

试题库

刘春英 王淑涛 罗立文 选编

目 录

第1章 物质及其变化的一些基本定律

1.1 典型试题及解析

1.2 试题

1.3 参考答案

第2章 化学反应的方向和限度

2.1 典型试题及解析

2.2 试题

2.3 参考答案

第3章 电解质溶液

3.1 典型试题及解析

3.2 试题

3.3 参考答案

第4章 氧化还原反应和电化学

4.1 典型试题及解析

4.2 试题

4.3 参考答案

第5章 原子结构和周期系

5.1 典型试题及解析

5.2 试题

5.3 参考答案

第6章 分子结构和晶体结构

6.1 典型试题及解析

6.2 试题

6.3 参考答案

第7章 配位化合物

7.1 典型试题及解析

7.2 试题

7.3 参考答案

第8章 无机化合物

8.1 典型试题及解析

8.2 试题

8.3 参考答案

第9章 化学与环境

9.1 典型试题及解析

9.2 试题

9.3 参考答案

第10章 化学与材料

10.1 典型试题及解析

10.2 试题

10.3 参考答案

第11章 化学与能源

11.1 典型试题及解析
11.2 试题
11.3 参考答案
第 12 章 化学与生活
12.1 典型试题及解析
12.2 试题
12.3 参考答案
第 13 章 化学与生命
13.1 典型试题及解析
13.2 试题
13.3 参考答案
综合性试题(一)
综合性试题(二)
综合性试题(三)
综合性试题(四)
综合性试题(五)
综合性试题(六)

第 1 章 物质及其变化的一些基本定律

1.1 典型试题及解析

例 1-1. 判断下列说法是否正确，并说明理由。

- (1) 对应于某一状态的热力学能是可以直接测定的。
- (2) 反应的速率常数大，反应速率一定高。

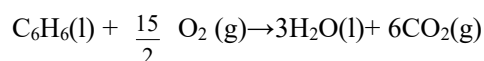
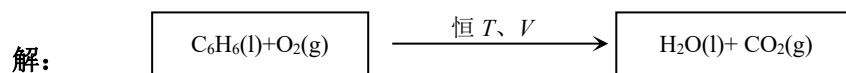
解：(1) 这种说法不对。

热力学能的绝对值是难以确定的。

(2) 这种说法不对。

速率不仅与速率常数有关，还与浓度、压力条件有关。

例 1-2. 298K 时，在恒容量热计中测得 1.00 mol C₆H₆ (l) 完全燃烧生成 H₂O(l) 和 CO₂(g) 时，放热 3263.9 kJ。计算恒压下 1.00 mol C₆H₆ (l) 完全燃烧时的反应热效应。

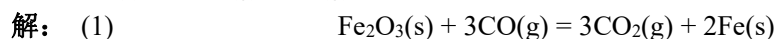
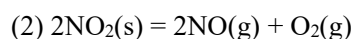
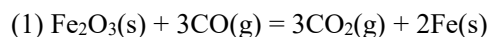


$$\because Q_v = -3263.9 \text{ kJ}, \text{ 且 } Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$\therefore Q_p = -3263.9 + \left(6 - \frac{15}{2}\right) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -3267.6 \text{ kJ}$$

$$\therefore Q_p = -3267.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 1-3. 查表计算下列反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$:



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -824.4 \quad -110.525 \quad -393.509 \quad 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum(\nu_i \Delta_f H_m^\ominus)(\text{生成物}) - \sum(\nu_i \Delta_f H_m^\ominus)(\text{反应物})$$

$$= [3 \times (-393.509) + 2 \times 0] - [-824.4 + 3 \times (-110.525)] = -24.552 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

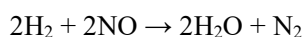


$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 33.18 \quad 90.25 \quad 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum(\nu_i \Delta_f H_m^\ominus)(\text{生成物}) - \sum(\nu_i \Delta_f H_m^\ominus)(\text{反应物}) = 2 \times 90.25 + 0 - 2 \times 33.18 = 114.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 1-4. 试举例说明质量作用定律只适用于基元反应的理由。

解: 质量作用定律的内容是: 基元反应的化学反应速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的连乘积成正比。许多化学反应不是基元反应, 而是由两个或多个基元步骤完成的复杂反应。对于复杂反应, 其反应的速率方程只有通过实验来确定。例如, 反应:



其速率方程为 $v = kc(\text{H}_2) \cdot c^2(\text{NO})$, 而不是 $v = kc^2(\text{H}_2) \cdot c^2(\text{NO})$ 。由此可见, 质量作用定律只适用于基元反应。

例 1-5. 简要解释:

- (1) 反应物间所有的碰撞并不是全部有效的。
- (2) $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$, 总反应并不一定都是二级反应。
- (3) 在反应机理中, 最慢的一步反应决定总反应的速率。

解: (1) 由于某些参加碰撞的分子所具有的能量小于活化能, 有些分子在碰撞时的取向不合适, 所以所有碰撞不可能全有效。

(2) 大多数化学反应不是基元反应, 其反应历程复杂。对于复杂反应, 反应级数不是由反应方程式而是由实际的反应机理来确定。通常反应级数由实验测定。

(3) 快的反应能迅速供给慢反应所需的反应物或很快消耗慢反应的产物。所以总的反应速率为最慢的一步制约。

1.2 试题

一. 填空题

1. 当体系的状态被改变时, 状态函数的变化只决定于_____, 而与_____无关。

2. 已知反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus = 483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

则 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 等温等压条件下, 只做体积功的反应, $Q_p = \underline{\hspace{2cm}}$, 而恒容反应时, $Q_V = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

4. 某反应 $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + \text{D}$ 为基元反应, 其反应速率表达式是_____, 反应级数是_____。

5. 根据阿仑尼乌斯公式, 随温度的升高, 其速率常数 k 将_____; 对不同反应, 其活化能越大, 速率常数 k 将_____。

二. 判断题

1. 化学热力学中, 标准状态条件是指压力为 101.325 kPa, 温度为 298.15 K。()
2. 系统的状态函数之一发生变化, 系统的状态不一定变化。()
3. 反应的焓变和反应热是同一概念。()
4. 某反应 $2A+B=A_2B$, 其反应速率表达式是 $v=kc^x(A)\cdot c^y(B)$, 反应级数是 $x+y$ 。()
5. 反应 $N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$, 已知某温度下反应速率 $v(NH_3)=0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, 则 $v(H_2)=0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ 。()
6. 由 Arrhenius 公式可知, 加快反应速率的唯一方法是升高反应温度。()
7. 反应 $A+B\rightarrow C$, 若是基元反应, 该反应只能是二级反应。()

三. 选择题

1. 如果系统经过一系列变化, 最后又变到初始状态, 则系统的()。
 (A) $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H=0$ (B) $Q\neq 0, W\neq 0, \Delta U=0, \Delta H=Q$
 (C) $Q=|W|, \Delta U=Q-W, \Delta H=0$ (D) $Q\neq |W|, \Delta U=Q-W, \Delta H=0$
2. 升高温度能提高反应速率的主要原因是()。
 (A) 增加了活化分子百分数 (B) 降低了反应的活化能
 (C) 增加了反应物分子间的碰撞频率 (D) 增大了平衡常数
3. 对于理想气体的内能有下述四种理解:
 (1) 状态一定, 内能也一定;
 (2) 对应于某一状态的内能是可以直接测定的;
 (3) 对应于某一状态, 内能只有一个数值, 不可能有两个或两个以上的数值;
 (4) 状态改变时, 内能一定跟着改变。

其中正确的是: ()

- (A) (1), (2) (B) (3), (4) (C) (2), (4) (D) (1), (3)

四. 计算题

1. 已知反应: $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$ 。在 298K, $\Delta U^\theta = -282.0\text{ kJ}$, 求此反应的标准

摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\theta$ 。

2. β -丁酮二酸在水溶液中分解成丙酮和二氧化碳的反应, 其分解反应速率常数在 298 K 时为 $1.08\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$, 在 333 K 时为 $5.48\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$, 试求该分解反应的活化能。

五. 综合分析题

1. 一般情况下, 升高温度反应速度加快了, 为什么? 试用阿伦尼乌斯公式说明。
2. 温度不变时, 给反应加入正催化剂, 为什么反应速度加快了, 试用阿伦尼乌斯公式说明。
3. 简述在合成氨生产中: $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $\Delta_r H^\theta = -92.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 工业上采用温度控制在 673~773 K, 而不是更低些, 压力控制在 30390 kPa 而不是更高?

1.3 参考答案

一. 填空题

1. 体系的始态和终态, 变化途径。 2. -241.8。
3. $\Delta H, \Delta U$ 。 4. $v = k c(A) c^2(B)$, 3。 5. 增大, 越小。

二. 判断题

1. \times 2. \times 3. \times 4. \sqrt 5. \sqrt 6. \times 7. \times

三. 选择题

1. C 2. A 3. D

四. 计算题(略)

1. $-283.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 2. $E_a = 97.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

五. 综合分析题

1. 答: 阿累尼乌斯公式为 $k = A\exp(-E_a/RT)$, 对给定反应 A、 E_a 是定数, 温度升高使 $\exp(-E_a/RT)$ 变大, 即 k 变大。在其它条件不变时, 反应速度 v 完全由速度常数 k 决定, 所以 k 增大必然使 v 增大。

2. 答: 温度不变时, 给反应加入正催化剂, 作用是降低反应的活化能。根据 $k = A\exp(-E_a/RT)$, E_a 的降低, 使 $\exp(-E_a/RT)$ 增大, A 为常数, 则 k 增大。在其它条件一定时, k 与 v 成正比, 所以活化能的降低必然导致反应速度的加快。

3. 答: 对于此反应, 低温有利于提高反应物的转化率, 但低温反应速度慢, 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度, 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, 但压力过高对设备要求高, 运转费高, 因此, 压力不宜过高, 为了得到更多的氨, 常用加压、冷却合成气的方法, 以分离氨, 使平衡右移。

第 2 章 化学反应的方向与限度

2.1 典型试题及解析

例 2-1. 判断下列说法是否正确, 并说明理由。

- (1) 放热反应是自发的。
- (2) 纯单质的 $\Delta_f H^\circ$ 、 $\Delta_f G^\circ$ 、 S° 皆为零。
- (3) 反应的 $\Delta_r G^\circ > 0$, 该反应是不能自发进行的。
- (4) 如反应的 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 皆为正值, 室温下 $\Delta_r G$ 也必为正值。
- (5) 冰在室温下自动融化成水, 是熵增起了重要作用的结果。

解: (1) 这种说法不对。

放热反应即 $\Delta_r H < 0$ 的反应, 大多数放热反应是自发的, 但不能用 $\Delta_r H < 0$ 作为判断反应自发的一般标准。因为在等温、等压条件下, 决定化学反应方向的是 $\Delta_r G$, $\Delta_r G < 0$ 的反应是自发的。 $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, $\Delta_r G$ 的符号还与 $T\Delta_r S$ 项有关, 对于熵减的反应, 在高温下, 即使是放热反应也不能自发进行。

(2) 这种说法不对。

应该说稳定的纯单质的 $\Delta_f H^\circ$ 、 $\Delta_f G^\circ$ 为零。而 T/K 时, 即使是稳定的纯单质的标准熵 S° 也不为零。应该说 $0K$ 时, 任何纯净物的完美晶体的熵值为零。

(3) 这种说法不对。

只能说在标准态下, $\Delta_r G^\circ > 0$ 该反应不能自发进行。判断某一反应能否自发进行, 一般用 $\Delta_r G$ 。而 $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + 2.303RT\lg Q$, 当 $\Delta_r G^\circ > 0$ 时, $\Delta_r G$ 不一定大于零, 所以该说法不对。

(4) 这种说法不对。

根据吉布斯公式 $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, 若 $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$, 当温度降低时, $\Delta_r G$ 增大, 但不一定是正值, 在低温下可能为正值。

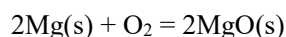
(5) 这种说法正确。

冰在室温下自动融化成水, 是一个吸热过程, 但由于 $S_{\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298 \text{ K}}^\theta < S_{\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}}^\theta$ 且 $\Delta G < 0$, 所以冰在室温下自动融化成水是熵增起了重要作用的结果。

例 2-2. 已知 $\Delta_f G_{\text{m}}^\theta(\text{MgO}, \text{s}) = -569 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_{\text{m}}^\theta(\text{SiO}_2, \text{s}) = -805 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试比较 $\text{MgO}(\text{s})$ 和 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 的稳定性大小。

[分析] 通常情况下, 可以用吉布斯函数变的大小来判断化合物的稳定性。对于同类型化合物, 可以直接根据 $\Delta_f G_{\text{m}}^\theta$ 加以比较; 但是, 对于不同类型化合物, 如题中所给 MgO 和 SiO_2 就不能直接用 $\Delta_f G_{\text{m}}^\theta$ 进行判断比较。因为气体的熵变对反应会有显著的影响。此时, 要以消耗 1 mol O_2 生成氧化物的过程的吉布斯函数变为依据比较 MgO 和 SiO_2 的稳定性。

解: 消耗 1 mol O_2 生成氧化镁的反应为



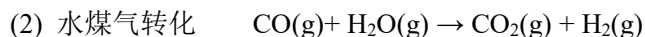
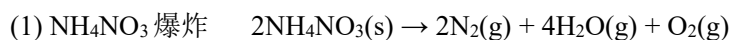
$$\Delta_r G_{\text{m}}^\theta = 2 \Delta_f G_{\text{m}}^\theta(\text{MgO}, \text{s}) = 2 \times (-569) = -1138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理 $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2 = \text{SiO}_2(\text{s})$

$$\Delta_r G_{\text{m}}^\theta = \Delta_f G_{\text{m}}^\theta(\text{SiO}_2, \text{s}) = -805 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由计算结果知 MgO 比 SiO_2 更稳定。

例 2-3. 估计下列各变化过程是熵增还是熵减。



解: (1) NH_4NO_3 爆炸后, 气体体积急剧增大, 是熵值增大的过程。

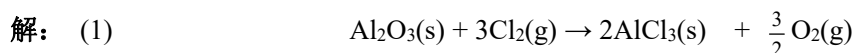
(2) 水煤气转化过程气体体积未发生变化, 估计熵变很小。

(3) 生成臭氧后, 气体体积减小, 是熵减过程。

例 2-4. 反应: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{AlCl}_3(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 。(1)用两种方法计算反应的标准吉布斯

函数变 $\Delta_r G_{\text{m}}^\theta$, 并判断反应进行的方向; (2)耦合反应: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{AlCl}_3(\text{s})$

+ $3\text{CO}(\text{g})$, 用最简捷的方法计算反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^\theta$, 判断反应进行的方向。



$$\Delta_f G_{\text{m}}^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1582.4 \quad 0 \quad -628.8 \quad 0$$

$$\Delta_f H_{\text{m}}^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1675.7 \quad 0 \quad -704.2 \quad 0$$

$$S_{\text{m}}^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 50.92 \quad 222.96 \quad 110.7 \quad 205.03$$

