1. A 2. C 3. B 4. B 5. C 6. C 7. B 8. D

二、填空题

1. 0.725

2. 减小 3. -56.8 kJ/mol

4. < 5. 0.016, 右 (正反应方向)

6. 0.5 mol, 50%

7. 67%, 33.3

8. 加快, 向逆反应方向移动

9. 不发生变化 (或不发生平衡移动), 向正反应方向移动

三、问答题

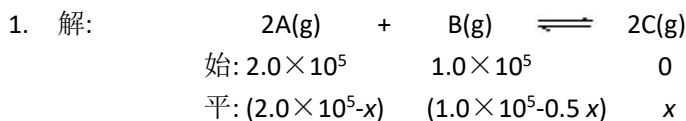
1. 答: 升高温度可以加快正逆反应的反应速率, 平衡将逆向移动。因升高温度使正逆反应速率常数增大, 正逆反应速率加快; 升高温度平衡向吸热方向移动, 给出的反应正向放热, 逆向吸热, 所以平衡将逆向移动。

2. 答: 因为催化剂通过改变反应历程从而改变了反应的活化能, 所以能影响反应速率; 但由于催化剂同时改变正逆反应的活化能, 同等程度的影响正逆反应速率, 所以不影响化学平衡。

3. 答: 不能。平衡常数能反应转化率的大小, 平衡常数越大, 转化率越大, 但二者又有区别。平衡常数仅与温度有关, 但转化率除与温度有关外, 还与反应物的初始浓度有关。

4. 答: 对于此反应低温有利于提高反应物的转化率, 但低温反应速率慢, 使设备利用率低, 单位时间合成氨量少, 为使其有较高的转化率和较快的反应速率, 单位时间内合成较多的氨, 常以催化剂的活性温度为该反应的控制温度。高压对合成氨有利, 但压强过高对设备要求高, 运转费高, 因此压强不宜过高。

四、计算题



则平衡时: $(2.0 \times 10^5 - x) + (1.0 \times 10^5 - 0.5x) + x = 2.2 \times 10^5$

$x = 1.6 \times 10^5 (\text{Pa})$



$$\alpha = \frac{1.6 \times 10^5}{2 \times 10^5} \times 100\% = 80\%$$

$$K_p = \frac{P_C^2}{P_A^2 P_B} = \frac{1.6 \times 10^5}{(0.4 \times 10^5)^2 (0.2 \times 10^5)} = 8 \times 10^{-4}$$

2. 解: $\Delta G^\theta = -2.303RT \lg K^\theta = -2.303 \times 8.314 \times (273+25) \times \lg 5.0 \times 10^{17} = 100813 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
 $= 1.01 \times 10^2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

3. 解: (1) 设平衡时气体混合物中 H_2S 的分压为 $x \text{ Pa}$

$$K^\theta = \left\{ \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^\theta} \right\} \left\{ \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\theta} \right\} = \left\{ \frac{x}{10^5} \right\}^2 = 0.070$$

$$x = 2.65 \times 10^4 (\text{Pa})$$

平衡时气体混合物中 H_2S 的分压为 $2.65 \times 10^4 \text{ Pa}$

(2) 设平衡时气体混合物中 H_2S 的分压为 $y \text{ Pa}$

$$K^\theta = \left\{ \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^\theta} \right\} \left\{ \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\theta} \right\} = \left\{ \frac{y}{10^5} \right\} \left\{ \frac{2.53 \times 10^4 + y}{10^5} \right\} = 0.070$$

$$y = 1.67 \times 10^4 (\text{Pa})$$

平衡时气体混合物中 H_2S 的分压为 $1.67 \times 10^4 \text{ Pa}$

4. $K_c = \frac{\{c(\text{N}_2)\} \times \{c(\text{H}_2)\}^3}{\{c(\text{NH}_3)\}^2} = \frac{1.0 \times (0.5)^3}{(0.5)^2} = 0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

设需要从容器中取走 $x \text{ mol}$ 的 H_2 才能使体系重新达到平衡

$$K_c = \frac{\{c(\text{N}_2)\} \times \{c(\text{H}_2)\}^3}{\{c(\text{NH}_3)\}^2} = \frac{(1.2) \times (0.5-x)^3}{(0.5-0.4)^2} = 0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$x = 0.15 (\text{mol/L})$$

需要从容器中取走 0.15 mol 的 H_2 才能使体系重新达到平衡

5. 解: (1) $K_c = \frac{\{c(\text{PCl}_3)\} \times \{c(\text{Cl}_2)\}}{\{c(\text{PCl}_5)\}^2} = \frac{0.25 \times 0.25}{0.1} = 0.625 (\text{mol/L})$

$$K^\theta = K_p \left\{ \frac{1}{p^\theta} \right\}^{\Delta n} = K_c \left(\frac{RT}{p^\theta} \right)^{\Delta n} = 0.625 \times 10^3 \times \left(\frac{8.314 \times 523}{10^5} \right)^1 = 27.2$$

$$\alpha(\text{PCl}_5) = (0.50/0.70) \times 100\% = 71.4\%$$

(2) 设加入 0.1 mol 的 Cl_2 后, 体系重新达到平衡时 PCl_5 增加了 $y \text{ mol/L}$

$$K_c = \frac{\{c(\text{PCl}_3)\} \times \{c(\text{Cl}_2)\}}{\{c(\text{PCl}_5)\}^2} = \frac{(0.25-y) \times (0.30-y)}{0.1+y} = 0.625 (\text{mol/L})$$

$$y = 0.01 (\text{mol/L})$$

$$\alpha(\text{PCl}_5) = (0.24/0.35) \times 100\% = 68.6\%$$

(3) 设体系达到平衡时 PCl_3 摩尔数为 $z \text{ mol/L}$

$$K_c = \frac{\{c(\text{PCl}_3)\} \times \{c(\text{Cl}_2)\}}{\{c(\text{PCl}_5)\}^2} = \frac{(z) \times (0.05+z)}{0.35-z} = 0.625 (\text{mol/L})$$



$$z = 0.24 \text{ (mol/L)}$$

$$\alpha(\text{PCl}_5) = (0.24/0.35) \times 100\% = 68.6\%$$

结论：平衡转化率只与始态和终态有关，与反应物质加入的过程无关

第五章 原子结构练习题答案

一、选择题

1. B 2. D 3. B 4. C 5. C 6. D 7. C 8. A 9. C 10. C 11. D 12. D 13. C 14. C 15. A

二、选择题

1. 4p, 5d
2. 主, 角
3. 几率密度, 半径
4. 5, 4, 2
5. N, Ti
6. $5s^2 5p^5$, 五, VIIA 否;
7. 2, 1; 8. 2;
9. 2; 10. 六, IIIA; 11. 波函数 ψ ;
12. 4, 4s, 4p, 4d, 4f; 13. 18

三、问答题

1. 答：量子力学原子模型是用波函数来描述核外电子运动状态的，一组合理的量子数 n 、 l 、 m 、 m_s 引入确切地描述了核外电子的运动状态，说明了核外电子离核的远近、电子所处原子轨道的形状和空间伸展方向以及电子运动的自旋方向；原子中的电子的运动具有波粒二象性的特点，其位置和能量不能同时测定，在核外空间某范围的概率密度可用 $|\psi|^2$ 描述。

2. 答：一个原子轨道要用 n 、 l 、 m 三个量子数来描述。它们的物理意义及取值范围分别为：

1) 主量子数 n 取值： $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ 正整数(自然数)

意义：(1) 表示核外电子离核的远近；(2) 决定原子轨道的能量高低

2) 角量子数 l 取值：对应一定的 n , $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$, 共 n 个值。

意义：(1) 确定原子轨道形状，(2) 在多电子原子中，和主量子数 n 共同决定原子轨道的能量大小

3) 磁量子数 m 取值：对应一定的 l , $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 共有 $(2l+1)$ 个值

意义：决定原子轨道在空间的伸展方向

3. 答：第 4 电子层包括 4s、4p、4d、4f 共 4 个亚层，4s 亚层有 1 个原子轨道、4p 亚层有 3 个原子轨道、4d 亚层有 5 个原子轨道、4f 亚层有 7 个原子轨道，共 16 个原子轨道，每个原子轨道最多可容纳 2 个电子，所以第 4 电子层最多可容纳 32 个电子。第 4 周期对应第 4 能级组，包括 4s、3d、4p 共 3 个亚层，4s 亚层有 1 个原子轨道、3d 亚层有 5 个原子轨道、4p 亚层有 3 个原子轨道，元素的核外电子排布从 $3d^0 4s^1$ 一直排到 $3d^{10} 4s^2 4p^6$ ，每一种排布对应一种元素，共 18 种元素。

4. 答：氢原子是单电子原子，原子轨道的能量的高低由主量子数 n 决定，所以 4s 和 3d 亚层上原子轨道的能量高低次序为： $E_{4s} > E_{3d}$ ；19 号钾原子是多电子原子，原子轨道的能量的高低由主量子数 n 和角量子数 l 共同决定，由于屏蔽效应和钻穿效应的影响，4s 和 3d 亚层上原



子轨道的能量高低次序为： $E_{4s} < E_{3d}$ 。

5. 答：Be 的原子序数比 B 小，但 Be 的价层电子构型为 $2s^2$ 的全充满稳定状态，而 B 的价层电子构型为 $2p^1$ ，电离一个 p 电子可以形成全空的稳定状态，因此虽然 B 的原子序数比 Be 大，第一电离能却小，出现了不符合规律的现象；

N 的价层电子构型为 $2s^2 2p^3$ 的半充满稳定状态，而与 O 的价层电子构型为 $2s^2 2p^4$ ，电离一个 p 电子可以形成半充满稳定状态，因此虽然 O 的原子序数比 N 大，第一电离能却小，出现了不符合规律的现象。

第六章 分子结构练习题答案

一、选择题

1. A 2. A 3. C 4. D 5. D 6. C 7. B 8. B 9. C 10. B 11. A 12. D 13. B, D 14. C, D

二、填空题

1. 阴阳离子间通过静电作用，离子晶体，离子化合物

2. 既没有饱和性又没有方向性

3. 既有饱和性又有方向性

4. (1) 金属键，(2) 共价键，(3) 离子键

5. 大小相等 6. 稳定

7. sp ，1 个 σ 键和 2 个 π 键

8. 色散力 9. 色散力、诱导力、取向力

10. 强 11. HF

12. NH_3 13. 4, 4, 正四面体

14. 增加轨道的成键能力

15. 原子轨道在空间具有一定的方向性

16. 每个成键原子提供的未成对电子数目是一定的

17. $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2px})^2$ ，1 个 σ 键和 2 个 π 键，3

18. $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^1 (\pi_{2pz}^*)^1$ ，1 个 σ 键和 2 个 3 电子 π 键，2

三、问答题

1. 答： NH_3 为极性分子， H_2O 为极性溶剂，根据相似相溶原理， NH_3 易在水中溶解；另外 NH_3 和 H_2O 之间可以形成氢键，所以 NH_3 在水中的溶解度大； CH_4 为非极性分子， H_2O 为极性溶剂，根据相似相溶原理， CH_4 不易在水中溶解；另外 CH_4 和 H_2O 之间不能形成氢键，所以 CH_4 在水中溶解度小。

2. 答：(1) 成键两原子内有自旋相反的成单电子，两原子原子轨道对称性匹配，能够发生原子轨道的最大重叠；

(2) 共价键的本质是电性的，通过成键原子的原子核对共用电子对吸引成键；(3) 共价键的特点是具有饱和性、方向性。

3. 答：原子轨道沿键轴方向按头碰头方式重叠形成的是 σ 键，原子轨道沿键轴方向按肩并肩方式重叠形成的是 π 键；

σ 键沿键轴呈圆柱形对称，重叠程度大，键能大，是两原子之间成键的首选，可独立存在；

π 键沿键轴的节面呈镜面反对称，重叠程度小，键能小，易参加化学反应，不可独立存在。

4. 答：同一原子中能量相近的某些原子轨道在成键过程中重新组合成一系列能量相等的新轨道的过程称为杂化，所形成的新轨道叫做杂化轨道。杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨



道的总数。

5. 答: NH_3 分子中的中心原子 N 与 H 成键时, 采取 sp^3 不等性杂化, 即由于一条杂化轨道被一对孤电子对占据, 因而所形成的杂化轨道中含的 s 成分和 p 成分就不完全一样了, 被孤电子对占据的那条 sp^3 杂化轨道 s 成分和 p 成分就大, 这种不完全等同的杂化轨道的形成过程即为不等性杂化。

6. 答: HCl 、 HBr 、 HI 为同类型极性分子, 分子间力以色散力为主, 随分子量的增大, 分子的变形性增大, 色散力越来越强, 分子间力越来越大, 熔点、沸点越来越高。 HF 分子间除分子间力外, 还具有氢键, 所以使得 HF 分子的熔、沸点比 HCl 、 HBr 高。

7. 答: F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 均为非极性分子, 分子间力为色散力, 随分子量的增大, 分子变形性增大, 色散力越来越强, 分子间力越来越大。所以常温下 F_2 、 Cl_2 是气体, Br_2 是液体, 而 I_2 为固体。

8. 答: 干冰(CO_2)中, 分子之间的作用力为分子间力(或色散力), 而在(H_2O)中, 分子之间除分子间力外, 分子之间还有氢键存在, 故干冰的熔点比冰的熔点低得多。

9. 答: 当配位原子相同时, 随着中心原子电负性增强, 共用电子对偏向中心原子而远离配位原子, 成键电子对间的斥力增强, 所以键角增大。由于中心原子 O、S、Se 电负性依次减小, 都与相同的配位原子 H 成键时, H_2O 中共用电子对更偏向中心原子 O, 故成键电子对间的排斥力最强, 键角最大, 而 Se 的电负性最小, 故 H_2Se 的键角最小。

10. 答: (1) BeF_2 、 CO_2 、 N_2O , (2) 均为直线型分子, (3) BeF_2 和 CO_2 无极性, N_2O 有极性

第七章 酸碱解离平衡练习题答案

一、选择题

1. B 2. D 3. D 4. C 5. A 6. C 7. B 8. B 9. D 10. B 11. B 12. C 13. B 14. B 15. D 16. B 17. C

二、填空题

- 1.9×10^{-3}
- 0.026
- 64.0
- 质子碱
- 酸碱指示剂, 酸度计
- 降低, 同离子效应
- 左, 不变
- 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于稀 HNO_3 中, 再用蒸馏水稀释到所需浓度
- 红, 浅, 变小, 同离子效应
- 3.15, 3.30, 3.0

三、问答题

1. 答: 因硫化铝属弱酸弱碱盐, 阴阳两种离子都发生水解而且相互促进, 水解的最终产物是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2S , 而得不到硫化铝, 因此硫化铝在水中不能重结晶。

反应方程式: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$

2. 答: 第一主族元素(或碱金属元素), 因为盐水解的实质是组成盐的离子与水电离出来的 H^+ 或 OH^- 生成弱电解质的反应. 在元素周期表中, 碱金属离子不能结合水中的 OH^- 生成弱碱, 所以它们几乎不水解。

3. 答: 首先选择的弱酸或弱碱 $\text{p}K_i$ 与要配制的缓冲溶液 pH 或 pOH 相近, 其次调整弱酸或弱



碱及其盐的组成溶液, 使 $pH = pK_a^\theta - \lg \frac{c_a}{c_s}$ 或 $pOH = pK_b^\theta - \lg \frac{c_b}{c_s}$ 。

4. 答: 在 HOAc/NaOAc 缓冲溶液中, 由于同离子效应 NaOAc 抑制 HOAc 的解离, 这时 HOAc 和 Ac^- 浓度都很高, 而溶液中 H^+ 浓度较小。在该溶液中, 加入少量强酸, 解离平衡 $HOAc = H^+ + OAc^-$ 向左移动, 使溶液 H^+ 浓度不能显著增大, 从而基本保持溶液 pH 值不变。若加入少量强碱, $H^+ + OH^- = H_2O$, 解离平衡 $HOAc = H^+ + OAc^-$ 平衡右移, 使溶液中 OH^- 浓度不能显著增大, 溶液 pH 值基本保持不变。

5. 答: 在弱电解质溶液中加入含有与该弱电解质具有相同离子的强电解质, 使弱电解质的解离平衡朝着生成弱电解质分子的方向移动, 弱电解质的解离度降低的现象称为同离子效应。例如在醋酸溶液中加入醋酸钠, 由于醋酸钠是强电解质, 在水中全部电离成 Na^+ 和 OAc^- , 溶液中 OAc^- 浓度增大, 大量的 OAc^- 同 H^+ 结合成醋酸分子, 使醋酸的电离平衡向左移动。

四、计算题

1. 解: $c_b = 0.08 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $c_{OH^-} = 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

根据 $c_{OH^-} = \sqrt{K_b^\theta \cdot c_b}$

可得 $K_b^\theta = 1.25 \times 10^{-5}$

2. 解: 由 $\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_a^\theta}{c_1}}$, $\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_a^\theta}{c_2}}$ 可得 $c_1 = 4c_2$,

故体积为原溶液 4 倍, 1.2L

3. 解: H_3BO_3 的解离平衡为: $H_3BO_3 + H_2O = H^+ + B(OH)_4^-$

$$K_b^\theta = \frac{c(H^+) \cdot c([B(OH)_4]^-)}{H_3BO_3} = \frac{(7.75 \times 10^{-6})^2}{0.10} = 6.01 \times 10^{-10}$$