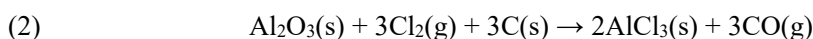
$$\begin{aligned} \text{[解法一]} \quad \Delta_r G_m^\ominus &= 2 \Delta_f G_m^\ominus(\text{AlCl}_3, \text{s}) + \frac{3}{2} \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 3 \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times (-628.8) - (-1582.4) = 324.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{[解法二]} \quad \Delta_r H_m^\ominus &= 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{AlCl}_3, \text{s}) + \frac{3}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 3 \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times (-704.2) - (-1675.7) = 267.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 2 S_m^\ominus(\text{AlCl}_3, \text{s}) + \frac{3}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - 3 S_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times 110.7 + 1.5 \times 205.03 - 50.92 - 3 \times 222.96 = -190.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 267300 - 298 \times (-190.9) = 324188 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 324.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

两种方法同时表明，计算结果一致(324.8 kJ·mol⁻¹ 和 324.2 kJ·mol⁻¹)， $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ，说明该反应在标态、298 K 时热力学上不可能进行，而逆反应(即 AlCl₃ 燃烧的反应)是可自发进行的。



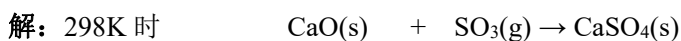
$$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1582.4 \quad 0 \quad 0 \quad -628.8 \quad -137.15$$

最简捷的计算方法是直接用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 进行计算，将 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为零的两项略去。

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= 2 \Delta_f G_m^\ominus(\text{AlCl}_3, \text{s}) + 3 \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) \\ &= 2 \times (-628.8) + 3 \times (-137.15) - (-1582.4) = -86.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

该反应的标准吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，在标态、298K 下可自发进行。

例 2-5. 煤燃烧时含硫的杂质转化为 SO₂ 和 SO₃，造成对大气的污染。试用热力学数据说明可以用 CaO 吸收 SO₃，以消除烟道废气的污染。



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -635.09 \quad -395.7 \quad -1434.1$$

$$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 39.75 \quad 256.6 \quad 107$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaSO}_4, \text{s}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_3, \text{g}) \\ &= -1434.1 - (-635.09) - (-395.7) = -403.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{CaSO}_4, \text{s}) - S_m^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) - S_m^\ominus(\text{SO}_3, \text{g}) = 107 - 39.75 - 256.6 = -189.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$298\text{K 时} \quad \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -403.31 \times 10^3 - 298 \times (-189.35) = -346.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，所以在 298K 时反应可以自发进行。设反应可以自发进行的最高温度为 T，则

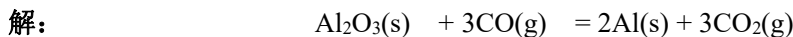
$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 0$$

$$\text{即 } -403.31 \times 10^3 - T(-189.35) = 0$$

$$\therefore T = 2130 \text{ K (即 } 1857^\circ\text{C)}$$

所以在低于 2130 K(1857°C)时可以用 CaO 吸收 SO₃，从而消除烟道废气的污染。

例 2-6. 试用热力学原理说明一氧化碳还原 Al₂O₃ 制铝是否可行？



$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1582.4 \quad -137.15 \quad 0 \quad -394.4$$

$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1675.7 \quad -110.5 \quad 0 \quad -393.5$$

$$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 50.92 \quad 197.6 \quad 28.33 \quad 213.7$$

$$\Delta_r G_m^\theta = 3 \times (-394.4) + 0 - (-1582.4) - 3 \times (-137.15) = 810.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为 $\Delta_r G_m^\theta > 0$ ，所以 298K 时不能用 CO 还原 Al₂O₃。

$$\Delta_r H_m^\theta = 3 \times (-393.5) + 0 - (-1675.7) - 3 \times (-110.5) = 826.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

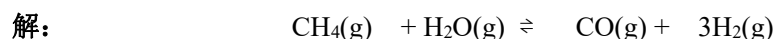
$$\Delta_r S_m^\theta = 3 \times 213.7 + 2 \times 28.33 - 50.92 - 3 \times 197.6 = 54.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta < 0 \text{ 时，反应正向自发进行。}$$

$$T > \frac{\Delta_r H_m^\theta}{\Delta_r S_m^\theta} = \frac{826.7 \times 10^3}{54.04} = 15298 \text{ K}$$

反应自发进行的最低温度要大于 15298 K 理论上才可行，但实践上温度很难达到 15298 K，所以用 CO 还原 Al₂O₃ 是不可行的。

例 2-7. 甲烷的转化反应为 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ ，试利用热力学数据，计算此反应在 298K 时的标准平衡常数。



$$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -74.85 \quad -241.82 \quad -110.52 \quad 0$$

$$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 186.27 \quad 188.82 \quad 197.67 \quad 130.68$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}, \text{g}) + 3 \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= (-110.52) + 0 - (-74.85) - (-241.82) = 206.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\theta &= S_m^\theta(\text{CO}, \text{g}) + 3 S_m^\theta(\text{H}_2, \text{g}) - S_m^\theta(\text{CH}_4, \text{g}) - S_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= 197.67 + 3 \times 130.68 - 186.27 - 188.82 = 214.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 206.15 \times 10^3 - 298 \times 214.62 = 142193.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{2.303RT} = \frac{-142193.2}{2.303 \times 8.314 \times 298} = -24.921$$

$$\therefore K^\theta = 1.20 \times 10^{-25}$$

该反应的标准平衡常数极小，表明在常温时，甲烷转化为 CO 和 H₂ 的反应几乎是不可可能的。

例 2-8. 已知 298 K 时

	SO ₂ (g)	SO ₃ (g)
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-296.9	-395.2
$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-300.4	-370.4

求 1000K 时反应为 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数。

解: $\Delta_r H_m^\theta = 2\Delta_f H_m^\theta(\text{SO}_3, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\theta(\text{SO}_2, \text{g}) = 2 \times (-395.2) - 2 \times (-296.9) = -196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\theta = 2\Delta_f G_m^\theta(\text{SO}_3, \text{g}) - 2\Delta_f G_m^\theta(\text{SO}_2, \text{g}) = 2 \times (-370.4) - 2 \times (-300.4) = -140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \frac{(\Delta_r H_m^\theta - \Delta_r G_m^\theta) \times 1000}{298} = \frac{(-196.6 + 140) \times 1000}{298} = -189.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1000 \text{ K 时}, \Delta_r H_m^\theta(1000\text{K}) = \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) \times 10^{-3}$$

$$= -196.6 - 1000 \times (-189.9) \times 10^{-3} = -6.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta(1000\text{K})}{2.303RT} = \frac{-(-6.7) \times 1000}{2.303 \times 8.314 \times 1000} = 0.3499$$

$$\therefore K^\theta = 2.24$$

例 2-9. (1) 计算 298 K 下反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}, p^\theta) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}, p^\theta) + \text{H}_2(\text{g}, p^\theta)$ 的 $\Delta_r G_m^\theta$ ，并判断在标准态下反应向何方向进行。

(2) 计算 298K 下反应: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}, p^\theta) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}, 3.0\text{kPa}) + \text{H}_2(\text{g}, 3.0\text{kPa})$ 的 $\Delta_r G_m^\theta$ ，并判断反应方向。

解: (1) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}, p^\theta) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}, p^\theta) + \text{H}_2(\text{g}, p^\theta)$

$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -32.82 \quad 68.15 \quad 0$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_f G_m^\theta(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_f G_m^\theta(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 68.15 - (-32.82) = 100.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

体系处于标准状态下， $\Delta_r G_m^\theta > 0$ ，则反应向逆向进行。

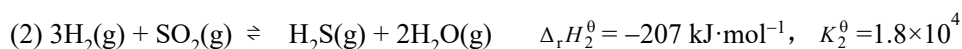
(2) 由 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + 2.303RT \lg Q$

$$= 100.97 + 2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \lg \frac{(3.0/101.325)^2}{80/101.325}$$

$$= 84.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m > 0$ ，反应仍向逆方向进行。

例 2-10. 已知在 1362 K 时下列化学反应的焓变和平衡常数:



计算: (3) $4\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$, 在 1362K 时的 $\Delta_r H_3^\theta$ 和 K_3^θ 。

解: 由(3)式 = (2)式 $\times 2$ - (1)式 $\times 2$ 得:

$$\Delta_r H_3^\theta = \Delta_r H_2^\theta \times 2 - \Delta_r H_1^\theta \times 2 = (-207) \times 2 - (-21) \times 2 = -372 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_3^\theta = (K_2^\theta)^2 / (K_1^\theta)^2 = (1.8 \times 10^4)^2 / 0.8^2 = 5.06 \times 10^8$$

例 2-11. 已知 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 1062 K 时的平衡常数 $K^\theta = 0.955$ 。如在该温度下, 某一容器中含有 SO_2 、 O_2 和 SO_3 三种气体, 其分压分别为 30.4 kPa、60.8 kPa 和 25.33 kPa, 试判断反应进行的方向。如果只将 SO_3 的分压减至 3 kPa, 反应方向有何变化。

[分析] 当 $Q < K^\theta$, $\Delta_r G_m < 0$, 反应正向自发; 当 $Q > K^\theta$, $\Delta_r G_m > 0$, 反应逆向自发。

解: (1)

$$Q_1 = \frac{\left[\frac{p(\text{SO}_3)}{p^\theta}\right]^2}{\left[\frac{p(\text{SO}_2)}{p^\theta}\right]^2 \cdot \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\theta}\right]} = \frac{\left[\frac{25.33}{101.325}\right]^2}{\left[\frac{30.4}{101.325}\right]^2 \cdot \left[\frac{60.8}{101.325}\right]} = 1.16 > K^\theta = 0.955$$

所以反应逆向进行。

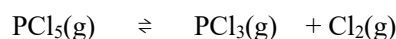
(2)

$$Q_2 = \frac{\left[\frac{p(\text{SO}_3)}{p^\theta}\right]^2}{\left[\frac{p(\text{SO}_2)}{p^\theta}\right]^2 \cdot \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\theta}\right]} = \frac{\left[\frac{3}{101.325}\right]^2}{\left[\frac{30.4}{101.325}\right]^2 \cdot \left[\frac{60.8}{101.325}\right]} = 0.0162 < K^\theta = 0.955$$

所以反应正向进行。

例 2-12. 反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 523 K 和 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下达平衡时, 其分解百分率为 80%, 求该条件下反应的平衡常数 K_p 。

解: 设开始时 PCl_5 为 1 mol



起始时物质的量/mol 1 0 0

平衡时物质的量/mol $1 - 1 \times 80\%$ 0.8 0.8

则平衡时总物质的量为 1.8 mol, 由平衡常数 K_p 表达式得:

$$K_p = \frac{p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{\left(\frac{0.8}{1.8} \times 101325\right) \times \left(\frac{0.8}{1.8} \times 101325\right)}{\frac{0.2}{1.8} \times 101325} = 1.80 \times 10^5$$

例 2-13. 苯甲醇脱氢可用来生产香料苯甲醛。

反应: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 523 K 时, $K^\theta = 0.558$,

(1) 假若将 1.20 g 苯甲醇放在 2.00 L 容器中并加热至 523 K, 当平衡时苯甲醛的分压是多少?

(2) 平衡时苯甲醇的分解率是多少?

解: (1) $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH})=108.14$

$$p_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{mRT}{MV} = \frac{1.20 \times 8.314 \times 523}{108.14 \times 2.00} = 24.1 \text{ kPa}$$



平衡时 p/kPa 24.1- x x x

$$\frac{(x/101.325)^2}{(24.1-x)/101.325} = 0.588$$

$$\therefore x = 18.2$$

$$p(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}) = 18.2 \text{ kPa}$$

$$(2) \text{ 苯甲醇的分解率 } \alpha = \frac{18.2}{24.1} \times 100\% = 75.5\%$$

2.2 试题

一. 填空题

1. 用热力学函数符号表示下列状态的热力学特征: 在恒温恒压条件下, 放热反应的小于零; 标准状态, 298.15 K 时, 稳定单质的_____和_____等于零; 在 0 K 时, 纯净完美晶体的_____等于零; 自发进行的反应的_____小于零。

2. 高温下能自发进行, 而低温下非自发进行的反应, 通常是 ΔH _____ 0, ΔS _____ 0 的反应。

3. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, $K^\theta = 50.3(713\text{K})$, 某状态下, $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 5.379 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p(\text{HI}) = 62.59 \times 10^5 \text{ Pa}$, 则自发进行的方向是 _____, 原因是_____。

4. 下列反应处于平衡状态: $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{Z}(\text{g})$ $\Delta H = -45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当同时升高温度加入正催化剂时, 正反应速度将_____, 化学平衡将_____。

5. 反应 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$, $\Delta H < 0$, 当反应达到平衡时,

① T 一定, 压缩容器体积, 增大系统的总压, 平衡_____移动;

② T 一定, 保持容器体积不变, 通入氩气使系统总压增加, 平衡_____移动;

③ V 一定, p 一定, 升高温度, 平衡_____移动;

④ T 一定, p 一定, 通入氩气, 平衡_____移动。

6. 对于反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta_r H_{298}^\theta = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若升高温度 100 K, 则 $\Delta_r H^\theta$ _____, $\Delta_r S^\theta$ _____, $\Delta_r G^\theta$ _____, K^θ _____,

$v_{\text{正}}$ _____, $v_{\text{逆}}$ _____。(填“基本不变”、“增大”或“减小”)

7. 已知某条件下反应中某种反应物的转化率为 25%，若加入适当的催化剂，其它条件不变，则该反应的转化率为_____。

二. 判断题

1. 因为 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + 2.303RT \lg Q$ ，所以在标准状态下不能自发进行的反应，在非标准状态下也一定不能自发进行。()

2. 在一定温度和压力下，某反应的 $\Delta_r G > 0$ ，故要寻找适合的催化剂将反应的活化能降低，使反应向正向进行。()

3. 稳定单质在 298 K 时的标准摩尔生成焓和标准摩尔熵均为零。()

4. 可逆吸热反应的平衡常数随温度升高而增大；可逆放热反应的平衡常数随温度升高而减小。()

5. 只要温度不变，可逆反应反应物的平衡转化率也不变。()

6. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 是熵增反应。()

7. 反应 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = 15.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
则 $\Delta_r S_m^\ominus(500\text{K}) \approx 15.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。()

8. 催化剂能改变反应历程，降低反应的活化能，但不能改变反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。()

三. 选择题

1. 已知某反应的 $K^\ominus < 1$ ，则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值应是 ()。

(A) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ (B) $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ (C) $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ (D) $\Delta_r G_m^\ominus < -1$

2. 已知: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ K_1^\ominus

$\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$ K_2^\ominus

则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准平衡常数是()。

(A) $K_1^\ominus + K_2^\ominus$ (B) $K_1^\ominus - K_2^\ominus$ (C) $K_1^\ominus \times K_2^\ominus$ (D) $K_1^\ominus / K_2^\ominus$

3. 某温度时，反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{HBr}(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 4 \times 10^{-2}$ ，则反应 $\text{HBr}(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus 等于()。

(A) $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$ (B) $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$ (C) 4×10^{-2} (D) $\sqrt{4 \times 10^{-2}}$

4. 一个气相反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons q\text{C}(\text{g})$ ，达到平衡时()。

(A) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ (B) $Q_p = 1$
(C) $Q_p = K^\ominus$ (D) 反应物分压和等于产物分压和

5. 将固体 NH_4NO_3 溶于水中，溶液变冷，则该过程的 ΔG 、 ΔH 、 ΔS 的符号依次是 ()。

(A) + - - (B) + + - (C) - + - (D) - + +

6. 在 100K 时，反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 在密闭容器中达到平衡，若此时在该平衡体系中引入稀有气体，则平衡将()。

(A) 正向移动 (B) 逆向移动 (C) 不发生移动 (D) 不能确定

7. 已知反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\Delta_r H^\ominus = 131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，为增大水煤气的产率，需采取()。

(A) 增大压力 (B) 升高温度 (C) 降低温度 (D) 使用催化剂

8. 在密闭容器中，盛有 NO_2 气体，在等温下建立下列平衡 2NO_2 (红棕色) $\rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (无色)， $\Delta_r H^\ominus < 0$ ，若升高温度，则颜色将()。

(A) 变深 (B) 变浅 (C) 不变 (D) 不一定

9. 对于反应 $3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$, $\Delta_r H^\theta = 288.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 下列哪个条件有助于该反应进行 ()。

- (A) 高温低压 (B) 高温高压 (C) 低温低压 (D) 多加臭氧

10. 反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 在标准条件下, 某温度时, 自发向右进行, 若该温度下反应的 $|\Delta_r H^\theta| = 17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $|\Delta_r G^\theta| = 17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则关于该反应表述正确的是 ()。

- (A) $\Delta_r H^\theta > 0$, $\Delta_r G^\theta < 0$ (B) $\Delta_r H^\theta < 0$, $\Delta_r G^\theta > 0$
(C) $\Delta_r H^\theta > 0$, $\Delta_r G^\theta > 0$ (D) $\Delta_r H^\theta < 0$, $\Delta_r G^\theta < 0$

11. 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 853K 达到平衡时的气体分压: SO_2 为 22.4 kPa, O_2 为 33.0 kPa, SO_3 为 46.0 kPa, 则此温度下上述反应的平衡常数 K^θ 的数值为 ()。

- (A) 0.0622 (B) 0.128 (C) 7.81 (D) 12.9

12. 某反应的标准摩尔 Gibbs 自由能变化在 773 K 时为 $1.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在此温度下反应的平衡常数 K^θ 是 ()。

- (A) 1.27 (B) 1.17 (C) 1.00 (D) 0.856

13. 下列说法中正确的是 ()。

- (A) 熵总是随着物质聚集状态的变化而增大。
(B) 熵总是随着温度的升高而减小。
(C) 熵与温度无关。
(D) 0K 标准状态时, 任何完整晶态物质的熵值都为 0。

四. 计算题

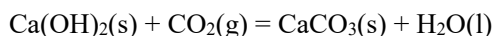
1. 反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) + \text{PCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 298K 时的热力学数据如表所列:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-374.9	-287.0	0
$S^\theta / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	364.6	311.78	223.1

试通过计算说明:

- ①反应在标准状态时能否自发进行?
②标准状态下, 反应自发进行的温度是多少?
③标准状态下, 600K 时, 反应的 $K^\theta = ?$

2. 已知反应及热力学数据如下:



	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-898.5	-394.4	-1128.8	-237.1
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	986.1	-393.5	-1206.9	-285.8

试通过计算说明:

- ①标准状态, 298 K 时, 反应的 $K^\theta = ?$
②当温度升高到 353 K 时, K^θ 的变化率为多少? 该变化率说明什么?

3. 在 250 °C 时, 将 0.70 mol 的 PCl_5 置于 2.0 dm³ 的密闭容器内使其达平衡, 经测定 PCl_5 的物质的量为 0.20 mol。

(1) 求该反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) + \text{PCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 250 °C 达平衡时的 K_c 及 PCl_5 的百分转化率。

(2) 在温度不变的条件下, 在上述平衡体系中再加入 0.20 mol 的 PCl_5 , 使其重新达平衡, 求各物质的平衡浓度及 PCl_5 的百分转化率。

4. 在 497 °C 时, 101.325 kPa 下, 某一容器中 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 建立平衡, 有 56% 的 NO_2 离解为 NO 和 O_2 。(1) 求 K^θ , (2) 若要使离解度增加到 80%, 平衡时的压力为多少?

五. 综合分析题

1. 根据热力学计算吉布斯函数变为负值的反应, 在该条件下, 却观察不到明显的反应, 为什么? (用碰撞理论说明)。

2. 温度对反应: $\text{mA} + \text{nB} \rightleftharpoons \text{pC}$, $\Delta H < 0$, 升高温度, 对反应速率和化学平衡有何影响? 为什么?

3. 催化剂能影响反应速率, 但不能影响化学平衡, 为什么?

4. 标准平衡常数改变, 平衡是否一定移动? 而平衡发生移动, 标准平衡常数是否一定改变呢?

2.3 参考答案

一. 填空题

1. $\Delta_r H$; $\Delta_f H_m^\theta$, $\Delta_f G_m^\theta$; S ; $\Delta_r G$.
2. $>$, $>$ 。
3. 逆向进行, $Q=135.4 > K^\theta=50.3$ 或 $\Delta_r G > 0$ 。
4. 加快, 向左移动。
5. 向右, 不, 向左, 向左。
6. 基本不变, 基本不变, 增大, 减小, 增大, 增大。
7. 25%。

二. 判断题

1. \times
2. \times
3. \times
4. \checkmark
5. \times
6. \times
7. \checkmark
8. \checkmark

三. 选择题

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

四. 计算题(略)

1. ① $\Delta_r G_m^\theta(298\text{K})=37.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$, 不能自发进行; ② $T > 516\text{K}$; ③ $K^\theta=17.38$ 。
2. ① $K^\theta=6.172 \times 10^{12}$

$$\textcircled{2} \quad \lg \frac{K_1^\theta}{K_2^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta(298\text{K})}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{K_1^\theta}{K_2^\theta} = 8.51 \times 10^{56}$$

平衡常数的变化率为 10^{56} 数量级, 说明温度升高平衡常数显著增大, 平衡向右移动。

3. (1) $K_c=0.625$, $K_p=26.8$, PCl_5 的百分转化率 $\alpha_1=71.4\%$ 。

(2) $c(\text{PCl}_3)=c(\text{Cl}_2)=0.30 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{PCl}_5)=0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, PCl_5 的百分转化率为 $\alpha_2=66.67\%$ 。

4. (1) $K^\theta=0.354$; (2) $p=7.85 \text{ kPa}$ 。

五. 综合分析题

1. 答: 热力学计算只是用始态与终态自由能之差进行判断反应能否自发进行。而实际反应却需要一个活化能, 活化能越大, 活化分子数越少, 难于发生有效碰撞, 而观察不到有明显的反应发生。

2. 答：升高温度，可以加快正逆反应的反应速度，平衡将逆向移动。因升高温度使速度常数增大，反应速度则加快。(或从活化分子百分数增大，有效碰撞增多，微观角度说明)。依据勒夏特列原理，升高温度，平衡向吸热方向移动。给出反应，逆向吸热，正向放热，所以平衡将逆向移动。

3. 答：因为催化剂能起到改变反应历程，从而改变反应活化能的作用，所以能影响反应速度，但由于催化剂同时改变正、逆反应的活化能，同等速度的影响正、逆反应速度，而不改变反应的始态和终态，所以不影响化学平衡。

4. 答：平衡发生移动，标准平衡常数不一定改变。若温度保持不变，反应物浓度或分压等其它条件改变而引起的平衡的移动，此时标准平衡常数不变；但由于温度改变引起平衡移动，此时标准平衡常数改变。

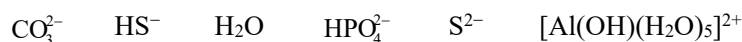
第3章 电解质溶液

3.1 典型试题及解析

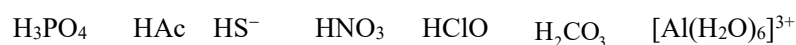
例 3-1. 若要比较一些难溶电解质溶解度的大小，是否可以根据难溶电解质溶度积大小直接比较，即：溶度积较大的，溶解度应较大；溶度积较小的，溶解度也较小，为什么？

答：同一类型的难溶电解质可以根据难溶电解质溶度积大小直接比较，否则不能。因为存在着化学计量数的方次问题。

例 3-2. 写出下列各种物质的共轭酸。

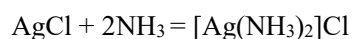
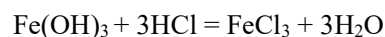


例 3-3. 写出下列各种物质的共轭碱。



例 3-4. 要使沉淀溶解，可采用哪些措施？举例说明。

答： 措施主要有加酸、加碱、加配合剂(形成配合物)、加氧化剂。例如：



例 3-5. 计算下列各溶液的 pH 值：

(1) $20 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 和 $20 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合；

(2) $20 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 和 $20 \text{ cm}^3 0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合；

(3) $20 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ 和 $20 \text{ cm}^3 0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液混合；

(4) $20\text{ cm}^3 0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HAc}$ 和 $20\text{ cm}^3 0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaOH}$ 溶液混合;

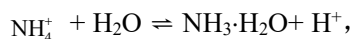
(5) $20\text{ cm}^3 0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HCl}$ 和 $20\text{ cm}^3 0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaAc}$ 溶液混合;

(6) $20\text{ cm}^3 0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaOH}$ 和 $20\text{ cm}^3 0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液混合。

解: (1) HCl 为强酸, NH_3 为弱碱, 两者量皆为 $0.10\times 20 = 2\text{ mmol}$, 故能完全反应, 生成 NH_4Cl 。

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{0.10\times 20}{20+20} = 0.050\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

设平衡时, $c(\text{H}^+) = x\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $0.050-x$ x x

$$\text{又 } K^\theta(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w^\theta}{K^\theta(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.0\times 10^{-14}}{1.8\times 10^{-5}} = 5.56\times 10^{-10}$$

$$\text{所以 } K^\theta(\text{NH}_4^+) = \frac{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})\cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{0.050-x} = 5.56\times 10^{-10}$$

解得 $x = 5.3\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(5.3\times 10^{-6}) = 5.28$$

(2) HCl 物质的量 $0.10\times 20 = 2\text{ mmol}$ 强酸, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 物质的量 $0.20\times 20 = 4\text{ mmol}$ 强碱, 两者溶液混合后, 部分中和, 得一缓冲溶液:

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0.20\times 20 - 0.10\times 20}{20+20} = 0.050\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{0.10\times 20}{20+20} = 0.050\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的解离平衡为: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$= 14 - \text{p}K_b^\theta(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)}$$

$$= 14 - \lg(1.8\times 10^{-5}) + \lg \frac{0.050}{0.050}$$

$$= 9.26$$

(3) NaOH 为强碱, 其物质的量为 $0.10\times 20 = 2\text{ mmol}$,

NH_4Cl 为弱碱强酸盐, 其物质的量为 $0.20\times 20 = 4\text{ mmol}$,

两溶液混合后: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

反应后, 生成 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为:

$$c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.10\times 20}{20+20} = 0.050\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

剩余的 NH_4^+ 浓度为:

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{0.20\times 20 - 0.10\times 20}{20+20} = 0.050\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

即 $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = c(\text{NH}_4^+)$, 得到一缓冲溶液, 由(2)中计算知 $\text{pH} = 9.26$

(4) 混合后, HAc 部分可被 NaOH 中和, 剩余 HAc 的浓度为:

$$c(\text{HAc}) = \frac{0.20 \times 20 - 0.10 \times 20}{20 + 20} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{生成的 NaAc 浓度: } c(\text{NaAc}) = c(\text{Ac}^-) = \frac{0.10 \times 20}{20 + 20} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故混合后变成了一缓冲溶液:



$$\text{平衡浓度 / mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.050 - x \quad 0.050 + x \quad x$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus(\text{HAc}) - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) - \lg \frac{0.050}{0.050} = 4.74$$

(5) NaAc 的量大于 HCl 的量, 混合后, 生成 HAc 的浓度为:

$$c(\text{HAc}) = \frac{0.10 \times 20}{20 + 20} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

剩余 NaAc 的浓度为:

$$c(\text{Ac}^-) = \frac{0.20 \times 20 - 0.10 \times 20}{20 + 20} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据(4)小题计算知 $\text{pH} = 4.74$

(6) NaOH 的量等于 NH_4Cl 的量, 两溶液混合后完全发生中和反应, 生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度为:

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{0.10 \times 20}{20 + 20} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

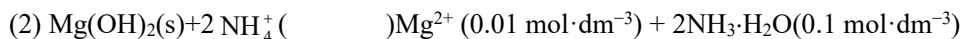
$$\text{所以 } c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 9.49 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg(9.49 \times 10^{-4}) = 10.98$$

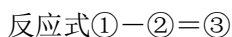
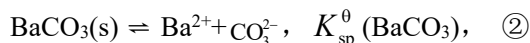
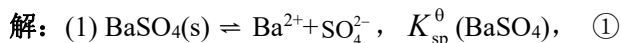
例 3-6. 判断下列反应的方向(用箭头表示, 未注明者为标准条件), 并通过计算说明理由。



$$\text{已知: } K_{\text{sp}}^\ominus(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}, \quad K_{\text{sp}}^\ominus(\text{BaCO}_3) = 5.1 \times 10^{-9}$$



$$\text{已知: } K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}, \quad K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$$



$$K^\ominus = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{5.1 \times 10^{-9}} = 0.0216$$

$$Q = \frac{0.01}{0.1} = 0.1 > K^\ominus$$

所以反应向左进行。



反应式①－②＝③



$$K^{\ominus} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{(K_{\text{b}}^{\ominus})^2} = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(1.8 \times 10^{-5})^2} = 0.056$$

$$Q = \frac{0.01 \times 0.1^2}{1} = 1.0 \times 10^{-4} < K^{\ominus}$$

所以反应向右进行。

例 3-7. 在含有 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 各 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液中通入 H_2S 达饱和 (H_2S 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，问溶液的 $c(\text{H}^+)$ 应控制在何值时，可使 Mn^{2+} 与 Pb^{2+} 分离？

已知： $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{MnS}) = 1.4 \times 10^{-15}$ ， $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbS}) = 3.4 \times 10^{-28}$ ，

$K_1^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$ ， $K_2^{\ominus}(\text{HS}^-) = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

解： Pb^{2+} 完全沉淀时 (即 $c(\text{Pb}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，溶液中 $c(\text{S}^{2-})$ 至少要达到：

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbS})}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{3.4 \times 10^{-28}}{1.0 \times 10^{-5}} = 3.4 \times 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此时 $c(\text{H}^+)$ 为：

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_1^{\ominus} K_2^{\ominus} c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{S}^{2-})}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-21} \times 0.10}{3.4 \times 10^{-23}}} = 1.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即 $c(\text{H}^+) \leq 1.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时 PbS 沉淀完全。

Mn^{2+} 不形成 MnS 沉淀时溶液中最大的 $c(\text{S}^{2-})$ 为：

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{MnS})}{c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{1.4 \times 10^{-15}}{0.010} = 1.4 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此时 $c(\text{H}^+)$ 为：

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_1^{\ominus} K_2^{\ominus} c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{S}^{2-})}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-21} \times 0.10}{1.4 \times 10^{-13}}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

把 $c(\text{H}^+)$ 控制在 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \sim 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之间或 pH 控制在小于 4.55，通 H_2S 达饱和，就可分离 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} 。

例 3-8. 一溶液含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，它们的浓度都是 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，如果要求 Fe^{3+} 离子沉淀完全而 Fe^{2+} 离子不生成沉淀，须控制 pH 值为多少？

已知： $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe(OH)}_3) = 2.79 \times 10^{-39}$ ， $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe(OH)}_2) = 4.87 \times 10^{-17}$ 。

$$\text{解：} \quad c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe(OH)}_3)}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-5}}} = 6.5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH}_{\text{min}} = 14 - \text{pOH} = 14 - [-\lg(6.5 \times 10^{-12})] = 2.81$$

pH = 2.81, 这是 Fe^{3+} 离子沉淀完全时的最低 pH。

若使 Fe^{2+} 不沉淀, 溶液的 pH 值不能高于 Fe^{2+} 开始沉淀时的 pH。即

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{c(\text{Cr}^{3+})}} (c^{\ominus})^4 = \sqrt{\frac{4.87 \times 10^{-17}}{0.050}} = 3.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH}_{\text{max}} = 14 - [-\lg(3.1 \times 10^{-8})] = 6.49$$

所以若要分离 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 溶液的 pH 须控制在 2.81~6.49 之间。

例 3-9. 将 50 cm^3 含 0.95 g MgCl_2 的溶液与等体积的 $1.80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水混合, 问在所得的溶液中应加入多少克固体 NH_4Cl 才可防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成?