4. 解: $NO_2^- + H_2O = HNO_2 + OH^-$

$$c(OH^-) = c(HNO_2) = \frac{K_w^\theta}{c(H^+)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-8}} = 4.8 \times 10^{-7}$$

$$K_h^\theta = \frac{c(OH^-) \cdot c(HNO_2)}{c(NO_2^-)} = \frac{(4.8 \times 10^{-7})^2}{0.010} = 2.3 \times 10^{-11}$$

$$K_a^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_h^\theta} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-11}} = 4.3 \times 10^{-4}$$

5. 解: $c_{NaOAc} = 0.5 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $c_{H^+} = 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

根据 $c_{H^+} = K_a^\theta \cdot \frac{c_a}{c_s}$ 得 $c_{HOAc} = 0.28 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$0.28 \times 250 = 60 \times V$ 得 $V = 11.67 \text{ mL}$



加入 11.67 毫升 $6.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HOAc}$ 溶液

6. 解: 选 HCOOH 和 NaCOOH (选 pK_a 最接近 3 的)

根据 $c_{\text{H}^+} = K_a^\theta \cdot \frac{c_a}{c_s}$, 得 $\frac{c_a}{c_s} = 5.56$

缓冲对的浓度比为 5.56

7. 解: 根据 $c_{\text{H}^+} = K_a^\theta \cdot \frac{c_a}{c_s}$, 得 $\frac{c_a}{c_s} = 0.56$

设加入的 NaOH 体积为 $V\text{mL}$, 则 $\frac{c_a}{c_s} = \frac{50 \times 0.1 - x \times 0.1}{\frac{50 + x}{x \times 0.1}}$

$$\frac{c_a}{c_s} = \frac{50 \times 0.1 - x \times 0.1}{\frac{50 + x}{x \times 0.1}}$$

解得: $x = 32\text{mL}$

加入 32 毫升 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液

第八章 沉淀溶解平衡练习题答案

一、选择题

1. A 2. A 3. C 4. B 5. B 6. D 7. A 8. B 9. B

二、填空题

1. $K_{\text{sp}}^\theta = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot [c(\text{F}^-)]^2$, $K_{\text{sp}}^\theta = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})$ 2. 108s^5

3. $\sqrt[3]{\frac{A}{4}}$ 4. 1.64×10^{-5} 5. 6.91×10^{-9}

6. 1.2×10^{-3} , 5.8×10^{-4}

7. 5.0×10^{-12} , 2.5×10^{-12}

8. 大于, 小于

9. 1.1×10^{-11} 10. 小

11. 分步沉淀

12. $K^\theta = \frac{K_{\text{sp}}^\theta(\text{MnS})}{K_a^\theta(\text{H}_2\text{S})}$ 13. 减小 增大

三、问答题

1. 答: 溶解度和溶度积均可表示一定温下难溶电解质的溶解能力, 但二者意义不同, 溶度积是难溶电解质饱和溶液中组离子浓度幂的乘积, 与温度有关; 溶解度则是一定溶剂中难溶电解质的最大溶解量, 与溶剂、温度和酸度等有关。

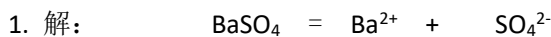
2. 答: 操作液的浓度适当小些, 反应温度适当提高, 加沉淀剂速度宜慢并不断搅拌, 最后陈化放置即可。

3. 答: 错误。虽然二者的 K_{sp}^θ 的接近, 但由于不是同类型的难溶电解质, 它们的溶解度相差较大, 因此它们饱和溶液中的 Pb^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度相差也较大。

4. 答: 被沉淀离子的浓度 $< 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因为只要难溶电解质的沉淀溶解平衡存在, 组离子就会同时存在, 被沉淀离子的浓度即使再小也不可能为零。

四、计算题





初浓($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 5.0×10^{-4} 0.50

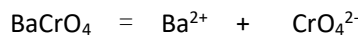
衡浓($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) x $0.4995+x$

$(0.4995+x)x = K_{sp}^\theta(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$

解得 $x = 2.2 \times 10^{-10}$ $c(\text{Ba}^{2+}) = 2.2 \times 10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

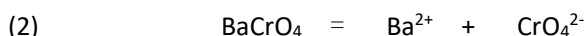
2. 解: (1) $Q = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (0.050)^2 = 0.0025 > K_{sp}^\theta(\text{BaCrO}_4)$

有 BaCrO_4 沉淀析出。



衡浓($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) s s

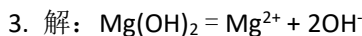
$s = \sqrt{K_{sp}^\theta(\text{BaCrO}_4)} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 10^{-5}$, 沉淀不完全。



初浓($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.050 0.10

衡浓($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) x $0.050+x$

$(0.050+x)x = 1.2 \times 10^{-10}$ 解得 $x = 2.4 \times 10^{-9}$ $c(\text{Ba}^{2+}) = 2.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5}$, Ba^{2+} 可沉淀完全。



s $2s$

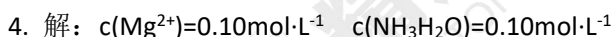
(1) $s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\theta[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{4}} = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) $c(\text{Mg}^{2+}) = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 2.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) $s(0.010+2s)^2 = 5.6 \times 10^{-12}$ $c(\text{Mg}^{2+}) = s = 5.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

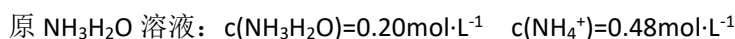
(4) $(0.010+s)(2s)^2 = 5.6 \times 10^{-12}$

$s = \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-12}}{4.0 \times 0.010}} = 1.18 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



不生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ $c(\text{OH}^-) < \sqrt{\frac{K_{sp}^\theta}{c(\text{Mg}^{2+})}} = 7.48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c_s = K_b^\theta \frac{c_b}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.10}{7.48 \times 10^{-6}} = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$c(\text{OH}^-) = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.20}{0.48} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH} = 8.88$ $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.48 \times 0.10 = 0.048 \text{ mol}$

5. 解: 沉淀 Pb^{2+} 的 $c(\text{OH}^-)_1 = \sqrt{\frac{K_{sp}^\theta[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{c(\text{Pb}^{2+})}} = 2.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

沉淀 Cr^{3+} 的 $c(\text{OH}^-)_2 = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\theta[\text{Cr}(\text{OH})_3]}{c(\text{Cr}^{3+})}} = 3.16 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\because c(\text{OH}^-)_1 > c(\text{OH}^-)_2 \therefore \text{Cr}(\text{OH})_3$ 先析出。



当 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 开始析出时: $c(\text{Cr}^{3+}) = \frac{K_{sp}^\theta [\text{Cr}(\text{OH})_3]}{(2.45 \times 10^{-7})^3} = 4.28 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5}$

可以分离。

第九章 氧化还原反应练习题答案

一、选择题

1.C 2.B 3.D 4.B 5.D 6.A 7.C 8.D 9.D 10.C 11.A 12.C 13.C 14.B

二、填空题

- 减小, 不变, 减小
- ClO_3^- , NO
- +2, +2.5
- KMnO_4 , SnCl_2
- 氧化型物质, 还原型物质
- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\text{e}^- = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$
- 0, -0.0592
- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$; 0.15V; $(-)\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{p}^\theta) | \text{Cl}^-(\text{c}^\theta) || \text{MnO}_4^-(\text{c}^\theta), \text{H}^+(\text{c}^\theta), \text{Mn}^{2+}(\text{c}^\theta) | \text{Pt}(+)$;
- +0.118V;
- 2.07V

三、问答题

- 答: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$
 $\because E^\theta = \varphi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.770 - 0.34 = 0.43(\text{V}) > 0$ 应向右自发进行
 \therefore 三氯化铁溶液可以溶解铜板
- 答: SnCl_2 溶液易被空气中的氧气氧化而失去还原性, 加入少量锡粒可保护 SnCl_2 溶液不被氧化。
 SnCl_2 溶液在空气中易发生反应 $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1), 加入少量锡粒可发生 $2\text{Sn} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2),
 因为 $\varphi^\theta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V} > \varphi^\theta(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15\text{V} > \varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1364\text{V}$, 反应(2)比反应(1)更容易发生, 所以常在 SnCl_2 溶液中加入少量的锡粒。
- 答: 因为电极电势大的电对的氧化型能氧化电极电势小的电对的还原型, 所以 MnO_4^- 可将 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 分别氧化为 I_2 、 Br_2 、 Cl_2 , 故 KMnO_4 不符合上述要求; 而 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 只能将 I^- 氧化为 I_2 , 故符合要求。
- 答: $\varphi^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 和 $\varphi^\theta(\text{AgI}/\text{Ag})$ 的电极电势都可以看做是电对 Ag^+/Ag 的非标准态电极电势, Ag^+ 的浓度为难溶盐 AgX 溶解电离后产生的浓度。要使反应 $\text{Ag} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{H}_2$ 得以进行, 则应 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) > \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 。而 $\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{nF} \ln c(\text{Ag}^+)$, 可见随着 Ag^+ 浓度减小, 其电极电势也越来越小, 由 K_{sp}^θ 可知, AgI 溶解产生的 Ag^+ 的浓度远远小于 AgCl 的溶解产生的 Ag^+ 的浓度。所以开始 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) < \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, 即 Ag 不能从 HCl 中置换出 H_2 ; 但当 Ag^+ 足够小时, $\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 就变成负值, 即 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) > \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, Ag 从 HI 中置换出 H_2 。



四、计算题

1. 解：电池正极 $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 电池负极 $\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2)$: $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$

$$E = \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.34 - \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.48$$

$$\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.14(\text{V})$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0.0592/2 \lg [c(\text{H}^+)]^2 = 0.0592 \lg c(\text{H}^+) = -0.14\text{V}$$

$$c(\text{H}^+) = 4.36 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 2.36$$

2. 解：电池正极 $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 电池负极 $\varphi^\theta(\text{PbSO}_4/\text{Pb})$: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4$

$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\theta(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = 0.34 - \varphi^\theta(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = 0.62$$

$$\varphi^\theta(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0.28(\text{V})$$

$$\varphi^\theta(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \varphi^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0.0592/2 \lg c(\text{Pb}^{2+}) = -0.1263 + 0.0296 \lg K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbSO}_4) = -0.28$$

$$K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbSO}_4) = 6.4 \times 10^{-6}$$

3. 解：当 Fe^{3+} 与 I^- 共存时： $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54(\text{V})$

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c^\theta}{c(\text{Fe}^{2+})/c^\theta} = 0.77 + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{1.0} = 0.54(\text{V})$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

答：当 Fe^{3+} 为 $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时，才能与 I^- 共存于水溶液中

4. 解：（1）查表可知： $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\varphi^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23\text{V}$

$$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.360\text{V}$$

$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.23 - 1.36 = -0.13\text{V} < 0$$

标准状态下，反应不能向右进行。

$$(\quad \quad \quad 2 \quad \quad \quad)$$

$$\varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{\{c(\text{H}^+)/c^\theta\}^4}{c(\text{Mn}^{2+})/c^\theta} = 1.23 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{12^4}{1.0} = 1.36(\text{V})$$

$$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{\{p(\text{Cl}_2)/p^\theta\}^4}{\{c(\text{Cl}^-)/c^\theta\}^2} = 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{12^2} = 1.30(\text{V})$$

$$E = \varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 - 1.30 = 0.06\text{V} > 0 \quad \text{反应能向右进行}$$

答：标准态下， $\varphi^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) < \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 反应不能向右进行，采用浓 HCl 后， $\varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) > \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 反应能向右进行。

5. 解： $E^\theta = \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.799 - 0.771 = 0.028(\text{V})$

$$\lg K^\theta = \frac{zE^\theta}{0.0592} = \frac{0.028}{0.0592} = 0.473$$

$$K^\theta = 2.97$$



$$(2) K^{\theta} = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ag}^{+})} = \frac{x}{(0.5-x)^2} = 2.97$$

$$x = c(\text{Fe}^{3+}) = 0.225 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Ag}^{+}) = 0.275 \text{ mol/L}$$

第十章 配合物习题答案

一、选择题

1.B 2.C 3.B 4.A 5.C 6.B 7.C 8.D 9.C

二、填空题

1. sp^3d^2

2. 硝酸一羟基三水合锌(II), 锌离子(Zn^{2+}), 羟基(OH^-), 水(H_2O), O、O, 4

3. $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, 钴离子(Co^{3+}), NH_3 、 Cl^- , N、Cl, 6

4. 单齿(基), 多齿(基)

5. 配体, 配位原子

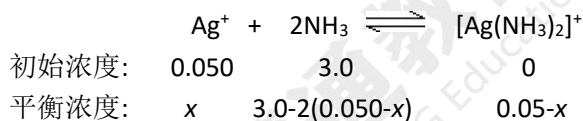
6. 四面体型配离子发生 sp^3 杂化, 有单电子, 所以具有顺磁性; 平面正方形型配离子发生 dsp^2 杂化, 没有单电子, 所以具有反顺磁性

7. $x=2$, $y=3$

8. 宝石蓝色, 离子掩蔽作用, 六氟合铁配离子 ($[\text{FeF}_6]^{3-}$)

三、计算题

1. 解: 设平衡时 $c(\text{Ag}^+)$ 为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_{\text{稳}}^{\theta} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)^2} = \frac{0.050-x}{x \times (2.90+2x)^2} = 1.67 \times 10^7$$

$$x = 3.56 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{平衡时 } c(\text{Ag}^+) = 3.56 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c(\text{NH}_3) = 2.90 + 2x \approx 2.90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 解: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3$

$$K^{\theta} = \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) \cdot c(\text{NH}_3)^2}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot c(\text{CN}^-)^2} = \frac{K_{\text{稳}}^{\theta}([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-})}{K_{\text{稳}}^{\theta}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = 1.485 \times 10^{13}$$

$$\text{设平衡时 } c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{则 } c(\text{CN}^-) = 0.1 - 2y, \quad c(\text{NH}_3) = 0.1 - 2x$$

$$K^{\theta} = \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) \cdot c(\text{NH}_3)^2}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot c(\text{CN}^-)^2} = \frac{y \times (0.10 - 2x)^2}{x \times (0.10 - 2y)^2} = 1.485 \times 10^{13}$$

由于 K^{θ} 的值很大, 所以平衡时溶液中 Ag^+ 几乎全部生成配离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 故可近似认为 $y = 0.01 - x$, 代入上式得:

$$x = 8.42 \times 10^{-19} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad y = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{CN}^-)} = \frac{0.10 - 2x}{0.10 - 2y} = \frac{0.10}{0.08} = 1.25$$

3. 解: 由题意可知, 该配合物的外界为钾, 且 1mol 分子中含有 4 摩尔钾离子, 因此根据



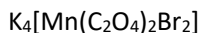
钾离子的含量，可以

$$\text{计算配合物的分子量: } \frac{39 \times 4}{\text{配合物分子量}} = 28.6\%$$

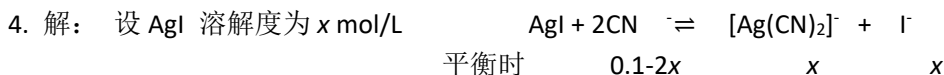
配合物分子量 $M=545.5$

$$1 \text{ mol 分子中溴原子的数量 } n: \frac{n \times 80}{545.5} = 29.2\% \quad n=2$$

同法可算出碳原子数量 $n=4$, 氧原子数量 $n=8$, 锰离子的数量 $y=1$ 配合物化学式:



答: 该配合物的化学式为 $K_4[Mn(C_2O_4)_2Br_2]$



$$\frac{x \cdot x}{(0.1-2x)^2} = K_{sp}^\theta(\text{AgI}) \times K_f^\theta([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1.08 \times 10^5 \quad x = 0.05 \text{ (mol/L)}$$

答: AgI 在 1.0L 0.1 mol/L KCN 溶液中的溶解度为 0.05 mol/L。

5. 解: 计算与 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 达到平衡的 Zn^{2+} 的浓度: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3$

$$\frac{c(\text{Zn}^{2+})c(\text{NH}_3)^4}{c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = \frac{1}{2.88 \times 10^9} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \times 0.1^4}{0.1}$$

$$c(\text{Zn}^{2+}) = 3.47 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

氨水与氯化铵缓冲溶液中 $c(\text{OH}^-)$:

$$c(\text{OH}^-) = K_b^\theta \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{Zn}^{2+})c(\text{OH}^-)^2 = 3.47 \times 10^{-7} \times (1.8 \times 10^{-5})^2 = 1.12 \times 10^{-16} > K_{sp}^\theta(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1.2 \times 10^{-17}$$

有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀

答: 计算说明有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。

6. 解: 为了不使 AgCl 沉淀析出,

$$c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) < K_{sp}^\theta(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{Ag}^+) < \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.4} = 4.5 \times 10^{-10}$$

为使溶液中 $c(\text{Ag}^+) < 4.5 \times 10^{-10}$, 加入 KCN 使 Ag^+ 进行配合反应:



$$\text{平衡时: } \begin{array}{ccc} 4.5 \times 10^{-10} & x & 1.6 \end{array}$$

$$\frac{1.6}{4.5 \times 10^{-10} \times x^2} = 1.3 \times 10^{21}$$

$$\text{解得: } x = 1.66 \times 10^{-6}$$

因形成配合物时消耗了 $2 \times 1.6 \text{ mol}$ 的氰化钾, 所以为了不使 AgCl 沉淀析出, 所需 KCN 的最低浓度为: $3.2 + 1.66 \times 10^{-6} = 3.2 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