已知: $K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 5.61 \times 10^{-12}$

解: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的解离平衡为: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$,

MgCl_2 的摩尔质量为 $95.21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 混合后总体积为 100 cm^3 , 则

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{0.95 \text{ g}}{95.21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ dm}^3} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1.80 \times 0.050}{0.100} = 0.90 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

要使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成, 所需的 $c(\text{OH}^-)$ 为:

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.10}} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离平衡为: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,

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

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{1.80 \times 10^{-5} \times 0.90}{7.5 \times 10^{-6}} = 2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

为防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成应加入固体 NH_4Cl 的质量为:

$$M = 2.2 \times 0.100 \times 53.49 = 11.8 \text{ g}$$

例 3-10. Ag_2CrO_4 分别用 Na_2SO_4 和 NaCl 溶液处理, 是否会出现沉淀转化现象, 为什么?

已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.20 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$

[分析] 沉淀转化是有条件的, 一般来说, 由一种难溶电解质转化为另一种更难溶电解质是比较容易的, 反之则比较困难, 甚至不可能转化。转化的可能程度可以用反应平衡常数的数值来衡量。常利用转化平衡式和难溶电解质的溶度积常数来计算它的平衡常数。

解: (1) 沉淀转化反应为: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$

$$K^{\ominus} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)} = \frac{1.12 \times 10^{-12}}{1.20 \times 10^{-5}} = 9.33 \times 10^{-8}$$

沉淀转化反应 K^{\ominus} 很小, 反应向右趋势很小, 故 Ag_2CrO_4 不能转化为 Ag_2SO_4 。

(2) 沉淀转化反应为: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$

$$K^{\theta} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})]^2} = \frac{1.12 \times 10^{-12}}{(1.77 \times 10^{-10})^2} = 3.57 \times 10^7$$

沉淀转化反应 K^{θ} 很大，反应向右趋势相应较大，故 Ag_2CrO_4 能转化为 AgCl 。

3.2 试题

一. 填空题

1. 根据酸碱质子理论，下列分子或离子中： H_2O 、 OH^- 、 HS^- 、 HCl 、 NH_3 、 HPO_4^{2-} 、 S^{2-} ，为酸的是_____，为碱的是_____，为两性物质的是_____。

2. 缓冲溶液的 pH 值首先决定于_____和_____的大小，其次才与_____有关。缓冲溶液的缓冲容量一般表示为_____和_____。当_____时，缓冲溶液具有最大的缓冲容量。若在一定范围内稀释缓冲溶液，则_____无变化。

3. 一元弱酸 HCN 溶液，加水稀释， HCN 的解离度将_____，溶液的 $c(\text{H}^+)$ 将_____， HCN 的解离常数将_____。

4. 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中，加入少量 NH_4Ac 固体， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离度将_____，pH 值将_____，这种现象称为_____。

5. 在酸碱质子理论中，_____是质子的给予体，_____是质子的接受体。这种共轭酸碱对，是相互依存，相互转化的关系，称为_____。共轭酸的酸性越强，其共轭碱的碱性_____，其电离常数 K_a^{θ} 和 K_b^{θ} 的乘积为_____。

6. 在相同浓度的 Cl^- 和 CrO_4^{2-} 的混合溶液中逐滴加入 AgNO_3 溶液，先生成_____色沉淀，后生成_____色沉淀，这种现象叫做_____。

已知： $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})=1.56 \times 10^{-10}$ ， $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=9.0 \times 10^{-12}$ 。

7. 在_____色的 Ag_2CrO_4 沉淀中加入一定量的 NaCl 溶液，沉淀的颜色变为_____色，反应的离子方程式为_____，这种现象称为_____。

8. 按照酸碱质子理论， $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 的共轭酸是_____，共轭碱是_____。

9. 现有 BaSO_4 多相平衡体系，加入 BaCl_2 溶液，由于_____效应，溶解度将会_____。

10. 在 AgCl 的饱和溶液中加入 KNO_3 ，则 AgCl 的溶解度会_____，这种现象称为_____。

11. 根据溶度积规则，使难溶电解质沉淀溶解的原则是_____，常用的方法有_____、_____等。

二. 判断题

1. 二元弱酸的负二价离子的浓度近似等于 K_{a2}^{θ} 。 ()

2. $0.10 \text{ dm}^3 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液，与 $0.10 \text{ dm}^3 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl 溶液混合即可作为缓冲溶液。 ()

3. 在 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 共轭酸碱对中 HAc 是弱酸， Ac^- 是强碱。 ()

4. PbI_2 和 CaCO_3 的溶度积均近似为 10^{-9} ，从而可知在它们的饱和溶液中，前者的 Pb^{2+}

- 浓度与后者的 Ca^{2+} 浓度近似相等。 ()
5. 室温下, 饱和 H_2S 溶液中, $c(\text{H}^+):c(\text{S}^{2-})=2:1$ 。 ()
6. 对缓冲溶液进行稀释, 其 pH 值始终保持不变。 ()
7. 所谓沉淀完全就是用沉淀剂将溶液中某一离子除净。 ()
8. 难溶电解质的溶度积常数越小, 溶解度越小。 ()
9. 一定温度下, AgCl 水溶液中, Ag^+ 与 Cl^- 浓度的乘积是一个常数。 ()
10. AgCl 和 Ag_2CrO_4 的溶度积分别为 1.56×10^{-10} 和 9.0×10^{-12} , 则 AgCl 的溶解度大于 Ag_2CrO_4 的溶解度。 ()

三. 选择题

1. 将等体积、等浓度的 HAc 与 NaAc 的稀溶液相混合, () 不发生变化。
(A) pH 值 (B) HAc 的解离常数
(C) 解离度 α (D) HAc 的浓度
2. 在下列溶液中, AgCl 的溶解度最大的是 ()。
(A) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B) 纯水
(C) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl (D) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl
3. PbI_2 沉淀的 $K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbI}_2)=8.49 \times 10^{-9}$, 则 PbI_2 在水中的溶解度 $s(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 是 ()。
(A) $s=K_{\text{sp}}^\theta$ (B) $s=\sqrt{K_{\text{sp}}^\theta}$ (C) $s=\sqrt[3]{K_{\text{sp}}^\theta/4}$ (D) $s=\frac{1}{4}\sqrt[3]{K_{\text{sp}}^\theta}$
4. 已知 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}^\theta = 1.8 \times 10^{-15}$, 则在 $\text{pH} = 7.0$ 的缓冲溶液中, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度是 () $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
(A) 0.18 (B) 1.3×10^{-4} (C) 7.6×10^{-6} (D) 1.8×10^{-8}
5. 配制 $\text{pH}=9.0$ 的缓冲溶液, 选择最佳缓冲对为 ()。
(A) $\text{HNO}_2-\text{NaNO}_2$ $\text{p}K_{\text{a}}^\theta(\text{HNO}_2)=3.14$
(B) $\text{HAc}-\text{NaAc}$ $\text{p}K_{\text{a}}^\theta(\text{HAc})=4.76$
(C) $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$ $\text{p}K_{\text{a}2}^\theta(\text{H}_3\text{PO}_4)=7.20$
(D) $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{p}K_{\text{b}}^\theta(\text{NH}_3)=4.76$
6. 某溶液含有 KCl 、 KBr 、 K_2CrO_4 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 向溶液中逐滴加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液时, 最先和最后沉淀的是 ()。已知: $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl})=1.56 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgBr})=7.7 \times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}^\theta(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=9.0 \times 10^{-12}$ 。
(A) AgBr , Ag_2CrO_4 (B) Ag_2CrO_4 , AgCl
(C) AgBr , AgCl (D) 共同沉淀
7. 一醋酸溶液的 pH 值与 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸相同, 则醋酸溶液的浓度为 ()。
(A) $K_{\text{a}}^\theta(\text{HAc})=1.74 \times 10^{-5}$
(B) $1.74 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (C) $5.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(D) $1.74 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (E) $0.0575 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
8. 在生产试剂 NaCl 工艺中, 为除去溶液中 SO_4^{2-} 离子, 而加入 BaCl_2 和 Na_2CO_3 。为实现

这一条件, 应采取的措施是 ()。

已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCO}_3) = 5.1 \times 10^{-9}$ 。

- (A) BaCl_2 和 Na_2CO_3 可同时或分步加入到溶液中;
- (B) BaCl_2 和 Na_2CO_3 必须同时加入到溶液中, 最后过滤除去 BaSO_4 、 BaCO_3 等;
- (C) 必须先加入 BaCl_2 溶液, 过滤除去 BaSO_4 后再加入 Na_2CO_3 ;
- (D) 以上措施均能实现工艺条件。

9. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积是 1.2×10^{-11} (291K), 在该温度时, 下列 pH 值中, 哪一个是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和溶液的 pH 值()。

- (A) 11.46
- (B) 10.46
- (C) 9.73
- (D) 5.76

10. 抑制 FeCl_3 水解应()。

- (A) 升高温度
- (B) 加盐酸
- (C) 加水稀释

11. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液与 Na_2CO_3 溶液混合生成()。

- (A) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 Na_2SO_4
- (B) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Na_2SO_4
- (C) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Na_2SO_4 并放出 CO_2

12. AgBr 沉淀易溶于下列哪一种水溶液中()。

- (A) H_2SO_4
- (B) AgNO_3
- (C) NaOH
- (D) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

13. 影响缓冲溶液的缓冲容量的因素有()和()。

- (A) 缓冲溶液的 pH 值
- (B) 弱酸(或弱碱)的 K_{a}^{\ominus} (K_{b}^{\ominus}) 值

- (C) 缓冲溶液的总浓度
- (D) 缓冲组分的浓度比

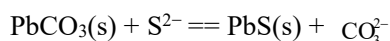
14. 向 NaHCO_3 溶液中加入适量的 Na_2CO_3 , 则()。

- (A) 溶液的 pH 值减小
- (B) 溶液的 pH 值不变
- (C) HCO_3^- 的解离度减小
- (D) HCO_3^- 的解离度增大

15. 1.0 dm^3 水中含 0.20 mol 某一元弱酸(其 $K_{\text{a}}^{\ominus} = 10^{-4.8}$) 和 0.020 mol 该弱酸的钠盐, 则该溶液的 pH 值为()。

- (A) 2.8
- (B) 3.8
- (C) 4.8
- (D) 5.8

四. 判断下列反应进行的方向, 并简单说明。(未注明者为标准条件)



已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbCO}_3) = 3.3 \times 10^{-14}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbS}) = 3.4 \times 10^{-28}$ 。

五. 计算题

1. 现有 $125 \text{ cm}^3 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaAc 溶液, 欲配制 250 cm^3 pH 值为 5.0 的缓冲溶液, 需要加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液多少 cm^3 ? 已知: $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) = 4.76$

2. (1) 在 $10 \text{ cm}^3 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 MnSO_4 溶液中, 加入 $5.0 \text{ cm}^3 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨水溶液, 能否生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀?

已知: $K_{\text{b}}^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-5}$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.9 \times 10^{-13}$

(2) 若在原 MnSO_4 溶液中, 先加入 0.495 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体(忽略体积变化), 然后再加入上述氨水 5.0 cm^3 , 能否生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀?

3. 计算: 在 298 K 时, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液中的溶解度。

已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$

六. 综合分析题

1. 欲使溶液中某离子沉淀完全, 加入的沉淀剂应该是越多越好。这种说法对不对? 为什么?
2. 盐效应和同离子效应均影响难溶强电解质的溶解度, 这两种影响有何分别与联系?
3. 什么是溶度积规则? 如何应用该规则判断沉淀的生成和溶解? 为什么有时按溶度积规则计算应当有沉淀产生, 实际上却观察不到?
4. 因为 BaSO_4 的 K_{sp}^θ 比 BaCO_3 的 K_{sp}^θ 小, 所以不能通过与 Na_2CO_3 溶液作用将 BaSO_4 转化成 BaCO_3 , 此结论正确吗? 为什么?

3.3 参考答案

一. 填空题

1. H_2O 、 HS^- 、 HCl 、 HPO_4^{2-} ; H_2O 、 OH^- 、 HS^- 、 NH_3 、 HPO_4^{2-} 、 S^{2-} ; H_2O 、 HS^- 、 HPO_4^{2-} 。
2. $\text{p}K_{\text{a}}^\theta$, $\text{p}K_{\text{b}}^\theta$; $c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}}$ 和 $c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}$; $\text{p}K_{\text{a}}^\theta \pm 1$; $\text{p}K_{\text{b}}^\theta \pm 1$; $c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}}$ (或 $c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}$) = 1; pH 值。
3. 增大, 减小, 不变。
4. 降低, 减小, 同离子效应。
5. 质子酸, 质子碱, 酸碱共扼关系, 越弱, K_{w}^θ 。
6. 白, 砖红, 分步沉淀。
7. 砖红, 白, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cl}^- = 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$, 沉淀的转化。
8. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 。
9. 同离子; 减小。
10. 升高; 盐效应。
11. 离子积 $Q < K_{\text{sp}}^\theta$; 酸溶解、配位溶解。

二. 判断题

1. \checkmark 2. \checkmark 3. \checkmark 4. \times 5. \times 6. \times 7. \times 8. \times 9. \times 10. \times

三. 选择题

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

四. 反应向右进行

五. 计算题(略)

1. 12 cm^3 。 2. (1)有沉淀生成; (2)无沉淀生成。 3. 溶解度 $s = 1.12 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

六. 综合分析题

1. 答: 不对。如在 Pb^{2+} 溶液中加入 Cl^- 可生成沉淀, 但过量后沉淀溶解生成 PbCl_4^{2-} , 沉淀又溶解了。
2. 答: 盐效应使难溶强电解质的溶解度增大; 同离子效应使难溶强电解质的溶解度减小。同离子效应引起的溶解度的变化很大; 盐效应引起的溶解度的变化很小, 一般情况下不予考虑。
3. 答: 当 $Q < K_{\text{sp}}^\theta$ 时, 溶液不饱和, 若体系中有沉淀物, 则沉淀物将发生溶解。

当 $Q > K_{\text{sp}}^\theta$ 时, 沉淀从溶液中析出。

当 $Q = K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 时, 饱和溶液与沉淀物平衡。

这就是溶度积规则, 经常用它来判断沉淀的生成和溶解。

在配制溶液或进行化学反应时, 有时候计算的 Q 已经略大于 K_{sp}^{\ominus} , 但尚未观察到有沉淀生成。这可能是由于 Q 是按浓度 c 计算的, 不是按活度 a 计算的。