答: 所需 KCN 的最低浓度为 $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

7. 解: (1) 若 AgCl 沉淀恰好溶解, 则 $c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) = K_{sp}^\theta(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$

$$c(\text{Ag}^+) = (1.8 \times 10^{-10} / 0.05) = 3.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 为保证溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 设氨水的最低浓度 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:



$$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad \frac{0.05}{3.6 \times 10^{-9} \times x^2} = 1.1 \times 10^7$$

计算得 $x = 1.12$

加上消耗的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氨水的最低浓度应该是 $1.12 + 0.1 = 1.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) $c(\text{Ag}^+)c(\text{Br}^-) = 3.6 \times 10^{-9} \times 0.2 = 7.2 \times 10^{-10} > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$

有溴化银沉淀产生

答：(1) 混合溶液中氨水的最低浓度为 $1.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，(2) 有溴化银沉淀产生。

第十一章 碱金属和碱土金属练习题答案

一、选择题

1.D 2.A 3.B 4.C 5.A 6.D 7.A 8.D 9.C 10.D 11.C

二、填空题

1. Li^+ , Cs^+
2. 电解熔融盐，单质性质特别活泼
3. MgO , Mg_3N_2 和 C
4. Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O}$
5. H_2O , CO_2
6. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
7. 低， Be^{2+} 的半径小，极化力强，和 Cl^- 结合的键共价性强， BeCl_2 具有共价化合物性质；高， BaO 和 LiF 都是离子晶体，主要是离子电荷的吸引作用 BaO 高于 LiF ，故 BaO 晶格能高，熔点高。
8. NaHCO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2O ； $3\text{NaHCO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaHSO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$
9. $\text{Ca}(\text{OH})_2$

三、问答题

1. 由于每个碱土金属原子中有两个价电子，而每个碱金属原子中只有一个价电子，致使碱土金属的金属键比碱金属的强得多，所以碱土金属比相应周期的碱金属具有较高的熔点和较大的硬度。
2. 钠的小火球漂浮在表面，与水发生剧烈反应，放出气体，直至全部反应完毕，同时在溶液中有红褐色的絮状沉淀生成。



3. 粗盐纯制时，只是用重结晶 NaCl 的方法，因为 NaCl 的溶解度比 KCl 大，当 NaCl 晶体析出时，少量 K^+ 存留在溶液中。
4. 碱金属和钙、锶、钡的挥发性盐在无色火焰中灼烧时，能使火焰呈现一定颜色，称之焰色反应。离子受热、电子可吸收能量被激发到高能级，当电子由高能级跃回到低能级时，可以光的形式将能量再度放出。由于不同阳离子能级差不同，故产生光的波长、频率不同。可利用焰色反应定性鉴别这些元素的存在。

四、判断推理题

1. A: Na_2O_2 , B: Cl_2 , C: NaCl
 $\text{Na}_2\text{O}_2 + 4\text{HCl} = 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$
2. (1) 五种白色粉末各取少许至于试管中，滴加蒸馏水，能溶于水的是 Na_2CO_3 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 ，不溶于水的是 MgCO_3 、 BaCO_3 ；



(2) 在溶于水的三个溶液中, 分别滴加 BaCl_2 , 产生白色沉淀的是 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 , 没有现象的是 CaCl_2 , 在含有产生白色沉淀的溶液中滴加 HNO_3 的溶液, 沉淀溶解的是 Na_2CO_3 , 沉淀不溶解的是 Na_2SO_4 。

(3) 在不溶于水的 2 个溶液中, 分别滴加稀 H_2SO_4 , 白色沉淀溶解的是 MgCO_3 , 白色沉淀没有溶解的是 BaCO_3 。

第十二章 p 区元素练习题

(一) 硼族元素答案

一、选择题

1.B 2.B 3.B 4.A 5.C 6.B 7.B 8.A 9.A 10.C 11.B

二、填空题

- π_4^6 ;
- 缺电子分子, sp^3 , 四面体, 氯桥键, 共价的二聚分子 Al_2Cl_6 ;
- 片, 氢, 分子间力, 润滑。

三、问答题

- AlCl_3 , AgCl , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaAlO_2
- $2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$
 $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$
 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$

第十二章 p 区元素练习题

(二) 碳族元素答案

一、选择题

1.D 2.C 3.B 4.B 5.A 6.C 7.A 8.D 9.B 10.D

二、填空

- C, NaHCO_3 , SiO_2 , Na_2SiO_3 , Pb_3O_4 , PbO ;
- >, NaHCO_3 在水中通过分子间 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键形成二聚离子;
- 两, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, 醋, 硝;
- 红, 铅丹, $1/3$, PbO_2 , $2/3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SiO}_3$

三、简答题

- 答: N_2 与 CO 有相同的分子轨道式, 原子间都为三重键, 互为等电子体。但两者成键情况不完全相同。 N_2 分子的结构为 $:\text{N}\equiv\text{N}:$, CO 的分子结构: $\text{C}\equiv\text{O}:$, 由于 CO 分子中 O 向 C 有 π 配键, 使 C 原子周围电子密度增大, 另外, C 的电负性比 N 小得多, 束缚电子能力弱, 给电子对能力强, 因此, CO 配位能力强。
- 答: C 为第二周期元素, 只有 $2s2p$ 轨道可以成键, 最大配位数为 4, CCl_4 无空轨道可以接受水的配位, 因而不水解。 Si 为第三周期元素, 形成 SiCl_4 后还有空的 d 轨道, d 轨道接受水分子中氧原子的孤电子对, 形成配位键而水解。 BCl_3 中, B 虽无空的价层 d 轨道, 但 B 有空



的 p 轨道, 可以接受电子对因而易水解。NCl₃ 无空的 d 轨道或空的 p 轨道, 但分子中 N 原子尚有孤对电子可以向水分子中氢配位而发生水解。

3. 答: Si 和 C 单质都可采取 sp³ 杂化形成金刚石结构, 但 Si 的半径比 C 大得多, 因此 Si-Si 键较弱, 键能低, 使单质硅的熔点、硬度比金刚石低得多。

四、推断题

A: Pb₃O₄; B: PbO; C: Pb(NO₃)₂; D: Pb(OH)₂; E: Na₂[Pb(OH)₄]; F: PbO₂; G: MnO₄⁻

第十二章 p 区元素练习题

(三) 氮族元素答案

一、选择题

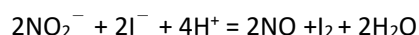
1.D 2.C 3.C 4.C 5.C 6.B 7.D 8.A 9.C 10.A

二、填空题

1. 浓硝酸, 浓盐酸
2. 砒霜, 铅丹或红丹
3. 高温高压有催化剂存在, 高温或放电
4. 铵盐和碱的反应, 向下排空气
5. 亚硝酸盐、O₂, 金属氧化物、NO₂、O₂, 金属、NO₂、O₂
6. 4HNO₃=4NO₂↑+O₂↑+2H₂O (光), 自氧化还原 (分子内氧化还原)
7. Ag, NO₂, O₂
8. 还原性, 金属单质
9. AsH₃, 亮黑色砷镜
10. 磷酸银, 增强
11. PH₃, AsH₃

三、问答题

1. (1) 金属与硝酸不反应, 如金、铂等; (2) 金属与冷浓硝酸钝化, 如铁、铝等;
(3) 金属与硝酸反应生成硝酸盐和氮的氧化物, 如铜、银, $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
(4) 金属与冷、稀硝酸反应生成硝酸盐和氢气, 如镁, $\text{Mg} + 2\text{HNO}_3(\text{稀}) = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\uparrow$
2. 分别取三种样品少量, 用 Na₂CO₃ 溶液调 pH 近中性, 加入硝酸银溶液, 产生黄色沉淀的为正磷酸; 偏、焦磷酸均产生白色沉淀。另取偏、焦磷酸各少量, 分别加入蛋白溶液, 混浊的为偏磷酸。
3. 答: (1) 溶液中便于反应;
(2) 使不稳定的亚硝酸盐定量转化, 产生易分析的 I₂, 此反应需在酸性条件下进行所以加醋酸:



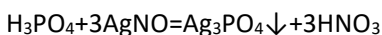
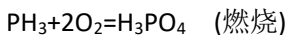
(3) 使反应完全;

(4) 滴定 I₂ 的量, 从而间接算出 NO₂⁻ 的含量: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

四、推理判断题

1. KNO₂, 2KNO₂+2KI+4HCl=4KCl+I₂+2NO+2H₂O
2. A. N₂O₄, B. NO₂, N₂O₄=2NO₂ (加热)
3. A. PH₃, B. H₃PO₄, C. Ag₃PO₄





4. A: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, B: PbO , C: O_2 、 NO_2 , D: N_2O_4 E: O_2 , F: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 G: PbI_2 , H: NO_2

第十二章 p 区元素练习题

(四) 氧族元素答案

一、选择题

1.A 2.B 3.A 4.B 5.C 6.C 7.D 8.B 9.C 10.A 11.B 12.B

二、填空题

1. 白色, 硫酸铅。
2. H_2O 和 H_2SO_4 , H_2O 和 O_2
3. CrO_4^{2-} , 黄色
4. NaOH , 浓 H_2SO_4 (或 P_2O_5)
5. ZnS , MnS , SnS , CuS , HgS
6. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 还原

三、问答题

1. 分别加非氧化性的酸 (如 HCl) 于四种溶液中: (1) 有臭鸡蛋味气体释出并使 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸变黑者为 Na_2S : $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} \uparrow$, $\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}(\text{OAc})_2 = \text{PbS} \downarrow (\text{黑色}) + 2\text{HOAc}$

(2) 有刺激性气体释出并有黄色沉淀生成者为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

(3) 有刺激性气体释出并使 KMnO_4 液滴褪色者为 Na_2SO_3 : $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,

$$5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$$

(4) 无任何现象者为 Na_2SO_4 , 此时可加 BaCl_2 有白色沉淀, 可确证。

2. 加 Na_2CO_3 : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ (灰绿色)

加 H_2O_2 煮沸: $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} (\text{黄色}) + 8\text{H}_2\text{O}$

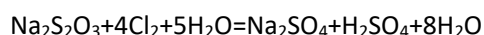
酸化: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

再加 H_2O_2 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}_5 (\text{深绿色}) + 5\text{H}_2\text{O}$

3. 答: 各取少许两两混合, 有白色混浊出现为 H_2O_2 和 H_2S , 有棕色产生为 H_2O_2 和 KI , 若无变化则为 KI 和 H_2S , 故可鉴别之。

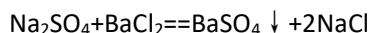
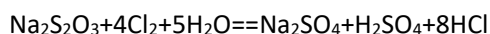
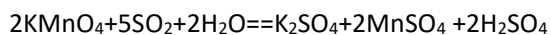
4. 答: Cl_2 的漂白作用是 Cl_2 溶于水后产生次氯酸, 具有强的氧化性而使有色物质褪色; SO_2 的漂白作用是与一些有机色素结合成无色化合物, 这些无色物不稳定, 时间长了会分解而出现原来的颜色。

5. 答: 硫代硫酸钠能将其残余的 Cl_2 还原成 Cl^- 而清洗掉:

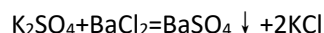
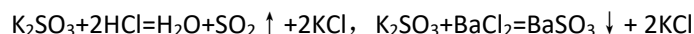
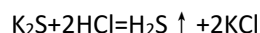


四、判断推理题

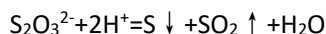
1. 答: A: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, B: SO_2 , C: S , D: Na_2SO_4 , E: BaSO_4



2. 答: K_2S , K_2SO_3 , K_2SO_4

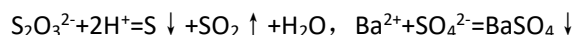


3. 答: (1) 在溶液中加入盐酸, 若溶液出现乳白色浑浊且产生有刺激性气味的气体, 证明有 $S_2O_3^{2-}$ 存在。



(2) 在溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液至出现白色沉淀, 沉淀逐渐由白色变黄、变棕、变黑, 则表示有 $S_2O_3^{2-}$ 存在。 $2Ag^+ + S_2O_3^{2-} = Ag_2S_2O_3 \downarrow$ (白色), $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S \downarrow$ (黑) + $SO_4^{2-} + 2H^+$

4. 答: SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$



第十二章 p 区元素练习题

(五) 卤族元素答案

一、选择题

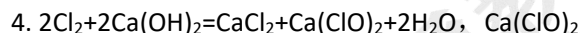
1.C 2.B 3.B 4.C 5.B 6.A 7.A 8.D 9.C 10.D 11.D 12.C

二、填空题

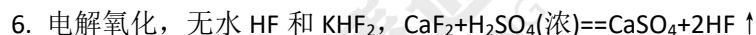
1. CaF_2 , Na_3AlF_6

2. 升高, 分子间作用力增大

3. 减小 增大



5. 智利硝石, $NaIO_3$



7. 橡皮手套, 防毒面具

8. 恒沸, 溶液的组成和沸点恒定

9. 热 $NaCl$, $NaClO_3$

10. 37%, $12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

三、问答题

1. 由 $F_2 \rightarrow I_2$ 分子的半径越来越大, 变形性也越来越大, 色散力随之增强, 故其分子间的作用力依次增大。所以在常态下, 从 F_2 到 I_2 的物态由气体变为液体再到固体。

2. 为了增加 I_2 的溶解度。因加入 KI 发生如下反应 $I_2 + I^- = I_3^-$, 因此加入 KI 使 I_2 的溶解度增大, 且使 I_2 变得更加稳定, 保持其消毒杀菌的性能。

3. 由于 F 原子半径特小, 电负性特大, 所以 HF 分子中的共用电子对强烈的偏向于 F 原子一方, 因而 HF 具有强烈极性, 同时 HF 分子间会产生氢键而缔合, 故 HF 与其它 HX 相比有高的熔、沸点; HF 水溶液的酸性比其它氢卤酸都弱, 主要是和它具有较大的键能和多分子缔合结构有关。

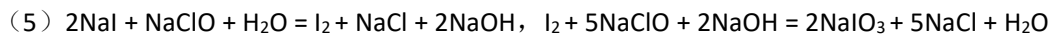
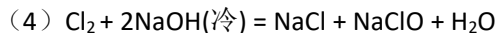
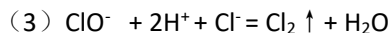
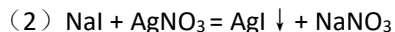
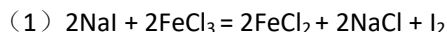
4. 由于 Ag^+ 是 18 电子外壳的阳离子, 其极化力和变形性都很大, 而 I^- 的变形性比 Br^- 大, 所以 AgI 的相互极化作用比 $AgBr$ 大, 故 AgI 先沉淀出来。

5. 从 F^- 到 I^- 半径依次增大, 变形性随之增大, 因此它们与 Ag^+ 之间的相互极化作用逐渐增强, 电子云重叠的程度逐渐增大, 键的极性逐渐减弱, 键长缩短, 从而逐渐由离子键过渡到共价键, 故从 $AgF \rightarrow AgI$, 在水中的溶解度依次减小。

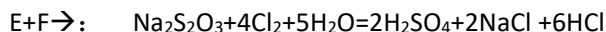
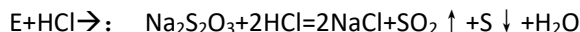
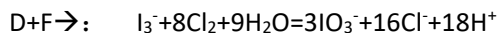
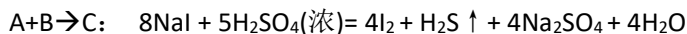


四、判断题

1. A: NaI, B: NaClO



2. A: NaI, B: $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})$, C: I_2 , D: NaI_3 , E: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, F: Cl_2



第十三章 d 区元素练习题答案

一、选择题

1.A 2.C 3.B 4.A 5.A 6.B 7.A 8.C 9.C 10.B 11.A 12.D

二、填空题

1. 分离

2. 重铬酸钾, 墨绿

3. 熔融, $2\text{Mn} + 4\text{KOH} + 3\text{O}_2 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 绿色

4. MnO_4^{2-} 、 Mn^{3+} , 紫色、绿色、肉色

5. 碱, 酸

6. $3\text{MnO}_2 + 6\text{KOH} + \text{KClO}_3 = 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{CO}_3^{2-}$

7. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 松软多孔

8. 难, KMnO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaBiO_3 或 H_2O_2 、 Cl_2 、 Na_2O_2 等。(任选三种)

9. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

10. 铬绿 Cr_2O_3 , 铁红 Fe_2O_3 , 钛白 TiO_2 , 铅铬黄 PbCrO_4 , 钴蓝 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

11. 棕褐色, 黑色

12. $\text{FeC}_2\text{O}_4 = \text{FeO} + \text{CO} \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ (隔绝空气加热); $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{SO}_3 \uparrow$

13. 足够浓度的酸, 一些铁钉 (或铁屑)