即使活度之积已经略大于溶度积, 也可能观察不到沉淀的生成, 因为溶液可能以过饱和状态存在, 由于没有结晶中心存在, 固相暂时不能析出, 所以观察不到沉淀的生成。此外人眼的观察能力有限, 溶液中产生的沉淀量过少时, 也可能观察不到。

4. 答: 不正确。溶解度大的沉淀转化为溶解度小的沉淀较为容易, 溶解度小的沉淀转化为溶解度大的沉淀, 较为困难。 BaSO_4 、 BaCO_3 的溶解度相差不大, BaCO_3 稍小于 BaSO_4 , 那么只要 Na_2CO_3 的浓度足够, 转化可以实现。

第 4 章 氧化还原反应与电化学

4.1 典型试题及解析

例 4-1. 求 Fe_3O_4 中 Fe 的氧化数。

解: 已知 O 的氧化数为 -2, 设 Fe 的氧化数为 x ,

根据中性分子中各元素原子氧化数的代数和为零的规则有:

$$3x + 4 \times (-2) = 0$$

$$x = 8/3$$

即 Fe_3O_4 中 Fe 的平均氧化数为 $8/3$ 。

由此可见, 氧化数可以是整数, 也可能为分数。在判断共价化合物中元素原子的氧化数时, 不要与共价键数相混淆。例如 H_2 分子中 H 的氧化数为 0, 但共价键数为 1。

例 4-2. 用离子-电子法配平方程式: $\text{CrO}_2^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^-$

解: 若为分子方程式, 需先写出未配平的离子反应方程式。本题已知即离子反应方程式。

(1) 将反应分解为成两个半反应方程式, 即一个氧化反应, 一个还原反应:

还原反应: $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^-$ ①

氧化反应: $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ ②

(2) 配平上述两个半反应方程式, 先配平原子数, 再配平电荷数:

配平半反应①时, 先配平溴原子数, 半反应左侧溴原子数是 2, 右侧溴原子数是 1, 在右侧 Br^- 前配上系数 2, 则原子数配平。再配平电荷: 半反应左侧电荷是零, 右侧电荷是 -2, 左侧加上 2 个电子, 则电荷配平。即得配平的半反应方程式③。

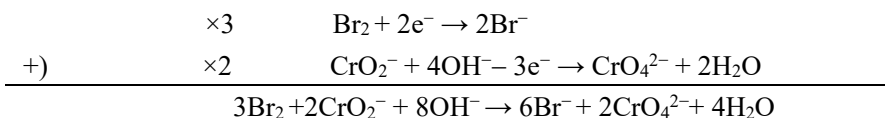
配平半反应②时, 半反应左侧 CrO_2^- 比右侧 CrO_4^{2-} 少 2 个氧原子, 为使方程式两侧氧原子数相等, 可根据以下经验规则在半反应两侧通过加 H^+ 、 OH^- 或者 H_2O 配平, 注意中性介质中反应产物可以是 H^+ 或 OH^- 离子, 但这两种离子不可能同时存在于方程式的同一侧。

本例题中反应是在碱性介质中进行, 半反应②左侧 CrO_2^- 氧原子比右侧 CrO_4^{2-} 少 2 个, 采取添加 OH^- 的办法, 左侧反应物中每添加 2 个 OH^- 离子, 就可增加 1 个氧原子, 同时生成 1 个 H_2O ; 现在需要增加 2 个氧原子, 则需添加 4 个 OH^- 离子, 同时生成 2 个 H_2O 分子。此时半反应两侧的铬原子、氧原子、氢原子都已配平。然后配平电荷: 半反应左侧电荷是 -5 (CrO_2^- 与 4OH^-), 右侧电荷是 -2 (CrO_4^{2-}), 左侧失去 3 个电子, 则电荷配平。即得配平的

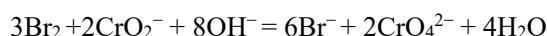
半反应方程式④。



(3) 根据反应中得失电子总数相等的原则合并两个半反应方程式，将两个半反应分别乘以适当的系数得其最小公倍数后相加：由③式可知氧化剂得到 2 个电子，由④式可知还原剂失去 3 个电子，为使得失电子总数相等，需由③式乘 3，④式乘 2，然后将两式合并、整理，即可得到配平后的离子方程式。



(4) 核对方程式两侧的电荷数与原子数，确认配平后将“箭头”改为“等号”。



例 4-3. 试将下列氧化还原反应设计成原电池： $\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$

(1) 指出电池正、负极；(2) 写出原电池符号；(3) 计算该原电池的标准电动势。

解：(1) 写出上述反应的离子方程式，并将其分解为氧化、还原两个半反应：



原电池中负极失去电子发生氧化反应，正极得到电子发生还原反应，所以 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对组成原电池的负极， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对组成原电池的正极。

(2) 原电池符号： $(-) \text{Pt} | \text{Sn}^{2+}(\text{c}_1), \text{Sn}^{4+}(\text{c}_2) || \text{Fe}^{3+}(\text{c}_3), \text{Fe}^{2+}(\text{c}_4) | \text{Pt} (+)$

该原电池中正、负极都是由两种离子组成的氧化还原电极，为使氧化还原反应中得失的电子能够输出或输入，所以需要在电极中都插入惰性材料铂丝 Pt 作为导体，Pt 不参加电极反应，仅起传输电子的作用，这种电极称为惰性电极。 $\text{Sn}^{2+}(\text{c}_1)$ 、 $\text{Sn}^{4+}(\text{c}_2)$ 及 $\text{Fe}^{3+}(\text{c}_3)$ 、 $\text{Fe}^{2+}(\text{c}_4)$ 之间无相界面，故用“,” 分隔。

(3) 原电池标准电动势用正极（氧化剂）标准电极电势减负极（还原剂）标准电极电势：

$$E^\theta = \varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta = 0.771 - 0.154 = 0.617 \text{ V}$$

例 4-4. 判断下列说法是否正确。

(1) ClO_3^- 被还原为 Cl^- 得到 6e，而 ClO^- 被还原为 Cl^- 仅得到 1e，则 $\varphi_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^\theta > \varphi_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^\theta$ 。

(2) 已知 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ， $\varphi^\theta = 0.77 \text{ V}$ ，则 $3\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ ， $\varphi^\theta = 0.77 \times 3 = 2.31 \text{ V}$ 。

(3) 元素 Li 的电负性为 0.97，元素 K 的电负性为 0.91，则 $\varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\theta > \varphi_{\text{K}^+/\text{K}}^\theta$ 。

解：(1) 错误。氧化还原反应中电子转移数目与电量有关，但与电极电势大小无关。判断物质氧化还原能力的强弱是以 φ^θ 大小为依据的，而不是根据电子转移数目多少来衡量。

(2) 错误。标准电极电势取决于电极本性，与电子转移数目、反应式及计量系数无关。

(3) 错误。电负性大小指元素在化合物中吸引成键电子能力的高低。电极电势指元素在水溶液中与标准氢电极相比较时得失电子的能力。不能直接从电负性判断其电极电势高低。

例 4-5. 标准状态下溶液中加入 Sn^{2+} ，若溶液中同时有 Hg^{2+} 和 Cl_2 ，哪一个先与 Sn^{2+} 反应？

解：溶液中同时存在几种氧化剂，且都能与某一还原剂发生氧化还原反应，一般电极电势差值越大的氧化剂与还原剂之间越容易发生化学反应。查表可知： $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.36 \text{ V}$ ，

$\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\theta = 0.851 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta = 0.154 \text{ V}$ 。故可能发生下面两个反应：

$$\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{Sn}^{4+} \quad \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta = 1.36 - 0.154 = 1.206 \text{ V}$$

$$\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Sn}^{4+} \quad \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\theta - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta = 0.851 - 0.154 = 0.697 \text{ V}$$

由于前者的电极电势差值较大，所以首先是 Cl_2 与 Sn^{2+} 之间发生氧化还原反应。

应注意，当一种氧化剂能同时氧化几种还原剂时，首先氧化最强的还原剂，但在判断氧化还原反应的次序时，还要考虑反应速率、还原剂的浓度等因素，否则容易得出错误的结论。

例 4-6. $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^\theta = 2.01 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta = 1.51 \text{ V}$ ，故 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 能把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ，

即若将 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 加到含 Mn^{2+} 的溶液中，溶液中应出现 MnO_4^- 的特征紫红色。事实上即使加热溶液也看不到紫红色，但只要向溶液中加入少量 Ag^+ ，溶液立即呈现紫红色。试解释该现象。

解：氧化还原反应的实际次序不仅与电极电势差值大小有关，还与反应速率有关。而电极电势差值的大小仅仅反映了该氧化还原反应推动力的大小，不涉及化学动力学问题。即使有些氧化还原反应中的氧化剂与还原剂之间的电极电势差足够大，发生反应的推动力足够大，但由于反应速率很慢，实际反应基本不发生。据本题题意可知， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 Mn^{2+} 的反应速率很慢，只有当催化剂 Ag^+ 存在时，反应才能迅速进行。

例 4-7. 计算 298.15 K 时， $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ ， $\text{pH} = 7$ 时的 $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ 。已知 $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\theta = 0.401 \text{ V}$ 。

解：此电对的电极反应为： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

$$\text{pH} = 7 \text{ 时, } c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\theta + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[p(\text{O}_2)/p^\theta]}{[c(\text{OH}^-)/c^\theta]^4} = 0.401 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{1}{(10^{-7})^4} = 0.815 \text{ V}$$

例 4-8. 将 Cl_2 通入 $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中至 101325 Pa ，计算此时氯电极的 φ 。已知： $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.36 \text{ V}$ 。

解：氯电极的电极反应为： $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

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

例 4-9. 在含有 Ag^+/Ag 电对的体系中，电极反应为： $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ ， $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = 0.7991 \text{ V}$ ，若加入 NaCl 溶液至溶液中 $c(\text{Cl}^-)$ 维持 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，试计算此时的 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 值。

解：向该体系中加入 NaCl 溶液，便会有 AgCl 沉淀产生： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$

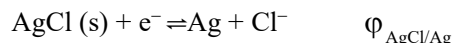
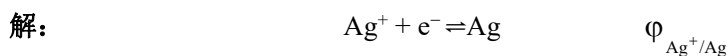
$$c(\text{Cl}^-) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 时, } c(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp},\text{AgCl}} / c(\text{Cl}^-) = 1.77 \times 10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\theta} = 0.7991 + 0.0592 \lg(1.77 \times 10^{-10}) = 0.22 \text{ V}$$

$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 值与 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta$ 值相比较，由于 AgCl 沉淀的生成， Ag^+ 平衡浓度的减小， Ag^+/Ag

电对的电极电势下降，使 Ag^+ 的氧化能力降低。

例 4-10. 若以电对 Ag^+/Ag 与 AgCl/Ag 组成原电池, 在此体系中加入 NaCl 溶液至溶液中 Cl^- 平衡浓度维持 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 计算此时的 $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta$ 值。



该原电池反应达到平衡时上述两电对的电极电势必然相等: $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\theta}$$

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{1}{c(\text{Cl}^-)/c^\theta}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\theta} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{1}{c(\text{Cl}^-)/c^\theta}$$

由例 4-9 可知, $c(\text{Cl}^-) = 1.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, $c(\text{Ag}^+) = 1.77 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 代入上式:

$$0.7991 + \frac{0.0592}{1} \lg(1.77 \times 10^{-10}) = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta + \frac{0.0592}{1} \lg 1$$

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta = 0.22 \text{ V}$$

对照例 4-9 表明, 例 4-9 计算所得的 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 值实际正是例 4-10 求得的 $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta$ 。

例 4-11. 完成下列反应方程式的配平, 并利用标准电极电势判断下列反应能否自发进行。

(1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2$ $c(\text{H}^+) = 4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 其余物质均为标准状态。

(2) $\text{Mg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow ?$

(3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow ?$

已知	Cl_2/Cl^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Cu^{2+}/Cu
φ^θ/V	1.36	1.33	0.77	0.34
已知	Mg^{2+}/Mg	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	Fe^{2+}/Fe
φ^θ/V	-2.375	1.77	0.682	-0.409

解: (1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

当 $c(\text{H}^+) = 4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 还原反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

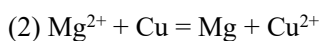
$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\theta + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})[c(\text{H}^+)]^{14}}{[c(\text{Cr}^{3+})]^2} \\ &= 1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg 4^{14} = 1.41 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.41 - 1.36 = 0.05 \text{ V} > 0$$

故反应能正向自发进行, 即 $c(\text{H}^+) = 4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 能氧化 Cl^- 。

若所有反应物均为标准状态, 则 $E^\theta = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\theta - \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\theta = 1.33 - 1.36 = -0.03 \text{ V} < 0$,

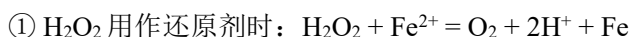
即标准状态下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 不能氧化 Cl^- 。利用公式 $\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.0592}$ 还可求相应的标准平衡常数。即有些含氧酸及其盐参加的氧化还原反应，如 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 H_3AsO_4 等，溶液的酸碱度有时会导致反应方向的改变。



$$E^\theta = \varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta = \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\theta - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta = -2.375 - 0.34 = -2.715 \quad V < 0$$

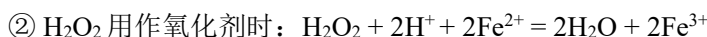
故不能正向自发。

(3) 由铁元素以 Fe^{2+} 形式存在可以判断该反应在酸性介质中进行， H_2O_2 中 O 为 -1 价，故 H_2O_2 既可以用作还原剂，发生氧化反应；也可以用作氧化剂，发生还原反应。



$$E^\theta = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\theta - \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^\theta = -0.409 - 0.682 = -1.091 \quad V < 0$$

故反应不能正向自发。



$$E^\theta = \varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\theta - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta = 1.77 - 0.77 = 1.00 \quad V > 0$$

故反应能正向自发进行。

例 4-12. 两个均由 Zn^{2+}/Zn 电对构成的电极，其中 Zn^{2+} 分别为 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，这两个电极能否构成原电池？若能，判断原电池正负极，写出原电池符号，并计算其电动势。

解：任意两电极间只要有电势差，就可产生电流构成原电池。根据 Nernst 方程，分别计算此两电极的电极电势。 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta = -0.7626 \text{ V}$ ，故：

$c(\text{Zn}^{2+}) = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c^\theta} = -0.7626 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.001 = -0.851 \text{ V}$$

$c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时， $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta = -0.7626 \text{ V}$

所以两个已知电极可以构成原电池， φ 代数值高者为正极， φ 代数值低者为负极，

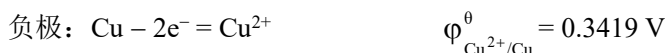
原电池符号： $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) || \text{Zn}^{2+} (1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) | \text{Zn} (+)$

电池电动势 $E = \varphi_+ - \varphi_- = -0.7626 - (-0.851) = 0.088 \text{ V}$

上述原电池正、负极电对相同，只是半电池内 $c(\text{Zn}^{2+})$ 不同，这种原电池又称浓差电池。

例 4-13. 计算下述反应在 298 K 时的平衡常数： $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$

解：根据此反应组成的原电池，其两极反应分别为：



$$E^\theta = 0.7996 - 0.3419 = 0.4577 \text{ V}$$

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.0592}$$

$$\lg K^\theta = \frac{2 \times 0.4577}{0.0592} = 15.46$$

$$K^\theta = 10^{15.46} = 2.88 \times 10^{15}$$

例 4-14. 判断下列反应进行的程度: $2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} = \text{H}_2 + 2\text{Fe}^{3+}$