14. 宝石蓝色, 血红色, 无色, $[\text{FeF}_6]^{3-}$

15. 黄色, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 2\text{BaCrO}_4 \downarrow$; 黄色, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 2\text{PbCrO}_4 \downarrow$; 砖

红色, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$

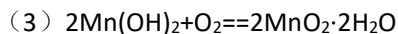
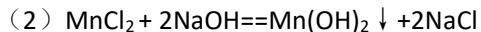
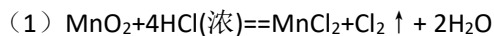
16. O、Si、Al, 硅酸盐

17. Au、Pt、Cu、Ag、Hg 或 Sn

18. W, Hg, Cr, Cs, Os, Li, Ag, Pt, Au, Be, Cs, Au

三、问答题

1. 答: A MnO_2 , B MnCl_2 , C Cl_2 , D $\text{Mn}(\text{OH})_2$



2. 答: 因为 Fe^{3+} 具有氧化性, 可将 I^- 氧化: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$; Co^{3+} 氧化性也很强, 可将 Cl^-



氧化： $\text{Co}^{3+} + 6\text{Cl}^- = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow$ ，所以不能生成 FeI_3 和 CoCl_3 。

3. 答：因为 Fe^{3+} 和 CO_3^{2-} 离子都可以发生水解，在水溶液中二个水解反应相互促进，生成氢氧化铁沉淀和二氧化碳，而不是碳酸铁沉淀。 $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

4. 答： $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ； $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ ； $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + \text{S} \downarrow + 2\text{HCl}$

5. 答： $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ ，(n=1-6)，加入铁粉发生反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+}$ ，降低了 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ 的浓度，因此血红色消失。

四、判断推理题

1. 三种阴离子为： Cl^- 、 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^-

(1) $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$ (白)； $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ (砖红色)；

(2) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

(3) 加入 H_2SO_4 酸化再加入 Na_2SO_3 ： $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

2. 固体为 PbCrO_4 (黄)， $2\text{PbCrO}_4 + 4\text{HCl} = 2\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (稀)， PbCl_2 不溶于冷水溶于热水

3. K_2CrO_4 (A)、 Cl_2 (B)、 CrCl_3 (C)、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (D)、 KCrO_2 (E)、 K_2CrO_4 (F)

(1) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 14\text{HCl} = 3\text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{KCl}$

(3) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} = \text{KCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) $2\text{KCrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

(5) $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$

4. 物质是 Co_2O_3

(1) $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(3) $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- = [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$

5. A: FeS , B: FeCl_2 , C: H_2S , D: CuS , E: FeCl_3 , F: $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-}$

(1) $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

(2) $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$

(3) $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$

(4) $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-}$

6. 绿色晶体是 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(1) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$

(2) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$

(3) $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

(4) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

(5) $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$

7. 气体 A 是 H_2S

(1) $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \downarrow$

(2) $\text{H}_2\text{S} + 2\text{FeCl}_3 = \text{S} \downarrow + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}$

(3) $\text{Fe}^{2+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons$

(4) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$

(5) $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

(6) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

(7) $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$

8. (1) 加 Na_2CO_3 : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ (灰绿)

(2) 加 H_2O_2 : $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-}$ (黄) + $8\text{H}_2\text{O}$

(3) 酸化: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



(4) 再加 H_2O_2 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}_5 (\text{蓝}) + 5\text{H}_2\text{O}$

第十四章 ds 区元素练习题答案

一、选择题

1.B 2.C 3.D 4.A 5.D 6.D 7.A 8.D 9.B 10.D 11.C 12.B 13.D 14.A 15.C

二、填空题

1. Zn, Al
2. 红棕色, NO_2 , 无色, NO
3. Cu、Zn; Cu、Sn、Zn; Cu、Ni、Zn
4. ZnO, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
5. H_2 , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
6. 白, 无
7. 灰, Hg, HgNH_2Cl
8. Na、Al、Zn、Sn
9. 白, Hg_2Cl_2
10. 两性, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$

三、问答题

1. $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
每生成 1mol AgNO_3 需 2mol 浓 HNO_3 和 1.33mol 的稀 HNO_3 , 所以使用稀硝酸好。
2. $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$, 沉淀加 HCl 不溶解;
 $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$, 沉淀加 HCl 溶解, $\text{ZnS} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$
3. 因在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 溶液中, 存在平衡: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$
当有硝酸存在时: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ 发生, 使 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的解离平衡右移, 溶液中 Ag^+ 浓度增加, 当 Ag^+ 浓度足够大时, 就可与氯离子结合生成 AgCl 沉淀。
4. (1) $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 3\text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 黑 \downarrow 沉淀消失, 溶液变蓝绿色, 并有黄色沉淀析出和无色气体 NO 放出;
(2) $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, 白色沉淀溶解
(3) $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$, 有白色沉淀和紫色沉淀生成
(4) $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$, 有黄色沉淀生成
5. A. CuSO_4 , B. CuO, C. BaSO_4 , D. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, E. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, F. $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, G. $\text{CuI} + \text{I}_2$
6. 汞的价电子构型为 $5d^{10}4s^2$, 如果把氯化亚汞的分子式写成 HgCl , 则意味着在氯化亚汞的分子中, 汞还存在着一个未成对电子, 这是一种很难存在的不稳定构型。另外, 磁性测量发现氯化亚汞是反磁性的, 这与 $5d^{10}4s^1$ 的电子构型相矛盾, 因此只有当它具有 $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 结构, 才与分子磁性相一致。

四、判断推理题

1. A. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, B. $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, C. Cu, D. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, E. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, F. CuO
2. A. SO_2 , B. Hg_2Cl_2 , C. BaSO_4 , D. Hg, E. HgO
3. A. CdCl_2 , B. CdS, C. AgNO_3 , D. S, E. AgBr
4. A. AgCl 和 Hg_2Cl_2 , B. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, C. AgCl, D. HgNH_2Cl 和 Hg, E. HgI_2



有机化学答案

第二章 烷烃 练习题 答案

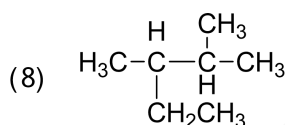
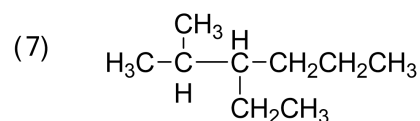
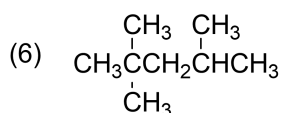
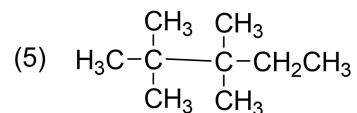
1 命名或写出下列化合物的构造式：

(1) 3-甲基-4-异丙基庚烷

(2) 2,4,4-三甲基戊烷

(3) 2-甲基-3-乙基庚烷

(4) 3-甲基-3-乙基-6-丙基辛烷



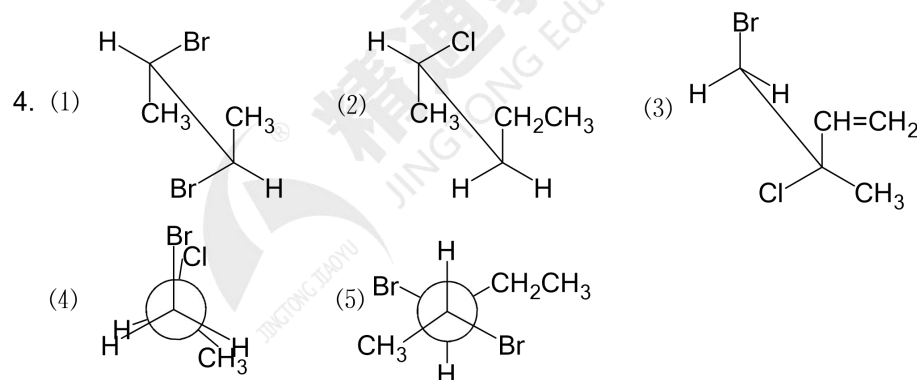
2. 将下列物质按沸点由高到底排序。

. (2) > (3) > (7) > (6) > (5) > (1) > (4)

3. 试将下列烷烃自由基稳定性大小排列成序。

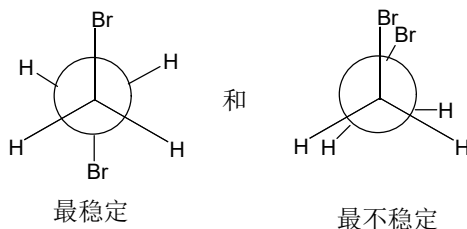
答案：4>2>3>1

4. 将下列的投影式改为透视式，透视式改为投影式。



5. 用纽曼投影式写出 1,2-二溴乙烷的最稳定和最不稳定的构象，并写出该构象的名称。

答案：



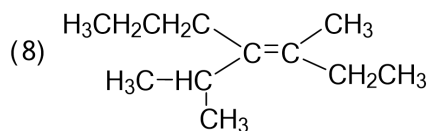
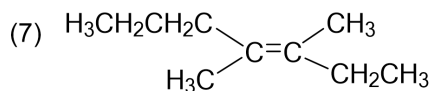
第三章单烯烃 练习题 答案

1. 命名或写出结构，如有顺反异构体，用 Z/E 命名法命名。

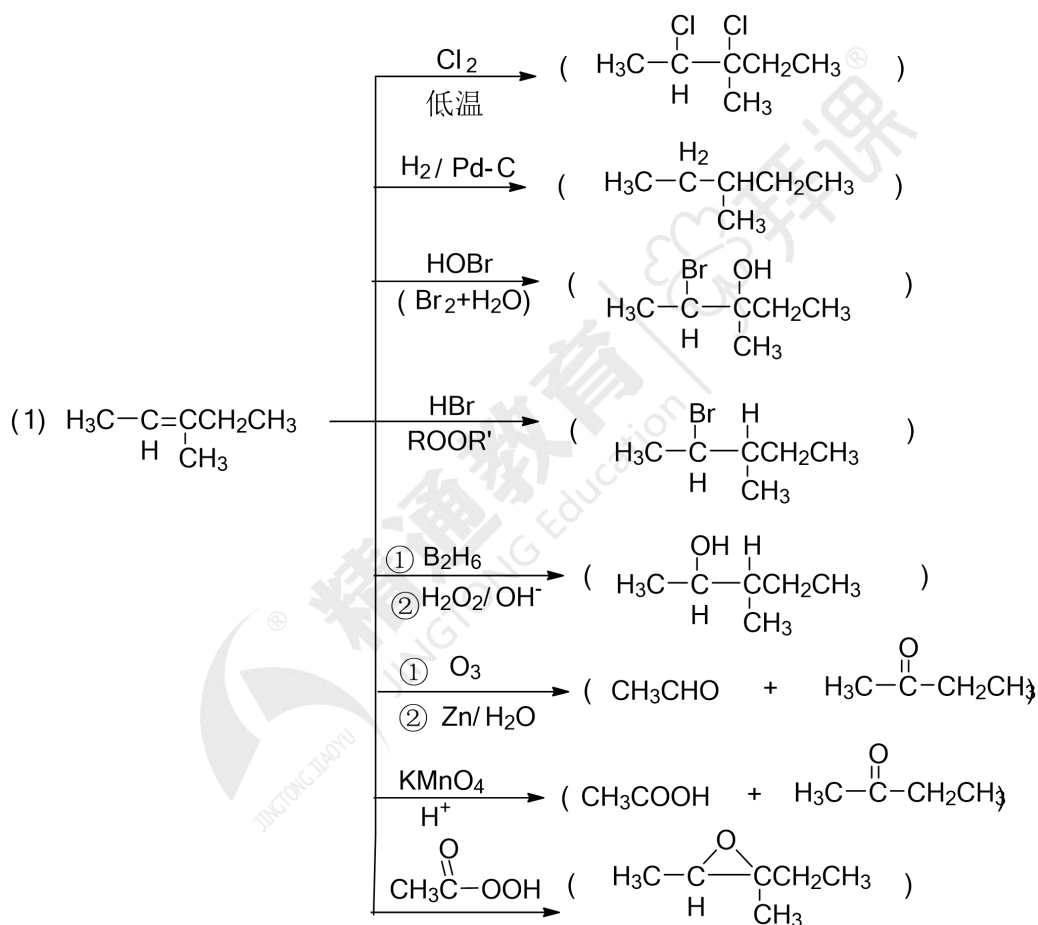
(1) 1-丁烯 (2) 2-甲基-1-丙烯 (3) (E)-2-丁烯 (4) (Z)-2-丁烯

(5) (E)-3,4,5-三甲基-3-庚烯

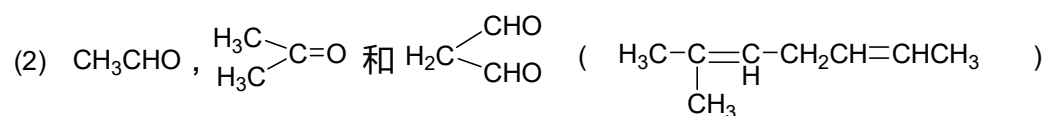
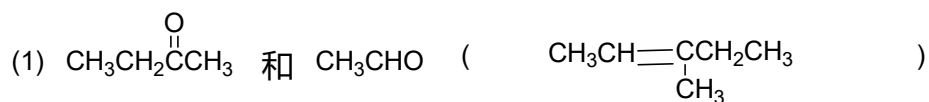
(6) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$



2. 完成下列反应。

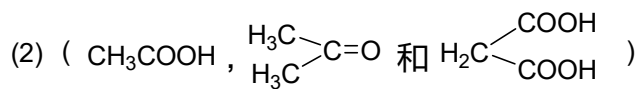
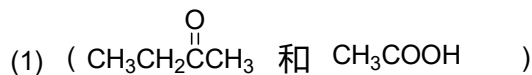


3. 某烯烃经臭氧化、锌粉水解后生成下列产物，试给出该烯烃的结构。



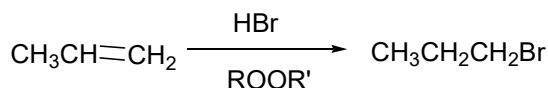
这些烯烃分别用酸性高锰酸钾溶液氧化生成的产物为



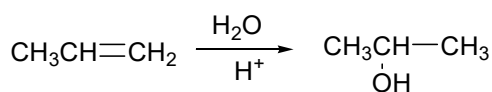


4. 以丙烯为原料合成下列化合物 (无机试剂任选), (用反应式表示合成过程)。

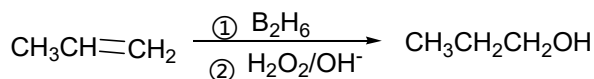
(1) 1-溴丙烷



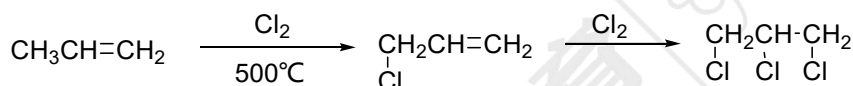
(2) 异丙醇



(3) 正丙醇



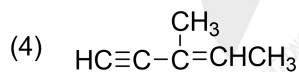
(4) 1,2,3-三氯丙烷



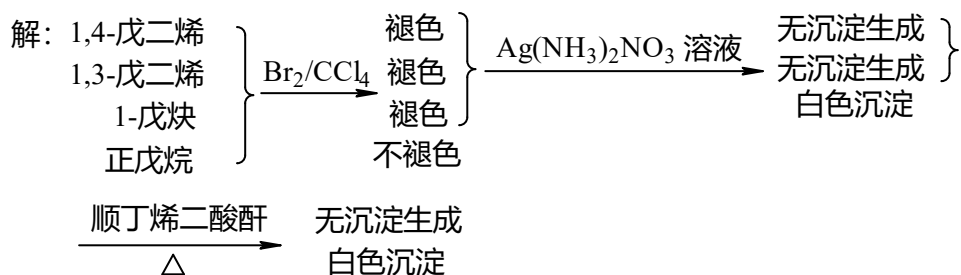
第四章 炔烃 二烯烃 练习题 答案

一、命名下列化合物, 如有顺反异构现象, 写出顺/反或 Z/E 名称。

解: (1)(2Z, 4E)-2,4-己二烯



二、用简单的化学方法鉴别下列化合物:

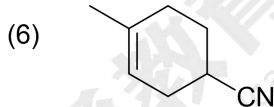
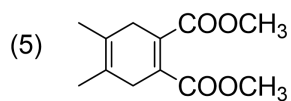
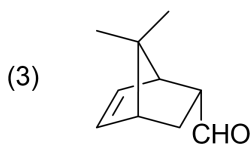
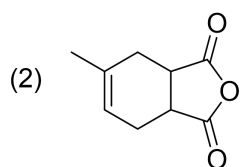
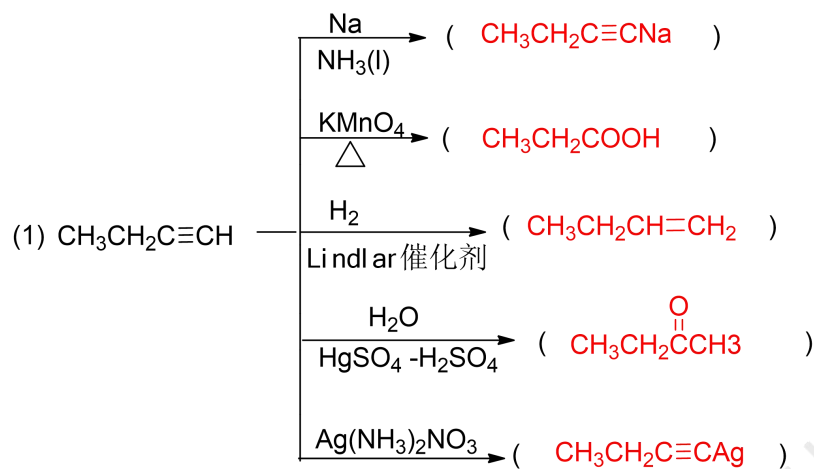


三、比较下列碳正离子的稳定性:、

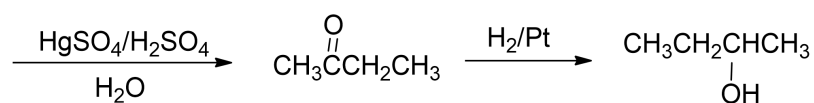
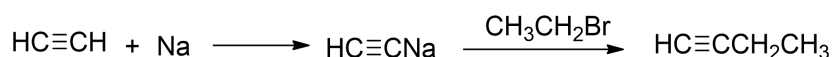
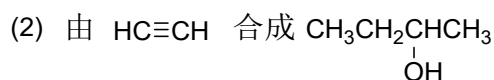
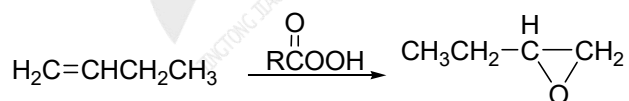
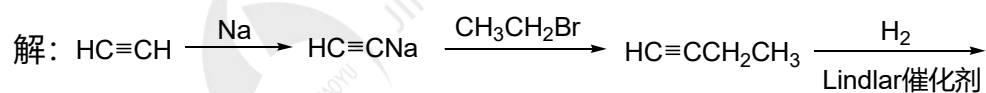
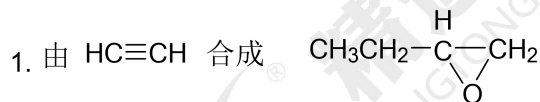


四种碳正离子的稳定性顺序为 (A) > (B) > (C) > (D)。

四、完成下列反应：



五、由指定原料合成下列化合物（无机物、 C_3 及以下有机物任选）。



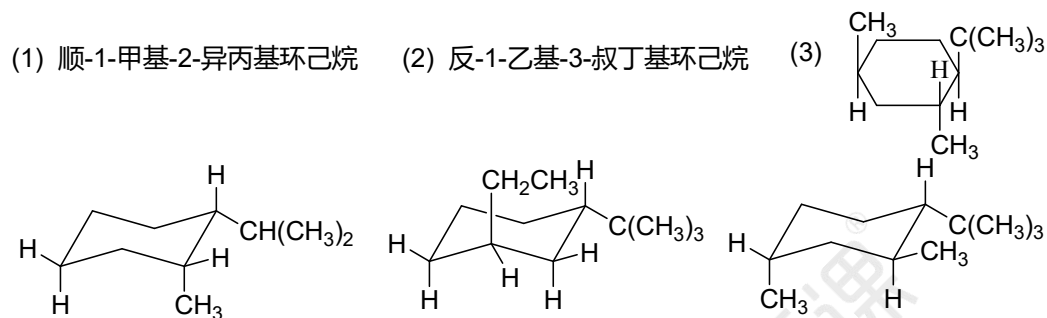
第五章 脂环烃 练习题 答案

1、命名下列化合物

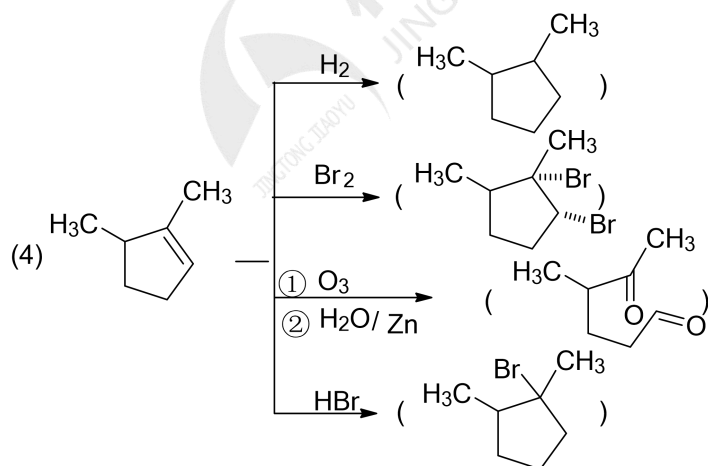
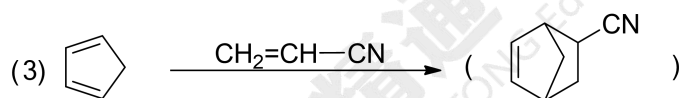
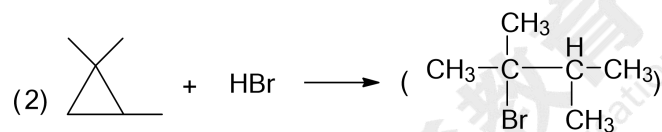
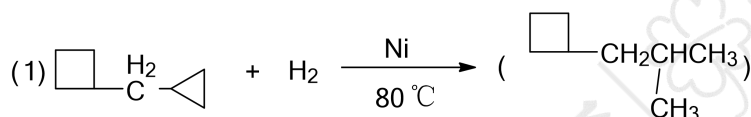
解: (1) 3-甲基-1-环丙基-1-戊烯 (2) 6-氯双环[3.2.1]辛烷 (3) 7-甲基螺[4.5]癸烷

(4) 1-甲基-6-异丙基环己烯 (5) 5-甲基双环[2.2.2]-2-辛烯 (6) 螺[2.5]-4-辛烯

2、写出下列化合物最稳定的构象的透视式

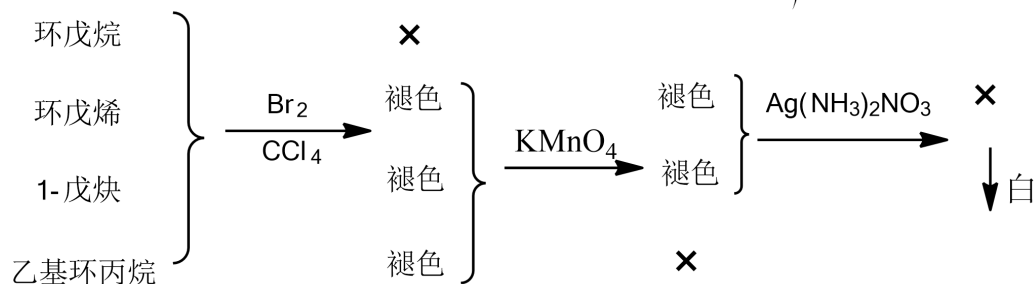


3. 完成下列反应式



4. 试用简单的方法区别下列化合物。





第六章 芳香烃 练习题答案

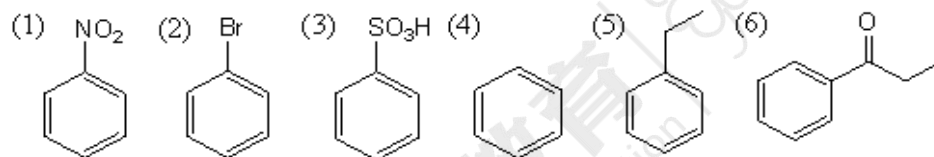
1 命名下列各化合物:

解: (1) (E)-2-苯基-2-丁烯 (2) 邻硝基苯甲醛 (3) 3-羟基-5-碘苯乙酸 (4) 4-硝基-1-萘酚
(5) 5-硝基-2-萘磺酸 (6) 1,7-二甲基萘

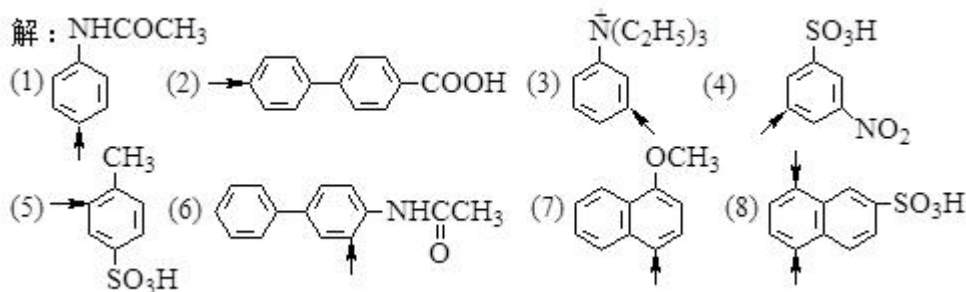
2 下列化合物中哪些不能发生傅-克烷基化反应:

(2)和(7)

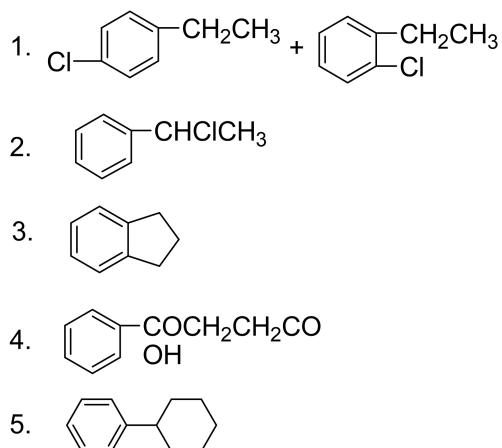
3 写出下列反应的产物:

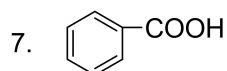
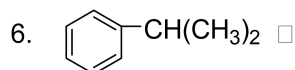


4 用箭头表示下列化合物发生一元硝化反应时硝基进入苯环的主要位置:



5 完成下列各反应式:



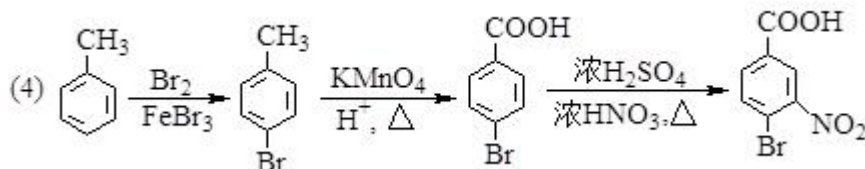
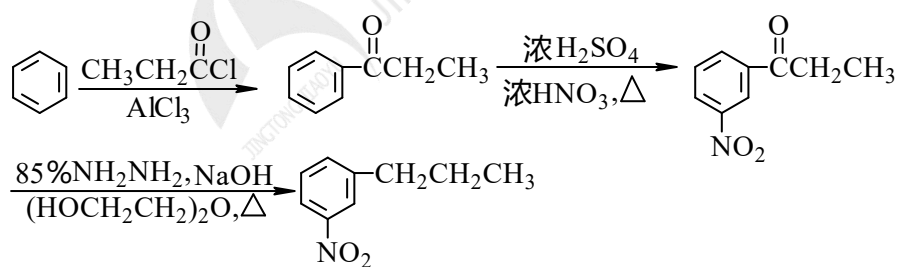
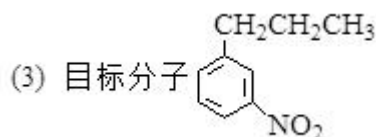
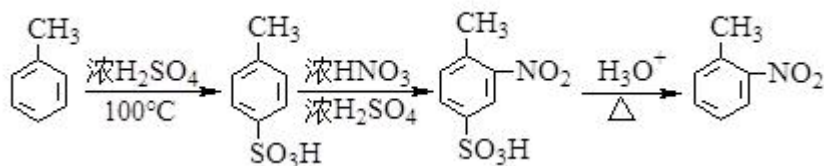
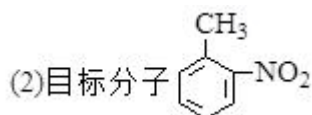
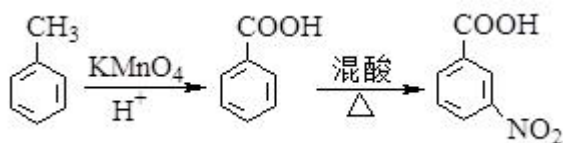
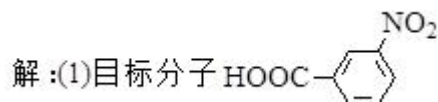


6 试将下列各组化合物按环上硝化反应的活性顺序排列:

(1) 苯, 溴苯, 硝基苯, 甲苯 (2) 对苯二甲酸, 甲苯, 对甲苯甲酸, 对二甲苯

解: (1) 甲苯 > 苯 > 溴苯 > 硝基苯 (2) 对二甲苯 > 甲苯 > 对甲苯甲酸 > 对苯二甲酸

7 以苯、甲苯及必要的原料合成下列化合物:

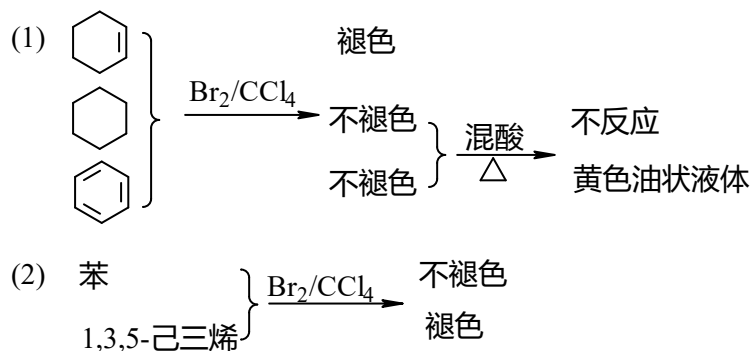


8 指出下列化合物中哪些具有芳香性?

解: (1)、(7)、(8)、(11) 具有芳香性。

9 用化学方法区别下列个组化合物:

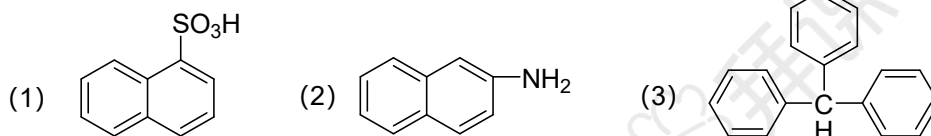




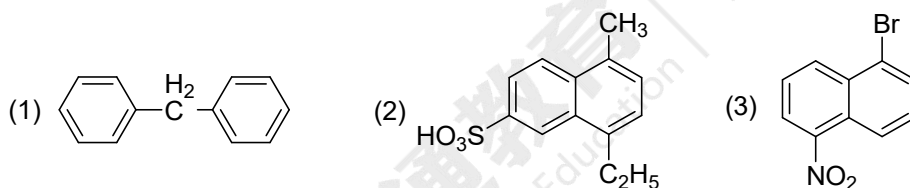
第七章 多环芳烃和非苯芳烃 练习题答案

1. 写出下列化合物的构造式。

- (1) α-萘磺酸 (2) β-萘胺 (3) 三苯甲烷

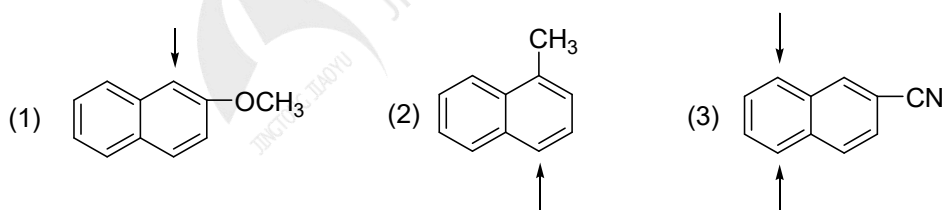


2. 命名下列化合物。

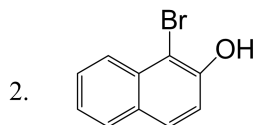
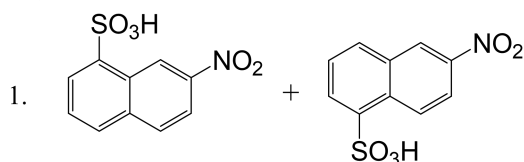


- (1) 二苯基甲烷 (2) 5-甲基-8-乙基-2-萘磺酸 (3) 1-硝基-5-溴萘

3. 用箭头表示下列化合物发生一元硝化反应时硝基进入苯环的主要位置(一个或几个)。



4. 完成下列反应。



5. 下列结构中具有芳香性的为: (b e)

第八章 对映异构 练习题 答案



1 指出下列各对化合物属于哪一类型的异构？

解：(1) 属于构型异构体中的顺反异构体。(2) 属于构型异构体中的顺反异构体。

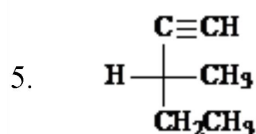
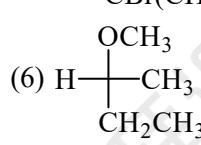
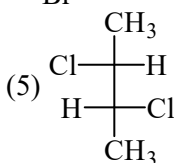
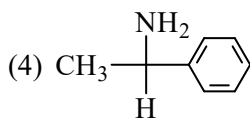
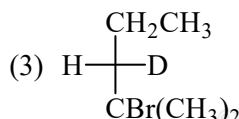
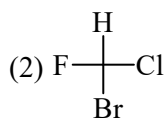
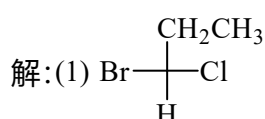
(3) 属于构型异构体中的对映异构体。(4) 属于构型异构体中的对映异构体。