解: 此反应组成的原电池其两极反应分别为:

$$\text{正极: } 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \quad \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta = 0 \text{ V}$$

$$\text{负极: } 2\text{Fe}^{2+} - 2\text{e}^- = 2\text{Fe}^{3+} \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta = 0.771 \text{ V}$$

$$E^\theta = 0 - 0.771 = -0.771 \text{ V}$$

$$\lg K^\theta = \frac{2 \times (-0.771)}{0.0592} = -26.05$$

$$K^\theta = 10^{-26.05} = 8.91 \times 10^{-27}$$

K^θ 很小, 所以反应进行的程度很小, 其逆反应进行的程度会很彻底。

例 4-15. 已知 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta = 1.51 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\theta = 1.07 \text{ V}$, $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta = 0.54 \text{ V}$ 。设其它离子处于标准态, 试求: (1) KMnO_4 能同时氧化 Br^- 和 I^- 时溶液的 pH 范围;

(2) KMnO_4 能氧化 I^- , 但不能同时氧化 Br^- 时溶液的 pH 范围。

(3) pH = 5.0, 其余物质为标准态时 KMnO_4 能否将 I^- 、 Br^- 氧化? 若能则: ①将其组成原电池, 并写出原电池符号; ②求此条件下的电动势 E ; ③计算该原电池反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 K^θ 。

解: (1) 由已知标准电极电势判断, KMnO_4 能氧化 Br^- 时必然能够氧化 I^- , 即此时电对 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的电极电势 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ 必然大于 1.07:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

$$1.07 = 1.51 + \frac{0.0592}{5} \lg c^8(\text{H}^+)$$

$$-\lg c(\text{H}^+) = \text{pH} = \frac{(1.51 - 1.07) \times 5}{0.0592 \times 8} = 4.65$$

因此, 当溶液的 pH 值小于 4.65 时 KMnO_4 能同时氧化 Br^- 和 I^- 离子。

由此可见, H^+ 或 OH^- 离子参加的电极反应中, 若 H^+ 或 OH^- 离子浓度改变, 则相应的电对的电极电势也会发生变化。一般 KMnO_4 等含氧酸盐的氧化能力与溶液的酸度即 pH 值有关, 酸性介质中其氧化性增强。

(2) 根据题意, 求 KMnO_4 能氧化 I^- 但不能同时氧化 Br^- 时溶液的 pH 范围, 即求电极电势 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ 的取值范围, 并需满足 $1.07 \text{ V} < \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} < 0.54 \text{ V}$ 。

$$0.54 = 1.51 + \frac{0.0592}{5} \lg c^8(\text{H}^+)$$

$$-\lg c(\text{H}^+) = \text{pH} = \frac{(1.51 - 0.54) \times 5}{0.0592 \times 8} = 10.24$$

即溶液的 pH 需控制在 4.65 ~ 10.24 之间才能满足 MnO_4^- 能氧化 I^- , 但不能氧化 Br^- 。

(3) pH = 5.0, 其余物质处于标准态时, $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\theta = 1.07 \text{ V}$, $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} = \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta = 0.54 \text{ V}$,

$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 + \frac{0.0592}{5} \lg (10^{-5})^8 = 1.04 \text{ V}$, 所以 MnO_4^- 可氧化 I^- , 但不能氧化 Br^- 。或根据(1)的结论, 此时 pH = 5, 位于 4.65 ~ 10.24 范围内, 故 MnO_4^- 可氧化 I^- , 但不氧化 Br^- 。

①将电对 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 与 I_2/I^- 组成原电池，前者为正极，后者为负极。原电池符号为：



②该电池电动势 $E = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 1.04 - 0.54 = 0.50 \text{ V}$

③该原电池的电池反应为： $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{I}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O}$

$$E^\theta = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta - \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta = 1.51 - 0.54 = 0.97 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta = -10 \times 96485 \times 0.97 = -935.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

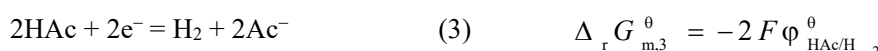
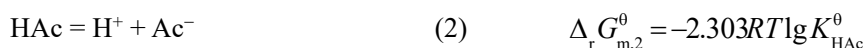
$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.0592} = \frac{10 \times 0.97}{0.0592} = 164$$

$$K^\theta = 1.0 \times 10^{164}$$

K^θ 极大，表明该反应进行得很完全，即平衡时 MnO_4^- 几乎都被还原为 Mn^{2+} 。但根据电极电势的相对大小，仅能判断氧化还原反应自发进行的方向和限度，不能判断反应速率大小。

例 4-16. 试利用 H^+/H_2 电对的 φ^θ 计算 298K 时 HAc/H_2 电对的 φ^θ 值。

解：解法一：根据多重平衡规则计算。



多重平衡规则，式(3) = 式(1) + 2×式(2)，故有： $\Delta_r G_{m,3}^\theta = 2\Delta_r G_{m,2}^\theta + \Delta_r G_{m,1}^\theta$

$$-2F\varphi_{\text{HAc}/\text{H}_2}^\theta = -2 \times 2.303RT \lg K_{\text{HAc}}^\theta - 2F\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{HAc}/\text{H}_2}^\theta &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + 0.0592 \lg K_{\text{HAc}}^\theta \\ &= 0.0592 \lg(1.76 \times 10^{-5}) = -0.28 \text{ V} \end{aligned}$$

解法二：根据 Nernst 方程计算。

HAc/H_2 电对的半反应方程式： $2\text{HAc} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{Ac}^-$

H^+/H_2 电对的半反应方程式： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

求 HAc/H_2 电对的 φ^θ ，即相当于向 H^+/H_2 半电池中加入 Ac^- ，使之与溶液中的 H^+ 结合成 HAc ，直至溶液中 $c(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $p(\text{H}_2) = p^\theta$ ，求此时 H^+/H_2 电对的电极电势。

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{HAc}/\text{H}_2}^\theta = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)/c^\theta]^2}{p(\text{H}_2)/p^\theta}$$

在对数项的分子、分母上同时乘以相同的浓度系数，并代入已知数值，整理：

$$\begin{aligned}
\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= \varphi_{\text{HAc}/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)/c^\theta]^2 [c(\text{Ac}^-)/c^\theta]^2 [c(\text{HAc})/c^\theta]^2}{[p(\text{H}_2)/p^\theta] [c(\text{Ac}^-)/c^\theta]^2 [c(\text{HAc})/c^\theta]^2} \\
&= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{(K_{\text{HAc}}^\theta)^2 [c(\text{HAc})/c^\theta]^2}{[p(\text{H}_2)/p^\theta] [c(\text{Ac}^-)/c^\theta]^2} \\
&= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg (K_{\text{HAc}}^\theta)^2 \\
&= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + 0.0592 \lg K_{\text{HAc}}^\theta \\
&= 0.0592 \lg(1.76 \times 10^{-5}) = -0.28 \text{ V}
\end{aligned}$$

例 4-17. 已知 $\varphi_{\text{HCN}/\text{H}_2}^\theta = -0.545 \text{ V}$ ，计算 HCN 的电离常数。

解： 电极反应为： $2\text{HCN} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{CN}^-$

标准状态下， $c(\text{CN}^-) = c(\text{HCN}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $p(\text{H}_2) = p^\theta$ ，

$$\begin{aligned}
\varphi_{\text{HCN}/\text{H}_2}^\theta &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)/c^\theta]^2}{p(\text{H}_2)/p^\theta} \\
&= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)/c^\theta]^2 [c(\text{CN}^-)/c^\theta]^2 [c(\text{HCN})/c^\theta]^2}{[p(\text{H}_2)/p^\theta] [c(\text{CN}^-)/c^\theta]^2 [c(\text{HCN})/c^\theta]^2} \\
&= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{(K_{\text{HCN}}^\theta)^2 [c(\text{HCN})/c^\theta]^2}{[p(\text{H}_2)/p^\theta] [c(\text{CN}^-)/c^\theta]^2} \\
&= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg (K_{\text{HCN}}^\theta)^2 \\
&= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + 0.0592 \lg K_{\text{HCN}}^\theta \\
&= 0.0592 \lg K_{\text{HCN}}^\theta
\end{aligned}$$

$$\lg K_{\text{HCN}}^\theta = \frac{\varphi_{\text{HCN}/\text{H}_2}^\theta}{0.0592} = \frac{-0.545}{0.0592} = -9.21$$

$$K_{\text{HCN}}^\theta = 6.2 \times 10^{-10}$$

例 4-18. 已知 $\varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\theta = -0.356 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta = -0.125 \text{ V}$ ，求 $K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}^\theta$ 。

解：

$$\begin{aligned}
\varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\theta &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta \\
&= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg [c(\text{Pb}^{2+})/c^\theta] \\
&= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[c(\text{Pb}^{2+})/c^\theta] \cdot [c(\text{SO}_4^{2-})/c^\theta]}{[c(\text{SO}_4^{2-})/c^\theta]} \\
&= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}^\theta}{[c(\text{SO}_4^{2-})/c^\theta]}
\end{aligned}$$

标准状态下， $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\theta = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}^\theta$$

$$\lg K_{\text{sp, PbSO}_4}^{\theta} = \frac{(\varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\theta} - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\theta}) \times 2}{0.0592} = \frac{[-0.356 - (-0.125)] \times 2}{0.0592} = -7.80$$

$$K_{\text{sp, PbSO}_4}^{\theta} = 1.58 \times 10^{-8}$$

例 4-19. 用电解法精炼铜时，以硫酸铜溶液为电解液，粗铜作为阳极材料，则精铜在阴极析出。试说明通过电解法可以除去粗铜中所含的 Ag、Au、Pb、Ni、Fe、Zn 等杂质的原理。

（设电解液 pH = 6.0，其中硫酸铜浓度为 0.10 mol·dm⁻³）。

解：电解池中判断电极产物的原则是电极电势代数值较大的氧化态物质首先在阴极被还原析出；电极电势代数值较小的还原态物质首先在阳极被氧化。本题电解液中各离子的电极反应和电极电势分别为：



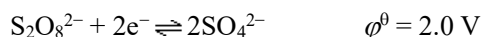
$$\varphi_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = 0.00 + \frac{0.0592}{2} \lg [c(\text{H}^{+})/c^{\theta}]^2 = 0.00 + \frac{0.0592}{2} \lg (10^{-6})^2 = -0.36 \text{ V}$$



$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c^{\theta}} = 0.34 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1 = 0.31 \text{ V}$$



$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^{-}} = 0.40 + \frac{0.0592}{4} \lg (10^8)^4 = 0.87 \text{ V}$$



由上述电对的电极电势可以分析各电极上的电解产物。

阴极：电解池中氧化态物质 Cu²⁺、H⁺均可能在阴极还原。但在电解条件下，Cu²⁺/Cu 电对的电极电势代数值大于 H⁺/H₂ 电对的电极电势代数值，故在阴极 Cu²⁺被还原而析出 Cu。

阳极：作为阳极材料的粗铜中含有一些金属杂质，这些金属都具有还原性。现将有关电对的标准电极电势列出进行分析：

电对	Zn ²⁺ /Zn	Fe ²⁺ /Fe	Ni ²⁺ /Ni	Cu ²⁺ /Cu	Ag ⁺ /Ag	Au ⁺ /Au
φ^{θ} (V)	-0.76	-0.44	-0.23	0.34	0.80	1.70

从上述 φ^{θ} 可以看出，Zn²⁺/Zn、Fe²⁺/Fe、Ni²⁺/Ni、Cu²⁺/Cu 的电极电势代数值比 Ag⁺/Ag 和 Au⁺/Au 的要小得多，也比溶液中可能在阳极氧化的 OH⁻和 SO₄²⁻的电极电势要小得多，在外加一定电压使 Cu 能够氧化的条件下，Zn、Fe、Ni 都能优先被氧化而溶解，而 Ag 和 Au 可以认为是不溶解的。

当溶解生成的相应的金属阳离子迁移至阴极时，何者在阴极还原呢？Zn²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺等金属离子不仅金属的标准电极电势比 Cu²⁺的要小，而且浓度也比 Cu²⁺的要小得多，其电极电势代数值更小，因此，它们都将留在电解液中而不会在阴极析出。所以适当的电压下，电解精炼铜时可以在阴极得到纯铜，纯度可达到 99.95 % ~ 99.98 %。粗铜中的 Ag、Au 等金属活动性顺序铜之后的不活泼金属杂质以金属单质的形式沉积在电解池中，形成阳极泥（阳极泥可作为提炼金、银等贵重金属的原料）。

例 4-20. 已知原电池：(-)Pb|Pb²⁺(0.01 mol·dm⁻³) || Ag⁺(1 mol·dm⁻³)|Ag(+)

- (1) 求 298.15K 时原电池的电动势。
- (2) 写出电池反应并计算反应的 ΔG^{θ} 值。
- (3) 分别从 E^{θ} 值和 ΔG^{θ} 值计算反应的平衡常数 K^{θ} 。

解：(1) $\varphi(+)=\varphi^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})=+0.7996\text{V}$

$$\varphi(-) = \varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + (0.0592/2) \lg 0.01 = -0.1263 - 0.059 = -0.1855 \text{ V}$$

$$E = \varphi(+)-\varphi(-) = 0.7996 - (-0.1855) = 0.9851 \text{ V}$$

(2) 电池反应: $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\ominus} &= -nFE^{\ominus} \\ &= -2 \times 96485 \times [0.7996 - (-0.1263)] \times 10^{-3} \\ &= -178.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{(3) 方法①: } \Delta G^{\ominus} &= -2.303RT \lg K^{\ominus} \\ -178.67 \times 103 &= -2.303 \times 8.314 \times 298.15 \times \lg K^{\ominus} \\ K^{\ominus} &= 1.98 \times 10^{31}\end{aligned}$$

$$\text{方法②: } E^{\ominus} = 0.7996 - (-0.1263) = 0.9259 \text{ V}$$

$$\begin{aligned}\lg K^{\ominus} &= \frac{nE^{\ominus}}{0.0592} = \frac{2 \times 0.9259}{0.0592} = 31.28 \\ K^{\ominus} &= 1.91 \times 10^{31}\end{aligned}$$

4.2 试题

一. 判断下列说法是否正确

1. 氧化数是化合价的另一种说法。 ()
2. 所有单质中元素的氧化数和化合价在数值上均为零。 ()
3. 氧化数是发生氧化还原反应的电子得失数。 ()
4. 参加反应的物质之间有电子转移的化学反应为氧化还原反应。 ()
5. 标准电极电势既具有强度性质, 又具有加和性。 ()
6. 根据电极电势就一定可以判断氧化还原反应进行的次序。 ()
7. 氧化还原反应中若两个电对的 φ^{\ominus} 值相差越大, 则反应进行得越快。 ()
8. 电池正极发生的是氧化反应。 ()
9. 原电池中电子从正极流出, 经导线至负极流入。 ()
10. 任何氧化还原电对的电极电势都可以通过 Nernst 方程进行准确计算。 ()