2 用 R/S 标记下列化合物中不对称碳原子的构型。

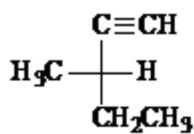
(1) S (2) S (3) R (4) R (5) 2R,3R (6) 2S,3R (7) R

3 解：互为对映体的为 (c)，相同的为 (a b)。

4 写出下列化合物的 Fischer 投影式。

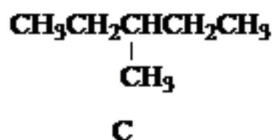
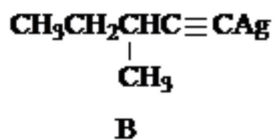


(I) (R)-2-甲基-1-戊炔



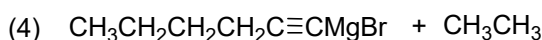
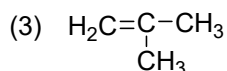
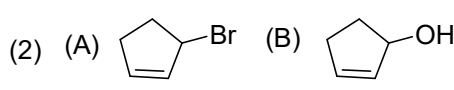
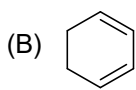
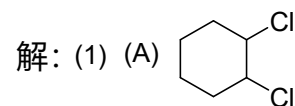
A为(I)或(II)

(II) (S)-2-甲基-1-戊炔



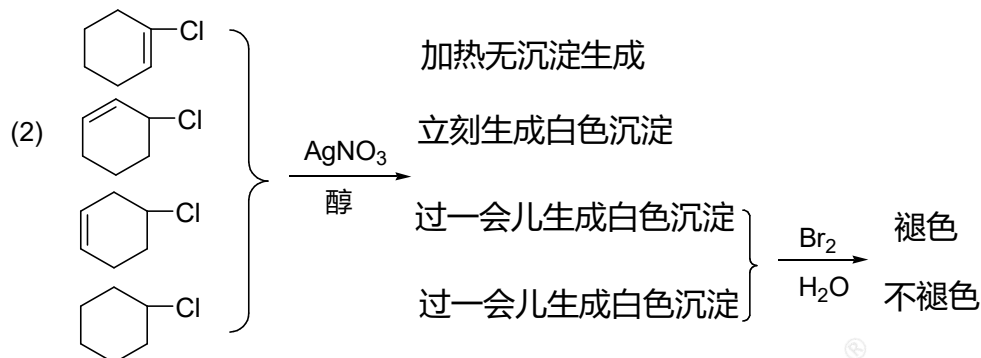
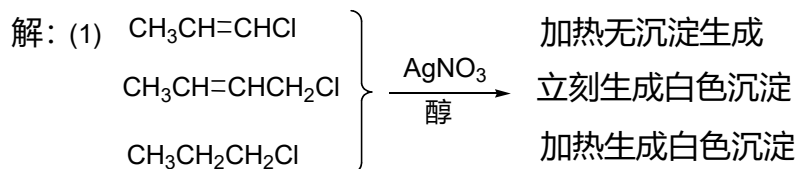
第九章 卤代烃 练习题答案

1 完成下列反应。



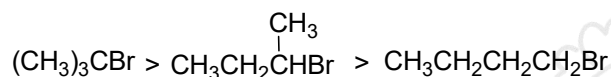
2 用化学方法鉴别下列化合物。





3 将下列各组化合物按反应速度大小顺序排列。

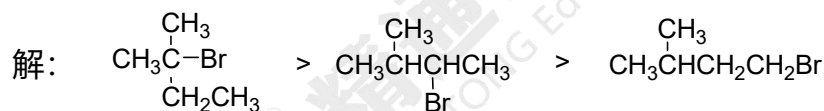
解: (1) 按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应: (中间体碳正离子越稳定性, 卤代烃的反应活性越高)



(2) 按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应: (空间位阻越小, 卤代烃的反应活性越高)



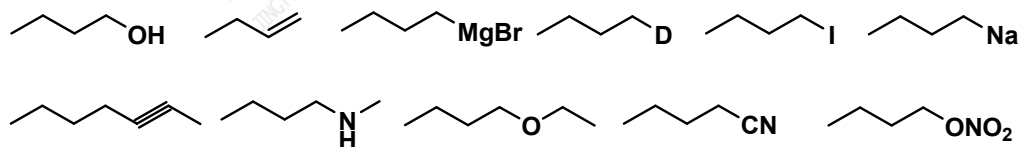
4 将下列化合物按照消去 HBr 难易次序排序, 并写出产物的构造式。



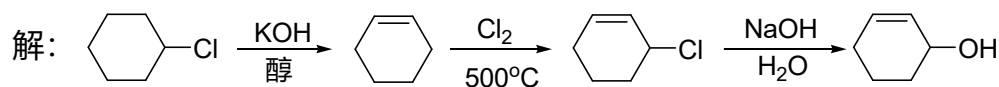
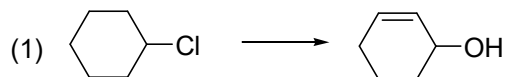
产物: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$

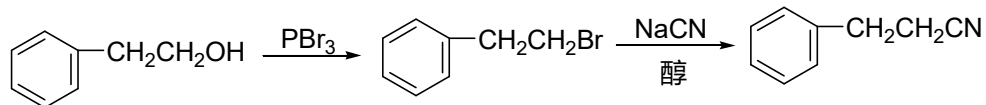
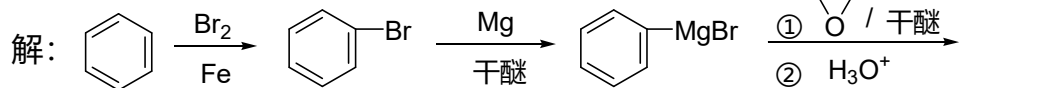
5 写出 1-溴丁烷与下列物质反应所得到的主要产物:

产物依次为:

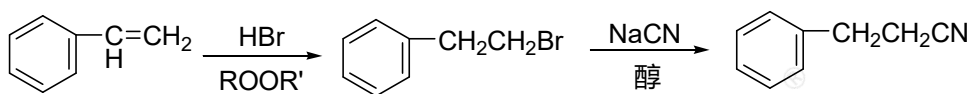
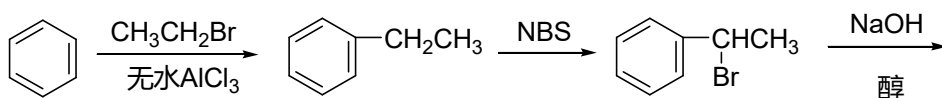


6 由指定原料合成下列化合物





或



7. (A) CH2=CHCH2CH3 (B) CH2ClCHClCH2CH3 (C) CH2=CHCHClCH3
(D) CH2=CHCHOHCH3 (E) CH2=CHCH=CH2 (F) O=C1OC(=O)C2=CC=CC=C12

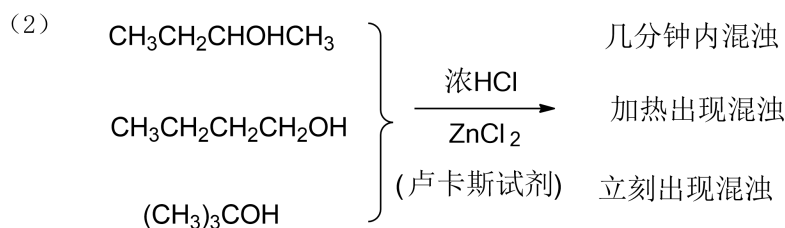
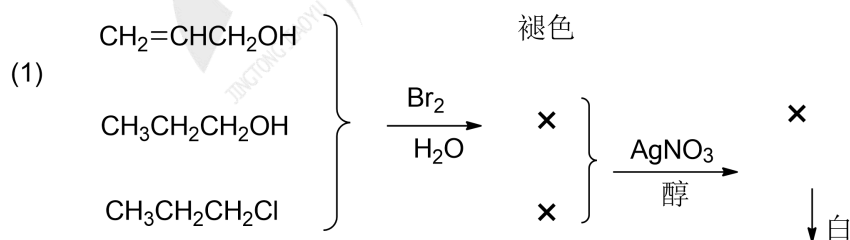
第十章 醇和醚 练习题 答案

1. (1) 3-氯-2-戊醇 (2) (E)-4-氯-2-甲基-2-丁烯-1-醇 (3) (E)-3-辛烯-6-炔-2-醇
(4) 5-甲基-2-环戊烯-1-醇 (5) 2-苯基-1-丙醇 (6) 4-硝基-1-萘酚

2. (a) 对甲氧基苄醇 > 苄醇 > 对硝基苄醇

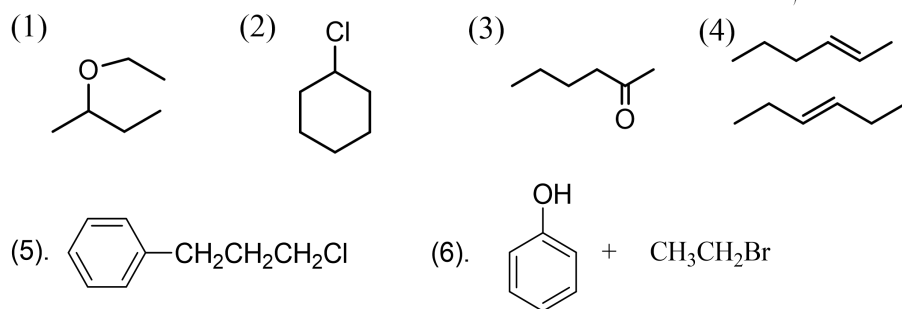
- (b) α -苯基乙醇 > 苄醇 > β -苯基乙醇

3. 用化学方法鉴别下列各组化合物



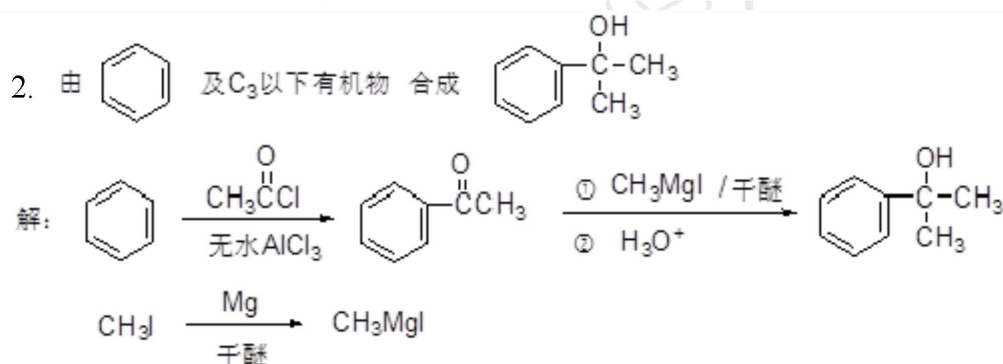
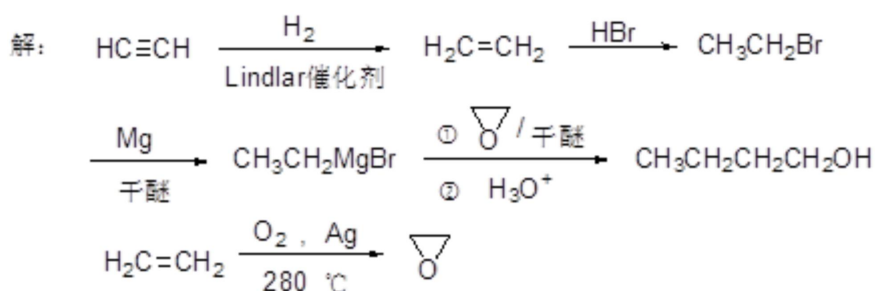
4. 完成下列反应





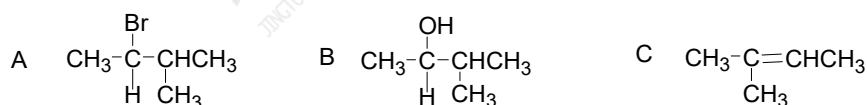
5. 用适当的原料合成下列化合物:

1. 由 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

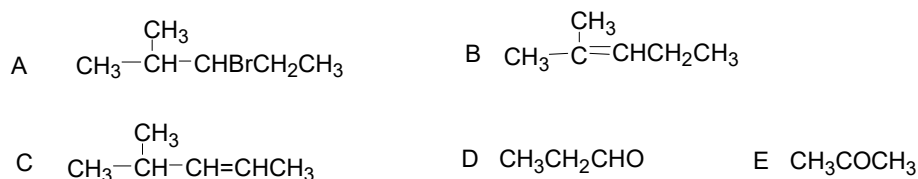


6. 推测结构

(1) 化合物 **A** 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, 和 NaOH 水溶液共热后生成 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (**B**)。 **B** 具有旋光性, 能和钠作用放出氢气, 和浓硫酸共热生成 C_5H_{10} (**C**)。 **C** 经臭氧化和在还原剂存在下水解, 则生成丙酮和乙醛。试推测 **A**、**B**、**C** 的结构。

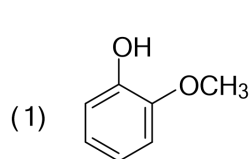


(2) 由化合物 (**A**) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ 所制得的格氏试剂与丙酮作用可生成 2,4-二甲基-3-乙基-2-戊醇。 (**A**) 可发生消除反应生成两种互为异构体的产物 (**B**) 和 (**C**)。将 (**B**) 臭氧化后, 再在还原剂存在下水解, 则得到相同碳原子数的醛 (**D**) 和酮 (**E**)。试写出 (**A**) 到 (**E**) 的构造式。

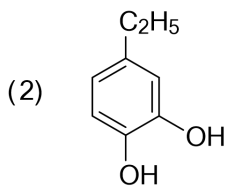


第十一章 酚和醌 练习题 答案

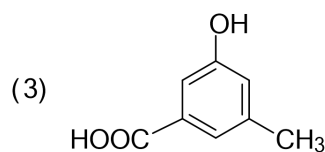
1 用系统命名法命名或写出结构:



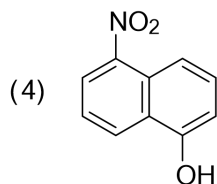
2-甲氧基苯酚



4-乙基-1,2-苯二酚

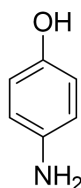


3-甲基-5-羟基-1-苯甲酸

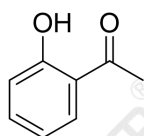


5-硝基-1-萘酚

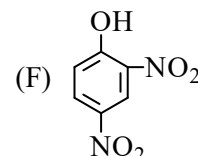
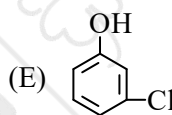
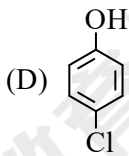
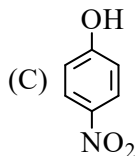
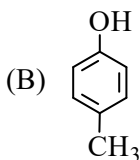
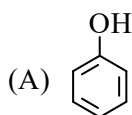
(5) 对氨基苯酚



(6) 邻羟基苯乙酮

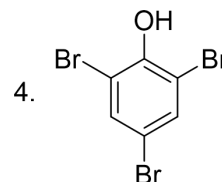
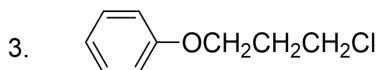
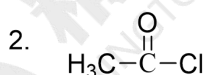
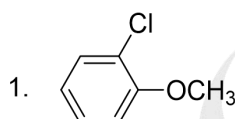


2 将下列化合物按酸性强弱顺序排列:



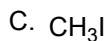
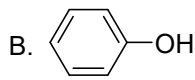
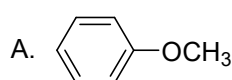
解: (F) > (C) > (E) > (D) > (A) > (B)

3. 完成下列反应



4. 推测结构。

有一芳香化合物(A), 分子式为 C_7H_8O , 不与钠发生化学反应, 但能与浓 HI 作用生成(B)和(C)两个化合物, (B)能溶于 NaOH, 并能与 $FeCl_3$ 作用而显紫色。C 能与 $AgNO_3$ 作用, 生成黄色碘化银。写出(A), (B), (C)的构造式。



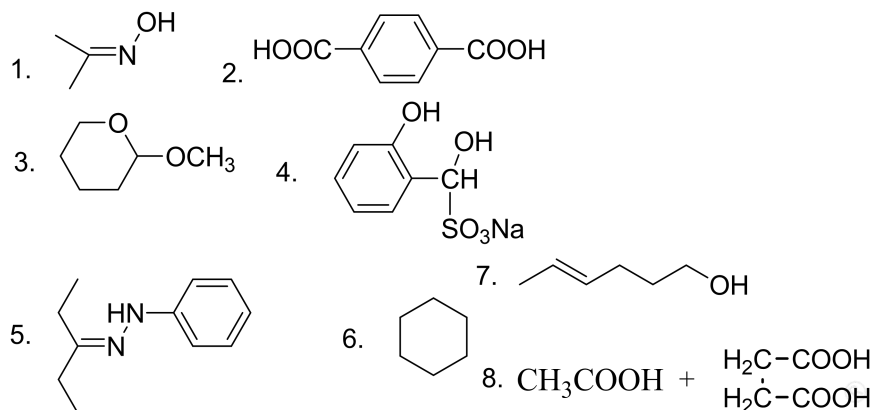
第十二章 醛和酮 练习题

1 命名下列化合物:



- (1) 2-仲丁基苯甲醛 (2) 环己酮缩乙二醇 (3) 二苯甲酮
(4) 环己酮肟 (5) 1-环丙基-2-丙酮 (6) 3-丁烯-2-酮

2 完成下列反应。



3 将下列羰基化合物按其亲核加成的活性次序排列。

- A ClCH_2CHO B BrCH_2CHO C $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ D $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

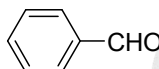
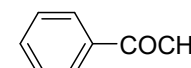
解: $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{C}$

4 下列化合物, 哪个可以和亚硫酸氢钠发生反应? 如发生反应, 哪一个反应快?