二. 选择题, 每小题只有一个正确答案

1. 下列叙述正确的是()。
2. (A) 金属电极电势的高低反映了金属在其盐溶液中失去电子的能力。
3. (B) 金属越活泼, 其电极电势就越低。
4. (C) 惰性电极只起到电子交换场所的作用。
5. (D) 金属电极电势的大小只与其材料有关, 与其它因素无关。
6. 有关标准电极电势叙述不正确的是()。
7. (A) 标准电极电势是在标准状态下与氢电极组成原电池测定的。
8. (B) 标准电极电势用符号 E^{\ominus} 表示。
9. (C) 标准电极电势的数值正负与电极反应的方向无关。
10. (D) 标准电极电势具有强度性质, 与反应方程式的书写无关。
11. 下列公式不正确的是()。

$$12. \text{(A) } \lg K^{\ominus} = \frac{n(\varphi_+^{\ominus} - \varphi_-^{\ominus})}{0.0592}$$

$$\text{(B) } \lg K^{\ominus} = \frac{-\Delta_r G_m^{\ominus}}{2.303RT}$$

$$(C) \lg K^{\theta} = \frac{nF(\varphi_{+}^{\theta} - \varphi_{-}^{\theta})}{2.303RT} \quad (D) \lg K^{\theta} = \frac{-nFE^{\theta}}{2.303RT}$$

13. 溶液中氢离子浓度增加时, 下列物质氧化能力不变的是()。
14. (A) MnO_4^- (B) ClO_3^- (C) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (D) Fe^{3+}
15. 不会影响电极电势的因素有()。
16. (A) 温度 (B) 沉淀或弱电解质的生成
17. (C) 离子浓度和气体分压 (D) 核电荷数与离子半径
18. 下列电对中 φ^{θ} 最小的是()。
19. (A) H^+/H_2 (B) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (C) HF/H_2 (D) HCN/H_2
20. 已知电极反应 $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ 的 $\varphi^{\theta} = -0.25 \text{ V}$, 则 $2\text{Ni}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}$ 的 φ^{θ} 值为()。
21. (A) -0.25 V (B) 0.25 V (C) 0.50 V (D) -0.50 V
22. 下列各对物质在酸性溶液中能共存的有()。
23. (A) FeCl_3 与 Br_2 (B) FeCl_3 与 KI (C) NaBr 与 NaBrO_3 (D) KI 与 KIO_3
24. 若已知下列电对电极电势的大小顺序为: $\varphi_{\text{F}_2/\text{F}^-} > \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} > \varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}$
25. 则下列离子中最强的还原剂是()。
26. (A) F^- (B) Fe^{2+} (C) Mg^{2+} (D) Na^+
27. 某电池符号为 $(-)\text{Pt}|\text{A}^{3+}, \text{A}^{2+}||\text{B}^{4+}, \text{B}^{3+}|\text{Pt}(+)$, 则此电池中两极反应的产物为()。
28. (A) $\text{A}^{3+}, \text{B}^{4+}$ (B) $\text{A}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (C) $\text{A}^{2+}, \text{B}^{4+}$ (D) $\text{A}^{2+}, \text{B}^{3+}$
29. 下列电对中, 标准电极电势数值最大的电对是()。
30. (A) AgCl/Ag (B) AgBr/Ag (C) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$ (D) Ag^+/Ag
31. 已知标准氯电极的电势为 1.358 V , 当氯离子浓度减少到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 氯气分压减少到 $0.1 \times 100 \text{ kPa}$ 时, 该电极的电极电势应为()。
32. (A) 1.358 V (B) 1.3284 V (C) 1.388 V (D) 1.4172 V
33. 根据 $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $\varphi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, 判断下列不能共存的物质是()。
- (A) Fe^{3+} 和 Cu^{2+} (B) Fe^{3+} 和 Cu (C) Fe^{2+} 和 Cu^{2+} (D) Fe^{2+} 和 Cu
34. 氧化还原反应达到平衡状态时, 下列等式成立的是()。
- (A) $\Delta G^{\theta} = 0$ (B) $K^{\theta} = 0$ (C) $E = 0$ (D) $\varphi_{+}^{\theta} = \varphi_{-}^{\theta}$
35. 下列电极反应中, 在其它条件不变的情况下, 将其有关的离子浓度减半时, 电极电势增大的电极是()。
- (A) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ (B) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$
- (C) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ (D) $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

三. 填空题

- Fe_3O_4 中 Fe 的氧化数为_____; Na_2O_2 中 O 的氧化数为_____。
- 氧化还原反应中, 电对电极电势值越负, 其还原型物质_____电子的倾向越大, 是更强的_____剂。
- 对于电极反应 $\text{M}^{n+} + x\text{e}^- \rightarrow \text{M}^{(n-x)+}$, 若加入 $\text{M}^{(n-x)+}$ 的沉淀剂或络合剂, 则此电极的电极电势将_____, M^{n+} 的氧化性将_____。
- 一定条件下, 以下反应均可向右进行:
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$, 上述各物质中, 最强的氧化剂是_____, 最强的还原剂是_____。

- 已知 Ag^+/Ag 电对的标准电极电势和 Ag_2CrO_4 的溶度积常数, 则可推出 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}$ 电对的标准电极电势的表达式为_____。
- 在原电池中除了电极外, 另一个重要的装置是_____, 其作用是_____。
- 已知: $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta = 0.151 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\theta = -0.403 \text{ V}$, 利用下列反应组成原电池 (298 K): $\text{Sn}^{2+} (0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{Cd}^{2+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \rightarrow \text{Sn}^{4+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{Cd} (\text{s})$
- 该电池表达式为_____, 其中负极发生_____反应, 正极发生_____反应。电池电动势为_____, 电池反应的标准平衡常数满足 $\lg K^\theta =$ _____。
- 电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$, 若只增加 Zn^{2+} 浓度, 电池的 E 将_____; 若只增加 Zn 电极的表面积, 电池的电动势 E 将_____。
- 在 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 反应中, 若使溶液的 pH 值增大, 其电极电势_____, MnO_4^- 的_____能力降低。
- 写出下列电解过程的两极反应式:
电解 Na_2CO_3 溶液: 阳极(Pt)_____, 阴极(Pt)_____。
- 试从电子运动方向、离子运动方向、电极反应、化学变化与能量转换本质、反应自发性五个方面列表比较原电池与电解池的异同。

	原电池	电解池
电子运动方向		
离子运动方向		
电极反应		
化学变化与能量转换本质		
反应自发性		

四. 正确选择适当的介质, 用离子-电子法完成并配平下列反应方程式

- $\text{Zn} + \text{HNO}_3 (\text{稀}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{NH}_4^+$
- $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^-$
- $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cr}^{3+}$
- $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{CrO}_4^{2-} + \text{CN}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{CNO}^-$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{O}_2$
- $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$

五. 简答题

- 分别写出并按由低到高的顺序排列下列分子或离子中硫的氧化数:
 H_2S , SCL_2 , HSO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, S_8 。
- 解释下列现象。
 - (1) 配制 SnCl_2 溶液时, 常需加入 Sn 粒。
 - (2) Na_2SO_3 或 FeSO_4 溶液久置后会失效。
 - (3) H_2S 水溶液不可长期保存。

- 氧化还原电对中氧化型或还原型物质发生下列变化时，电极电势将如何变化？
 - 氧化态物质生成沉淀；
 - 还原态物质生成弱酸。
- 若溶液中氢离子浓度增大，电对 Cr_2/Cl^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的电极电势如何变化？为何？
- 化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和电池电动势及电极电势数值的大小，哪些与反应方程式的写法无关？
- 由标准 Zn^{2+}/Zn 半电池和标准 Cu^{2+}/Cu 半电池组成一个原电池：
 - 若改变下列条件对该原电池的电动势有何影响？
 - ①增大 Zn^{2+} 浓度；②增大 Cu^{2+} 浓度；③往 Cu^{2+} 溶液中加入 H_2S 饱和溶液。
 - 当上述原电池工作一段时间以后，原电池的电动势是否发生变化？为什么？
 - 原电池工作过程中正极析出金属与负极溶解金属的质量之间有何关系？
- 用反应方程式表示下列过程的主要电解产物。
 - 电解 NiSO_4 溶液，阳极用镍，阴极用铁。
 - 电解熔融 MgCl_2 ，阳极用石墨，阴极用铁。
 - 电解 KOH 溶液，阳极、阴极都用铂。
- 配平下列氧化还原反应，并将其设计成原电池，写出原电池符号：
 - $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + \text{Cl}^-$
 - $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$
 - $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{Ni}(\text{s})$
 - $\text{Ag}^+ + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}$
 - $\text{Pb}(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
- 家中的铜制水龙头和铁管连接，则铁管容易发生腐蚀，请分析其原因。
- 海船外壳在水线下都安装有小块铝合金或锌合金，请问它们起什么作用？其原理何在？

六. 计算题

- 在 Ag^+ 、 Cu^{2+} 浓度分别为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的混合溶液中加入纯净铁粉，哪种金属离子先被还原？第二种离子被还原时第一种金属离子在溶液中的浓度为多少？
- 某原电池中的一个半电池是由金属 Co 浸在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Co^{2+} 溶液中组成；另一个半电池则由铂片浸入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Cl^- 溶液中，并不断通入 Cl_2 ($p(\text{Cl}_2)$ 为 100 kPa) 组成。实验测定电池的电动势为 1.63 V ；钴电极为负极。已知 $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}^\ominus = 1.36 \text{ V}$ ，通过计算回答下列问题：
 - 写出电池反应方程式。
 - $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\ominus = ? \text{ V}$ (不查表)
 - 当 $p(\text{Cl}_2)$ 增大或减小时，电池的电动势将如何变化？
 - 当 Co^{2+} 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，电池的电动势是多少？ $\Delta_r G_m$ 为多少？
 - 若在氯电极的电解质溶液中加入一些 AgNO_3 溶液，电池的电动势如何变化？
- 已知反应 $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$ ，开始时 Ag^+ 、 Zn^{2+} 浓度分别为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求达到平衡时，溶液中剩余的 Ag^+ 浓度是多少？
- 已知 $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\ominus = 1.23 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}}^\ominus = 1.36 \text{ V}$ ，试计算下列反应在 298.15 K 下的标准平衡常

数: $\text{MnO}_2 + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

- 已知某原电池的正极是氢电极, $p(\text{H}_2)$ 为 100 kPa, 负极的电极电势恒定。当氢电极中 pH 为 4.008 时, 该电池的电动势是 0.412 V。若氢电极中所用的溶液改为一 $c(\text{H}^+)$ 未知的缓冲溶液, 又重新测得原电池的电动势为 0.427 V。计算该缓冲溶液的 $c(\text{H}^+)$ 和 pH。如果该缓冲溶液中 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求该弱酸 HA 的解离常数。
- 已知 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = 0.80 \text{ V}$, $\varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\theta = 0.07 \text{ V}$, 试计算 $K_{\text{sp,AgBr}}$ 。
- 试判断电池反应: $\text{Pb}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{Sn} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb} (\text{s}) + \text{Sn}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 是否能按正反应方向进行? 若把 Pb^{2+} 离子浓度减少到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 而 Sn^{2+} 离子浓度维持在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应是否能按上述正反应方向进行?
- 已知 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ 电对的标准电极电势为 -0.69 V , 试计算 Ag_2S 的 K_{sp}^θ 常数。
- 已知 Ag^+/Ag 电对的标准电极电势为 0.7996 V , 计算 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ 电对在 $\text{pH} = 3.00$ 的缓冲溶液中的电极电势。设 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。已知 Ag_2S 的 $K_{\text{sp}}^\theta = 6.3 \times 10^{-50}$, H_2S 的 $K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} = 9.37 \times 10^{-22}$ 。
- 有一原电池: $(-) \text{Pt} | \text{H}_2 (p^\theta) | \text{HA} (0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{NaCl} (1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{AgCl} (\text{s}) | \text{Ag} (+)$, 若该电池电动势为 $+0.568 \text{ V}$, 已知 Ag^+/Ag 电对的标准电极电势为 0.7996 V , AgCl 的 $K_{\text{sp}}^\theta = 1.8 \times 10^{-10}$, 求此一元酸 HA 的电离常数 K_{a}^θ 。
- 试以中和反应 $\text{H}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ 为电池反应, 设计成一种原电池 (用电池符号表示), 分别写出电极半反应, 并求算该电池在 25°C 时的标准电动势及 K_{w}^θ 。

4.3 参考答案

一. 判断下列说法是否正确

1. \times 2. \times 3. \times 4. \checkmark 5. \times 6. \times 7. \times 8. \times 9. \times 10. \times

二. 选择题, 每小题只有一个正确答案

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

11. B 12. C 13. B 14. C 15. D

三. 填空题

1. $-8/3, -1$ 2. 失去, 还原 3. 增大, 增强

4. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Sn}^{2+}$ 5. $\varphi_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}}^\theta = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.0592 \lg K_{\text{sp,Ag}_2\text{CrO}_4}$

6. 盐桥, 离子导体及维持电中性

7. $(-) \text{Cd} | \text{Cd}^{2+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Sn}^{4+} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Sn}^{2+} (0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Pt} (+)$, 氧化, 还原, 0.6428, 18.72

8. 降低, 不变 9. 下降, 氧化

10. $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

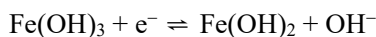
四. 正确选择适当的介质, 用离子-电子法完成并配平下列反应方程式

1. $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 (\text{稀}) = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

2. $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ = 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$
6. $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
7. $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{CN}^- + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{CNO}^- + 4\text{OH}^-$
8. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
9. $2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
10. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
11. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{Sn}^{2+} + 16\text{H}^+ = 5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
12. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
13. $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

五. 简答题

1. $\text{H}_2\text{S}(-2)$, $\text{S}_8(0)$, $\text{SCl}_2(+2)$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(+2)$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(+2.5)$, $\text{HSO}_4^-(+6)$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(+7)$ 。
2. (1) 防止 Sn^{2+} 被空气氧化。
(2) 溶液中的 Fe^{2+} 和 SO_3^{2-} 久置后被空气氧化为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 。
(3) H_2S 水溶液放置过久常会有白色或浅黄色 S 析出。
3. (1) 降低; (2) 增大。
4. 三个电对的半反应方程式分别为: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$



根据 Nernst 方程: $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[\text{c}(\text{Cl}^-)/c^\ominus]^2}$

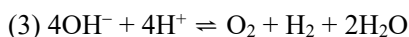
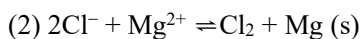
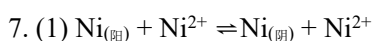
$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\ominus + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{c}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/c^\ominus][\text{c}(\text{H}^+)/c^\ominus]^{14}}{[\text{c}(\text{Cr}^{3+})/c^\ominus]^2}$$

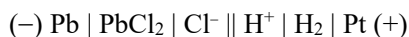
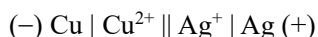
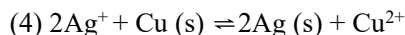
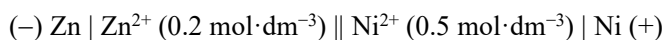
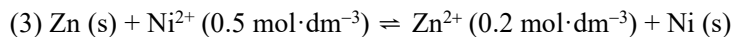
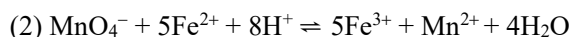
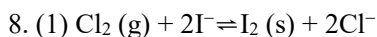
$$\varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2} = \varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{\text{c}(\text{OH}^-)/c^\ominus}$$

因此, 溶液中氢离子浓度增大, 电对 Cl_2/Cl^- 的电极电势不受影响, 电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的电极电势将会升高。