- (A) 苯乙酮 (B) 环戊酮 (C) 丙醛 (D) 二苯酮

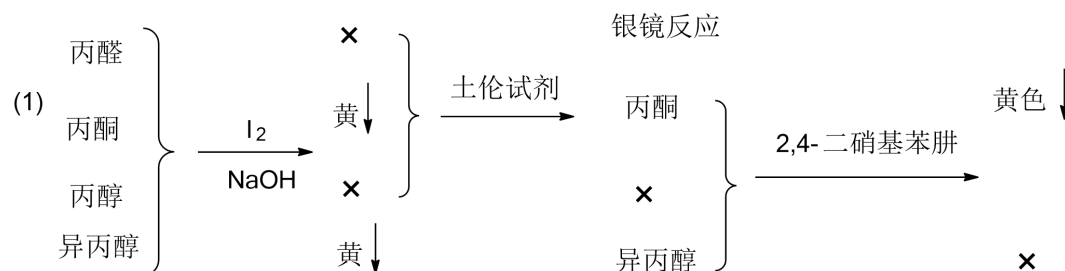
解: 所有醛、脂肪族甲基酮和八个碳以下的环酮可以和 NaHSO_3 发生亲核加成反应, 反应活性依次为 $\text{HCHO} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{CH}_3\text{COR}$, 因此 A、D 不反应, C 反应最快, B 次之。

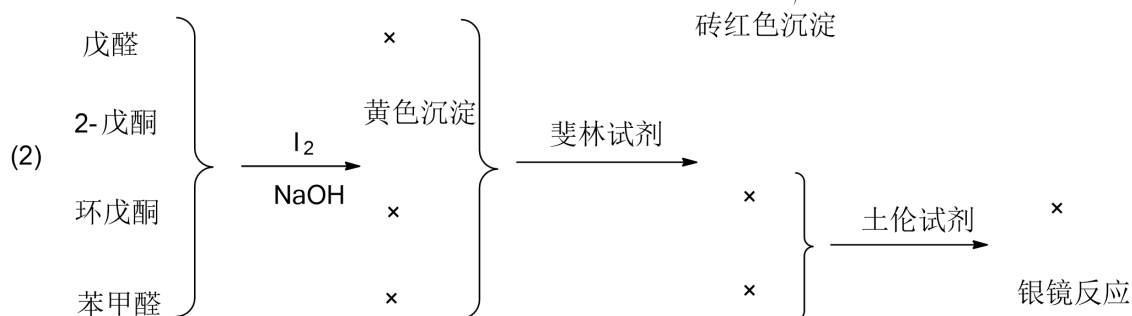
5 下列化合物中哪些能发生自身的羟醛缩合、碘仿反应、歧化反应、与 Fehling 试剂的氧化反应。

- A  B HCHO C $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCHO}$ D $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$
E ICH_2CHO F $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ G $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ H 

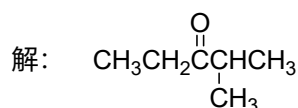
解: 能发生自身的羟醛缩合的有: C, E, F, H; 能发生碘仿反应的有: E, G, H;
能发生歧化反应的有: A, B, D; 与 Fehling 试剂发生氧化反应的有: B, C, D, E, F。

6 用化学方法区别下列化合物:





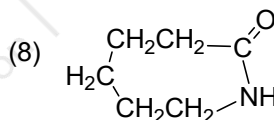
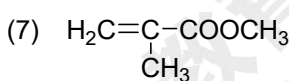
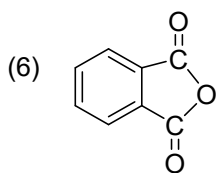
7



第十三章 羧酸及其衍生物 练习题答案

1 命名或写出构造式

解: (1) (E)-3-苯基-2-丙烯酸 (2) α -羟基环戊基甲酸 (3) 甲基顺丁烯二酸酐
(4) 3,5-二硝基苯甲酰氯 (5) 邻苯二甲酰亚胺



2 比较下列化合物的酸性强弱, 并按由强到弱排列成序:

- (1) (A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (B) CH_3COOH (C) $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ (D) HOOCCOOH
(2) (A) Cl_3CCOOH (B) ClCH_2COOH (C) CH_3COOH (D) HOCH_2COOH
(3) (A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (B) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ (C) $\text{CH}\equiv\text{CCOOH}$

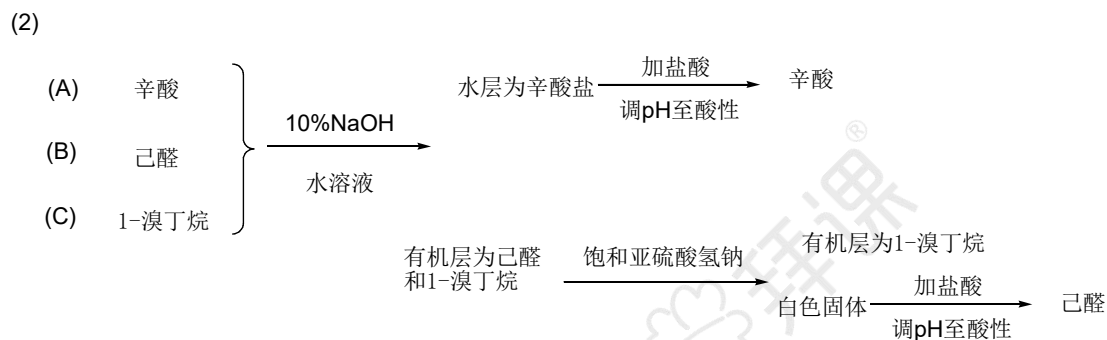
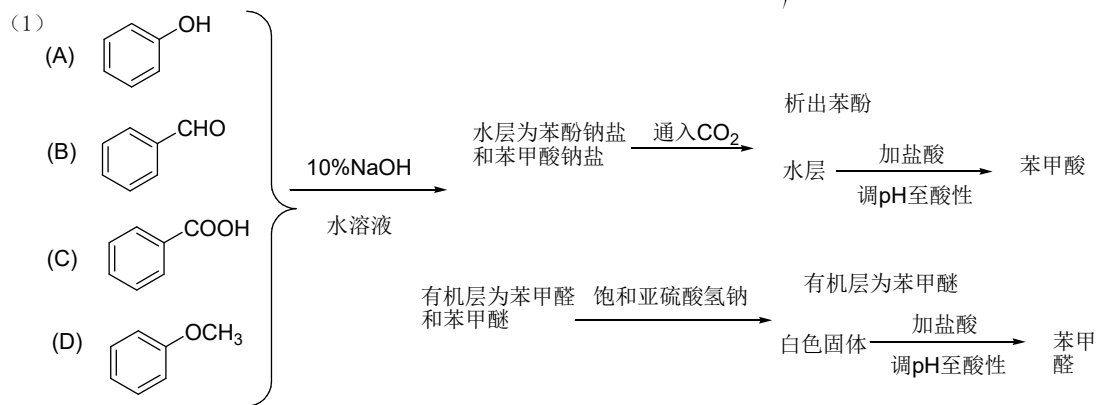
解: (1) (D) > (C) > (B) > (A)。 (甲基是供电子基团, 降低酸性; 羧基是吸电子基团, 增强酸性)

(2) (A) > (B) > (D) > (C)。 (—Cl 吸电子诱导效应强于 —OH)

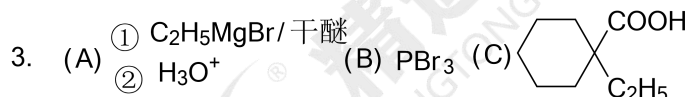
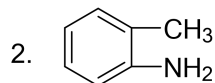
(3) (C) > (B) > (A)。 (电负性由强到弱顺序为: $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$)

3 用化学方法分离下列各化合物的混合物:

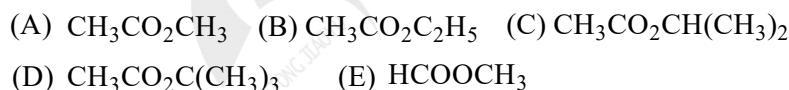




4 完成下列各反应式:

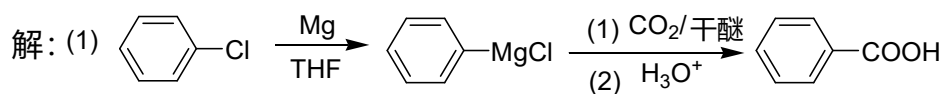
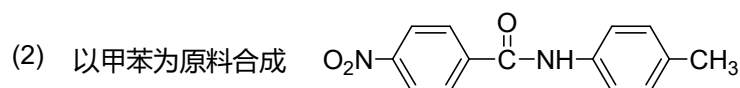
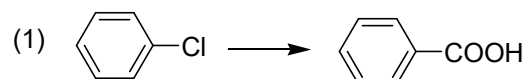


5 预测下列化合物在碱性条件下水解反应的速率次序:



解: (E) > (A) > (B) > (C) > (D)

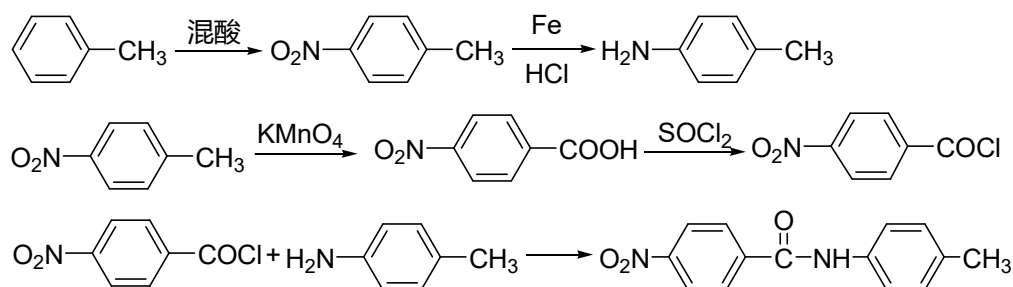
6 由指定原料合成下列化合物:



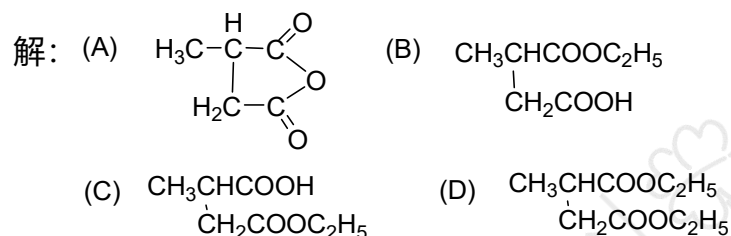
(2) 该目标分子为取代酰胺, 可由羧酸衍生物(如酰氯、酸酐)的氨解来合成。因此该目标分



子的合成路线如下:

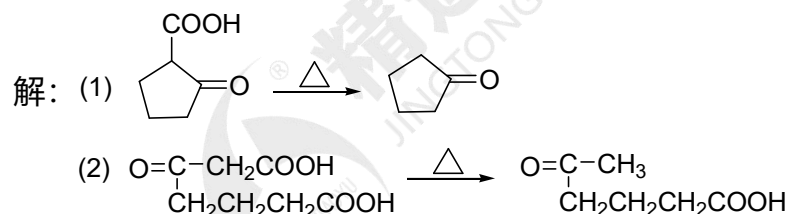


7 化合物(A)的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ 。它能与乙醇作用得到两个互为异构体的化合物(B)和(C)。(B)和(C)分别与亚硫酰氯作用后再加入乙醇,则两者都生成同一化合物(D)。试推测(A)、(B)、(C)和(D)的结构。

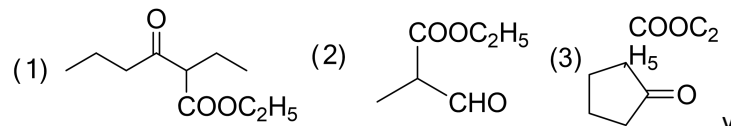


第十四章 β -二羰基化合物 练习题 答案

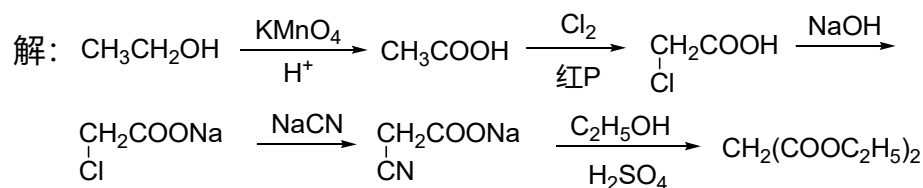
1 写出下列化合物加热后生成的主要产物。

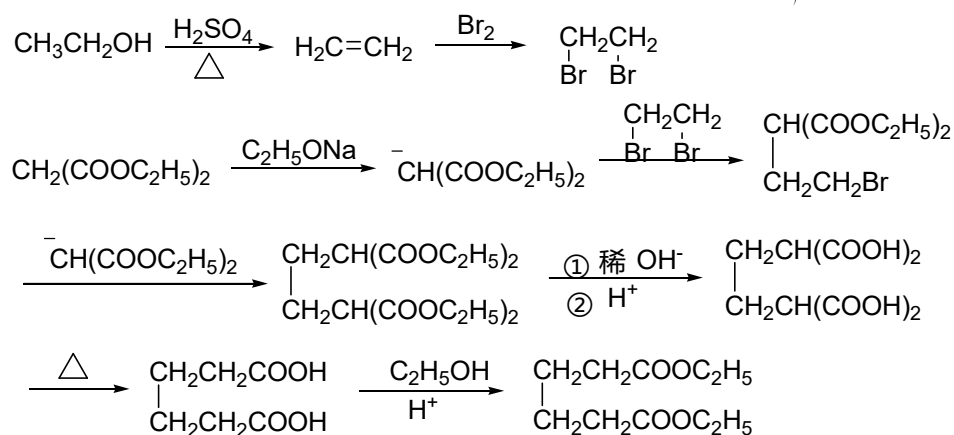


2 写出下列缩合反应的产物。

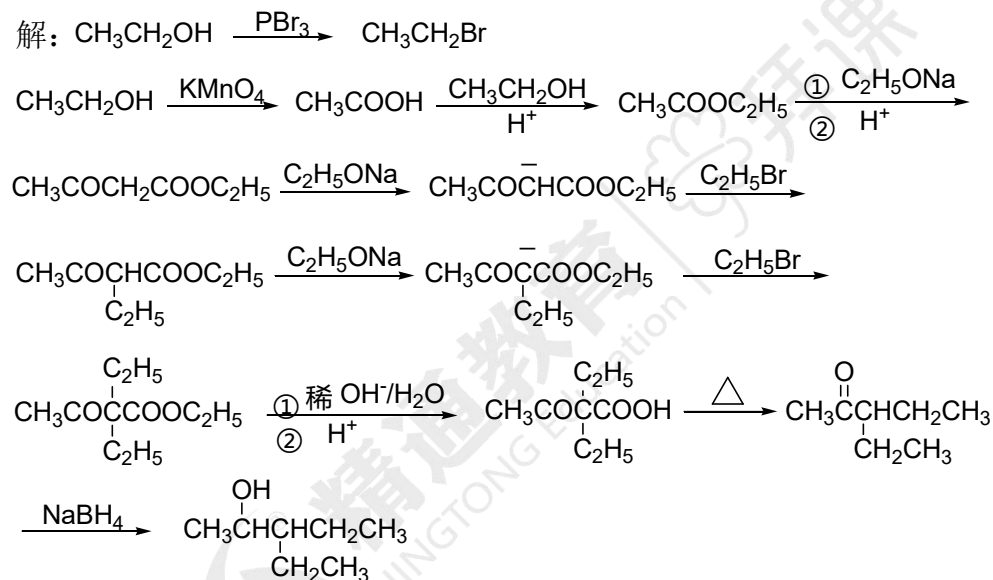


3 以乙醇为原料经丙二酸二乙酯法合成己二酸二乙酯。





4 以乙醇及适当无机试剂为原料经乙酰乙酸乙酯合成 3-乙基-2-戊醇。



第十五章 硝基化合物和胺 练习题 答案

1 命名下列化合物。

- (1) 2-氨基-4-甲氧基-1-戊醇 (2) N,N-二甲基对硝基苯胺 (3) 对氨基苯甲酸乙酯
(4) 环己胺 (5) 2-甲基-1,3-丙二胺 (6) 碘化二甲基二乙基铵
(7) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ (8) $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

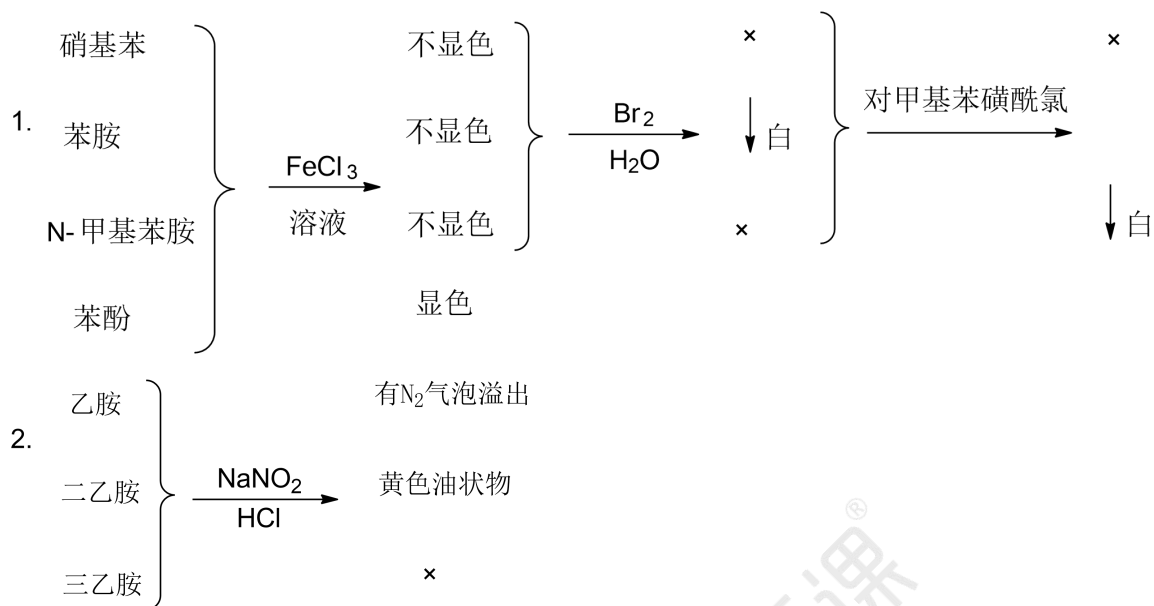
2 将下列化合物按碱性由强到弱排列顺序。

对甲基苯胺、苄胺、2,4-二硝基苯胺、对硝基苯胺

解: 苄胺 > 对甲基苯胺 > 对硝基苯胺 > 2,4-二硝基苯胺

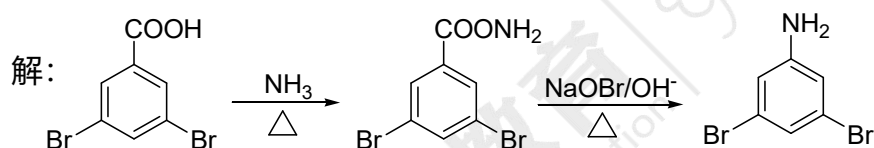


3 用化学方法区别下列各组化合物。

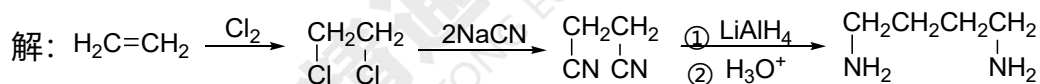


4 由指定原料合成下列化合物。

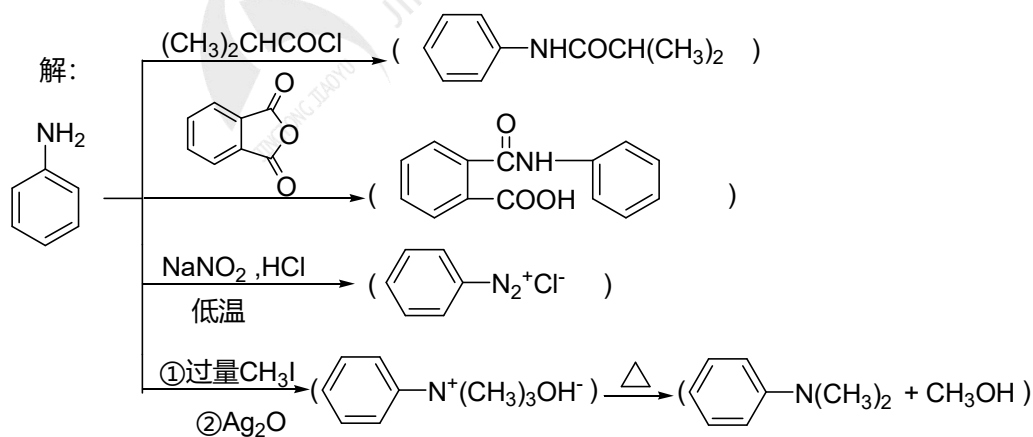
(1) 3,5-二溴苯甲酸 \longrightarrow 3,5-二溴苯胺



(2) 乙烯 \longrightarrow 1,4-丁二胺



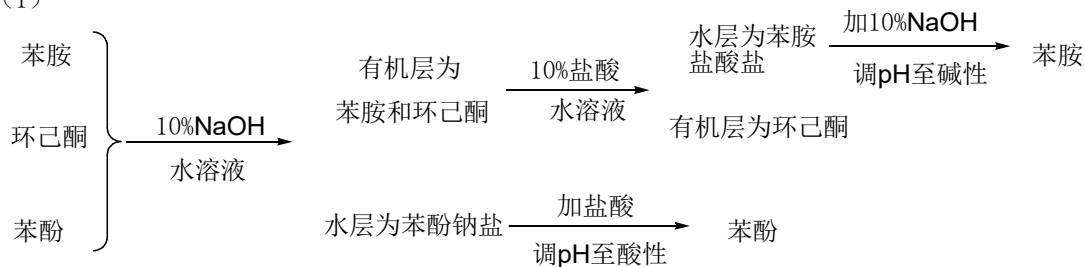
5 试分别写出苯胺与下列化合物作用的反应式。



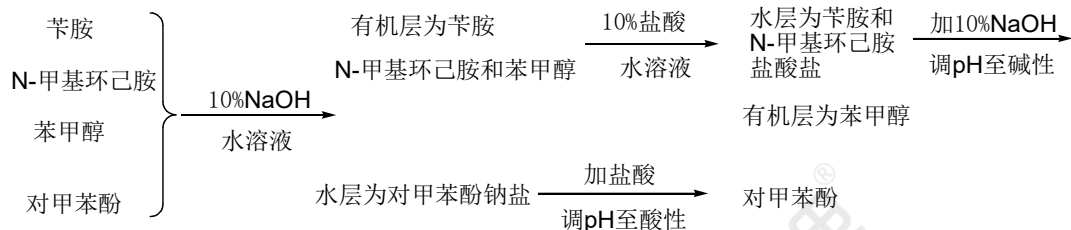
6. 用化学方法分离或提纯下列混合物:



(1)



(2)

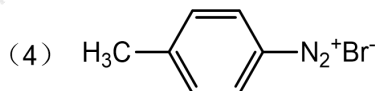
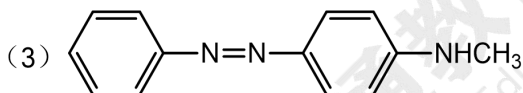


第十六章 重氮化合物和偶氮化合物 练习题 答案

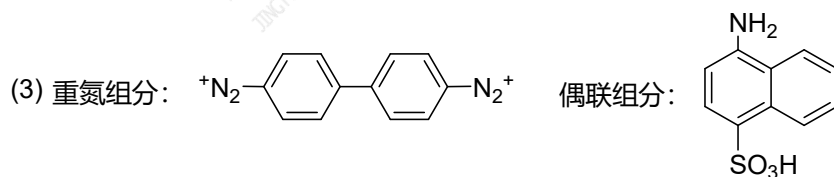
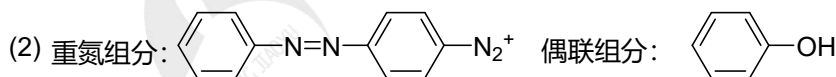
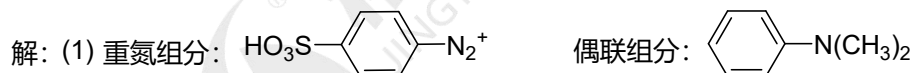
1 命名或写出下列化合物的结构。

(1) 4-甲基-4'-羟基偶氮苯

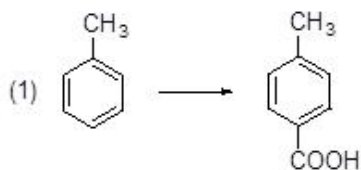
(2) 重氮苯酸式硫酸盐(或重氮苯硫酸盐)

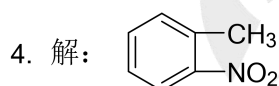
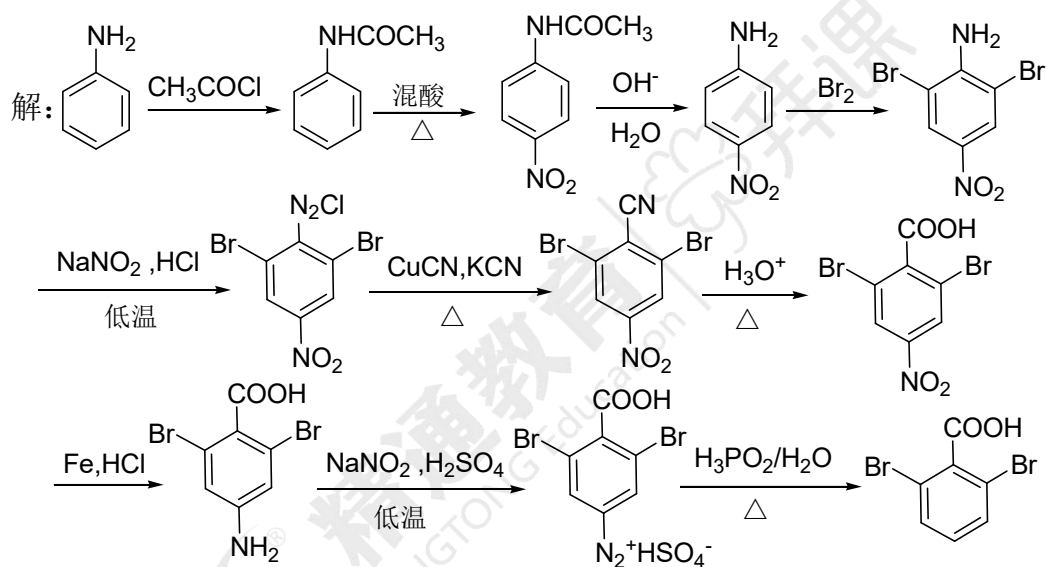
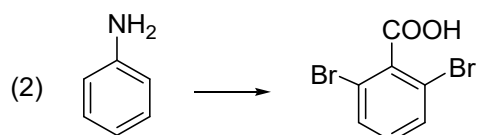
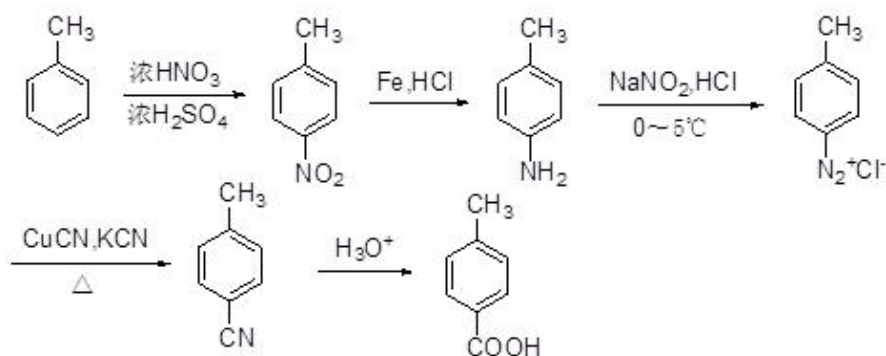


2 指出下列偶氮染料的重氮组分和偶联组分。



3 由指定原料合成下列化合物 (C₃ 以下有机化合物任选)。





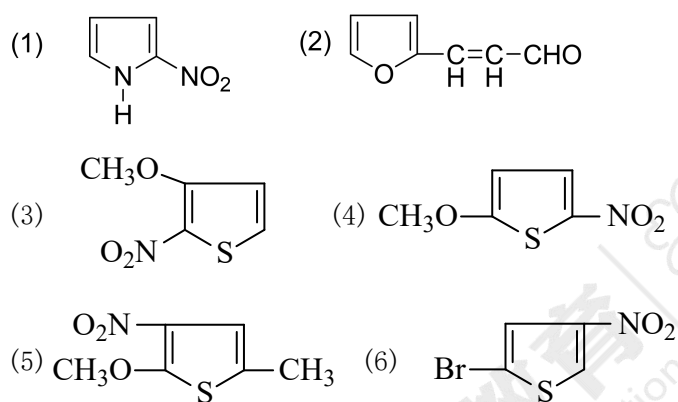
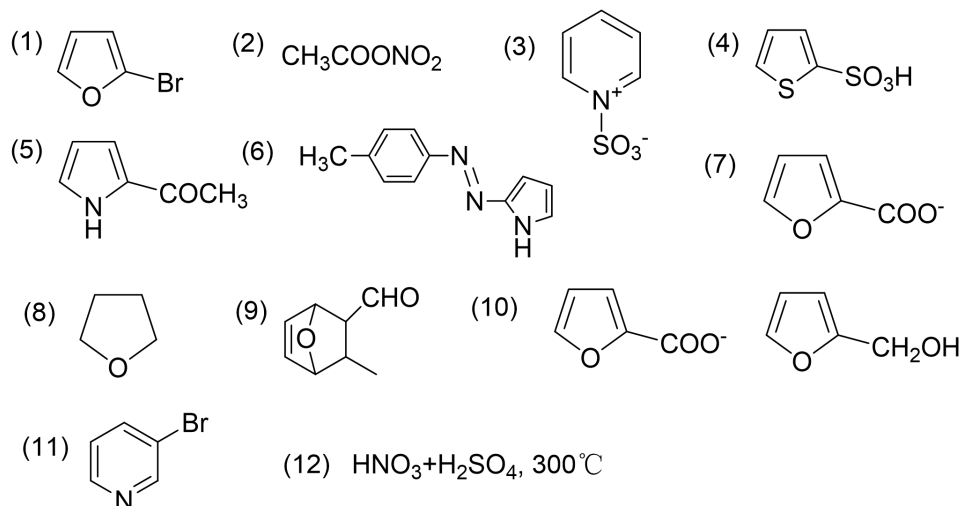
第十七章 杂环化合物 练习题 答案

1 写出下列各化合物的结构:

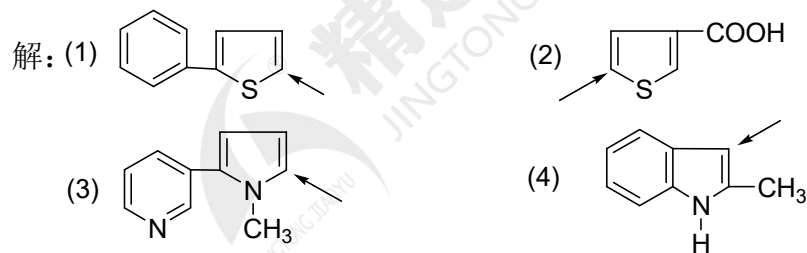
- (1) 2-甲基吡咯 (2) 2-呋喃甲醛 (3) 3-溴噻吩 (4) 3-甲基吡啶
(5) 3-甲基呋喃 (6) 5-羟基喹啉

2 完成下列反应:





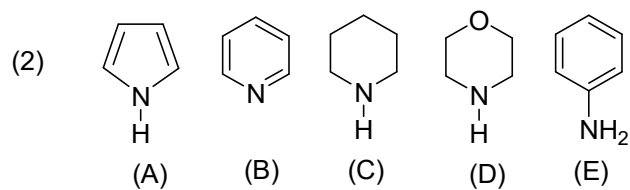
3 用箭头表示下列化合物起反应时的位置：



4 比较下列化合物碱性的大小：

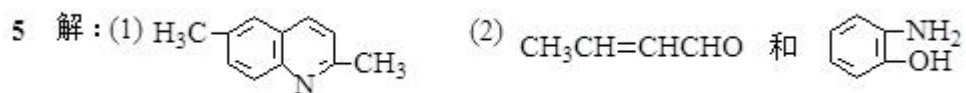
(1) 苯胺、苄胺、吡咯、吡啶、氨

解：苄胺 > 氨 > 吡啶 > 苯胺 > 吡咯

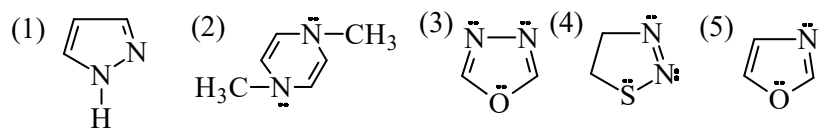


解：(C) > (D) > (B) > (E) > (A)





6 下列化合物哪些具有芳香性？



解：具有芳香性的为：(1)、(3)、(5)。