5. 电池电动势及电极电势。
6. (1) ①减小; ②增大; ③减小。
(2) 原电池使用一段时间后, 因电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, 溶液中 Cu^{2+} 浓度降低, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 代数值减小; Zn^{2+} 浓度增加, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 代数值增大, 因此电动势变小。

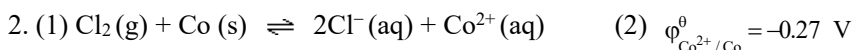
(3) 得失电子守恒, 反应中 $n_{\text{Zn}(\text{溶解})} = n_{\text{Cu}(\text{析出})}$ 。故: $m(\text{Cu}) : m(\text{Zn}) = 64 : 65$





六. 计算题

1. 加入铁粉时 Ag^+ 首先被还原, Cu^{2+} 被还原时 Ag^+ 的浓度 $5.49 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。



(3) $p(\text{Cl}_2)$ 增大, E 增大; $p(\text{Cl}_2)$ 减小, E 减小。

(4) 1.69 V , $\Delta_r G_m = -326 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5) E 增大。

3. $2.41 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 4. 4.06×10^{-5} 5. $K_{\text{a,HA}}^0 = 1.76 \times 10^{-4}$

6. 4.67×10^{-13} 7. 能, 不能 8. 4.74×10^{-51}

9. -0.182 V 10. 4.32×10^{-12} 11. $E^0 = 0.8288 \text{ V}$, $K_w^0 = 1.0 \times 10^{-14}$

第 5 章 原子结构和周期系

5.1 典型试题及解析

例 5-1. 名词解释。

(1) Ψ 和 $|\Psi|^2$; (2) 电子云和原子轨道; (3) 几率和几率密度。

解: (1) Ψ 是量子力学中描述原子中电子运动状态的波函数数学表达式, 是薛定谔方程的解; $|\Psi|^2$ 反映电子在核外空间出现的几率密度。

(2) $|\Psi|^2$ 在空间分布的形象化描述即电子云; 而原子轨道与波函数 Ψ 意义相同。

(3) $|\Psi|^2$ 表示原子核外空间某点附近单位体积内电子出现的几率, 即几率密度; 而某一微小体积 dV 内电子出现的几率为 $|\Psi|^2 \cdot dV$ 。

例 5-2. 判断下列说法是否正确, 应如何改正。

(1) s 轨道中电子绕核旋转, 其轨道为一圆周, 而 p 轨道中电子是走 “ ∞ ” 字形。

(2) 主量子数为 1 时, 有自旋相反的两条轨道。

- (3) 主量子数为 4 时, 有 4s、4p、4d、4f 四条轨道。
 (4) 主量子数为 4 时, 其轨道总数为 16, 电子层最大容量为 32。
 (5) 价电子层排布为 ns^2 的元素是碱土金属元素。
 (6) 第八族元素的价电子层排布为 $(n-1)d^6-8ns^2$ 。
 (7) 过渡元素的原子填充电子时先填充 3d 然后填充 4s 轨道, 发生反应失去电子时也按这个次序进行。

(8) 氟是最活泼的非金属元素, 故其电子亲和能最大。

解: (1) 错。改正: s 原子轨道的角度分布图为一个以原子核为球心的球面。p 原子轨道的角度分布图为两个在原点相切的球面。

(2) 错。改正: 主量子数为 1 时只有 1s 一条轨道, 可容纳自旋相反的两个电子。

(3) 错。改正: 主量子数为 4 时有 4s、4p、4d、4f 四个亚层, 16 条轨道。

(4) 正确。

(5) 错。改正: 价电子层排布为 ns^2 的元素可能是碱土金属元素或 IIB 的过渡金属元素。

(6) 正确。

(7) 错。改正: 过渡元素原子填充电子时先填 3d 后填 4s, 失去电子时先失 4s 后失 3d。

(8) 错。改正: 虽然氟的电负性极高, 但由于其原子半径较小, 核外电子密度较高, 得到电子后负电荷密集, 电子间的排斥作用剧增, 反而导致其电子亲和能比它同族下一周期的元素氯的要小, 即电子亲和能最大的元素是氯。

例 5-3. 当主量子数为 4 时, 从理论上推测该电子层共有多少个原子轨道, 分别用 n, l, m 的组合来表示。

解: 各电子层具有的原子轨道数为 n^2 , n 为 4, 则有 16 个轨道, 根据量子数的取值规则, 有如下组合:

n	l	m	n	l	m	n	l	m
4	0	0	4	2	-1	4	3	+2
4	1	0	4	2	+2	4	3	-2
4	1	+1	4	2	-2	4	3	+3
4	1	-1	4	3	0	4	3	-3
4	2	0	4	3	+1			
4	2	+1	4	3	-1			

例 5-4. 某元素原子的最外层只有一个电子, 其正三价阳离子的最高能级有 3 个电子, 这 3 个电子的主量子数为 3, 角量子数为 2, 写出该元素的元素符号, 及其在周期表中的位置。

解: 由于该元素正三价阳离子的最高能级有 3 个电子, 且其主量子数 $n=3$, 角量子数 $l=2$, 即为 $3d^3$ 。又知该元素最外层只有一个电子, 即为 $4s^1$, 该元素原子的价电子构型为 $3d^5 4s^1$, 该元素为铬 Cr, 位于第四周期, VIB 族, d 区。

例 5-5. 为什么锰和氯都属于第 VII 族元素, 但它们的金属性和非金属性不相似, 而最高氧化数却相同? 试从原子结构解释。

解: 两元素原子的电子结构式为 Mn: $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$, Cl: $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ 。

Mn 属于 VIIB 的过渡金属元素, 而 Cl 属于 VIIA 的非金属元素, 因而它们的金属性和非金属性不同; 但它们的价电子数目均为 7, 故它们的最高氧化数相同。

例 5-6. 根据已知条件确定元素在周期表中的位置, 是金属或非金属, 写出元素符号。

(1) 基态原子中有 $3d^7$ 电子。

(2) 基态原子的电子构型为 $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ 。

(3) +3 价正离子与 -1 价氟离子的电子构型相同。

(4) +2 价正离子的 3d 能级半充满。

(5) 外围电子层中有 1 个 $n=4, l=0$ 的电子和 5 个 $n=3, l=2$ 的电子。

解: (1) 4s 能级比 3d 低, 一定有 $3d^7 4s^2$, 故为第四周期、VIII 族元素, d 区, 金属, Co。

(2) 第四周期、VIII 族元素, d 区, 金属, Fe。

(3) 第三周期、IIIA 族元素, p 区, 金属, Al。

(4) $3d^5 4s^2$, 故为第四周期、VIIB 族元素, d 区, 金属, Mn。

(5) $3d^5 4s^1$, 故为第四周期、VIB 族元素, d 区, 金属, Cr。

例 5-7. 为什么 $_{29}\text{Cu}$ 的外层价电子构型是 $3d^{10} 4s^1$ 而不是 $3d^9 3s^2$?

解: Cu 原子中 3d 轨道能量与 4s 轨道的能量相差不大, 按洪特规则, 全满结构的能量下降足以抵消 3d 电子跃迁到 4s 轨道所需能量有余。所以 Cu 的价电子构型为 $3d^{10} 4s^1$ 。

例 5-8. 回答下列问题

(1) 元素的原子半径与它的简单阳、阴离子半径相比较, 哪个大? 哪个小?

(2) 同一元素的不同简单离子, 离子的正、负电荷数越多, 离子半径是越大还是越小?

(3) 同一周期电子层结构相同的阳离子, 正电荷数越多, 离子半径是越大还是越小?

(4) 同族元素电荷数相同的离子, 电子层数越多, 离子半径是越大还是越小?

解: (1) $r_{\text{阳离子}} < r_{\text{原子}} < r_{\text{阴离子}}$

(2) 阳离子正电荷数越多, 半径越小; 阴离子负电荷数越多, 半径越大。

(3) 阳离子正电荷数越多, 半径越小。

(4) 电子层数越多, 半径越大。

例 5-9. 今有元素 X、Y、Z, 其原子序数分别为 6、38、80。

(1) 试写出它们的价电子排布式, 并说明它们在周期表中的位置;

(2) X、Y 两元素分别与氯元素形成的化合物的熔点哪一个高? 为什么?

(3) Y、Z 两元素分别与硫元素形成的化合物的溶解度哪一个小? 为什么?

(4) X 元素与氯元素形成的化合物其分子偶极矩等于零, 试用杂化轨道理论解释。

解: (1) X: $2s^2 2p^2$, 位于周期表第二周期, IVA 族。

Y: $5s^2$, 位于周期表第五周期, IIA 族。

Z: $5d^{10} 6s^2$, 位于周期表第六周期, IIB 族。

(2) Y 元素与氯元素形成的化合物的熔点高, IIA 族元素与电负性较强的卤素形成的化合物为离子晶体。

(3) Z 元素与硫元素形成的化合物的溶解度小。因为 Y 元素的硫化物为离子晶体, 可溶于水; 而 IIB 族元素的阳离子极化能力与变形性都很强, 与阴离子之间相互极化作用增强, 离子键向共价键过渡, 使其溶解度较小。

(4) 基态 X 原子的价电子排布为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, 与氯元素成键时首先激发至 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 然后 s 轨道与 3 个等价 p 轨道发生 sp^3 杂化, 并利用四个等价的 sp^3 杂化轨道与四个 H 原子形成四个 σ 键, 故分子为正四面体型, 正、负电荷中心重合, 偶极矩等于零。

例 5-10. 如何理解屏蔽效应和钻穿效应? 如何理解同一主层中的能级分裂和不同主层中的能级交错现象?

解: 由于其他电子对某一电子的排斥作用而抵消了一部分核电荷, 从而使有效核电荷降低, 削弱了核电荷对该电子的吸引, 这种作用称为屏蔽作用或屏蔽效应。

钻穿效应主要是指外层电子钻到内层空间而靠近原子核, 回避其他电子屏蔽从而使它的能量降低的现象。电子的钻穿作用越大, 它受到其他电子的屏蔽作用就越小, 受核引力就越强, 因而能量越低。

在多电子原子中, 角量子数不同的电子受到内层电子的屏蔽作用不同, 一般有 $ns < np < nd < nf$, 所以主量子数 n 相同、角量子数 l 不同的轨道, 发生了能级的分裂, 结果是 $E_{nf} > E_{nd} > E_{np} > E_{ns}$ 。

在多电子原子中, 角量子数不同的电子钻穿效应, 一般有 $ns > np > nd > nf$, n 相同, l 小的电子, 在离核近处有小的概率峰出现, 钻穿效应强, 同时回避了内层电子的屏蔽作用, 自身能量下降, 这导致了不同主层中的能级交错, 如 $E_{4s} < E_{3d}$ 。

5.2 试题

一. 判断题

1. 将氢原子的一个电子从基态激发到 $4s$ 或 $4f$ 轨道所需能量相同。 ()
2. 波函数 Ψ 的角度分布图中, 负值部分表示电子在此区域内不出现。 ()
3. 核外电子的能量只与主量子数有关。 ()
4. 核外电子运动状态需要用 4 个量子数决定。 ()
5. 多电子原子中, 电子的能量只取决于主量子数 n 。 ()
6. 钻穿效应越大, 则轨道能量越低。 ()
7. 电子云的黑点表示电子可能出现的位置, 疏密程度表示电子出现在该范围的机会大小。 ()
8. 电子具有波粒二象性, 就是说它一会是粒子, 一会是波动。 ()
9. 在距核 52.9 pm 的薄球壳内 $1s$ 电子出现的概率密度最大。 ()
10. 电离能大的元素其电子亲和能也大。 ()

二. 选择题, 每小题只有一个正确答案

1. 描述核外电子运动状态的物理量是()。
2. (A) 概率密度 $|\Psi|^2$ (B) 波函数 Ψ (C) 主量子数和角量子数 (D) 电子云
3. 量子力学的一个原子轨道是()。
4. (A) 与玻尔理论中的原子轨道相同 (B) n 有一定数值时的一个波函数
5. (C) n 、 l 有一定数值时的一个波函数 (D) n 、 l 、 m 有一定数值时的一个波函数
6. 下列各组波函数中不合理的是()。
7. (A) $\Psi_{1,1,0}$ (B) $\Psi_{2,1,0}$ (C) $\Psi_{3,2,0}$ (D) $\Psi_{5,3,0}$
8. 波函数的空间图形是()。
9. (A) 概率密度 (B) 原子轨道 (C) 概率 (D) 电子云
10. 与多电子原子中电子的能量有关的量子数是()。
11. (A) n , m (B) l , m_s (C) l , m (D) n , l
12. 对于多电子原子核外电子, 下列各组量子数不可能存在的是()。
13. (A) $3, 1, +1, -\frac{1}{2}$ (B) $2, 1, -1, +\frac{1}{2}$ (C) $3, 3, 0, +\frac{1}{2}$ (D) $4, 3, -3, -\frac{1}{2}$
14. 在多电子原子中, 各电子具有下列量子数, 其中能量最高的电子是()。
15. (A) $2, 1, -1, +\frac{1}{2}$ (B) $2, 0, 0, -\frac{1}{2}$ (C) $3, 1, 1, -\frac{1}{2}$ (D) $3, 2, -1, +\frac{1}{2}$
16. 下列电子分布属于激发态的是()。
17. (A) $1s^2 2s^2 2p^4$ (B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (C) $1s^2 2s^2 2p^3$ (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3d^1$
18. 下列电子分布中违背泡利不相容原理的是()。
19. (A) $1s^1 2s^1 2p^1$ (B) $1s^2 2s^2 2p^1$ (C) $1s^2 2s^2 2p^3$ (D) $1s^2 2s^2 2p^7$
20. 基态原子的第六电子层只有两个电子时, 原子的第五电子层的电子数()。
21. (A) 一定为 8 个电子 (B) 一定为 18 个电子
22. (C) 一定为 8~18 个电子 (D) 一定为 8~32 个电子
23. 对于多电子原子核外电子, 下列四组给定量子数的轨道的能量高低顺序为()。

24. (1) $n = 3, l = 0, m = 0, m_s = +\frac{1}{2}$ (2) $n = 3, l = 2, m = -2, m_s = -\frac{1}{2}$
25. (3) $n = 1, l = 0, m = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ (4) $n = 2, l = 0, m = 1, m_s = +\frac{1}{2}$
26. (A) (2) > (1) > (4) > (3) (B) (1) > (2) > (4) > (3)
27. (C) (1) > (2) > (3) > (4) (D) (3) > (4) > (1) > (2)
28. 镧系元素都有同样的 $6s^2$ 电子组态, 但是它们下列哪个电子能级的填充程度不同 ()。
29. (A) 6p 能级 (B) 4d 能级 (C) 5d 能级 (D) 4f 能级
30. 金属离子 M^{2+} 的电子构型为 $18+2$ 型, 该元素在周期表中位于 ()。
31. (A) IIA (B) IIB (C) IVB (D) IVA
32. 金属 Na 形成离子时一般为 +1 价, 而不是 +2 价的原因是下列哪一条? ()。
33. (A) 钠的第一标准电离能很大 (B) 钠的第二标准电离能很大
34. (C) 钠的电负性很小 (D) 钠的原子半径很大
35. 下列原子中第一电离能最大的是 ()。
36. (A) Li (B) B (C) N (D) O
37. 以下元素的原子半径递变规律是 ()。
38. (A) $Mg > Na > B > Be$ (B) $Na > Mg > Be > B$
39. (C) $Na > Mg > B > Be$ (D) $Mg > Na > Be > B$
40. 已知某元素 +3 价离子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, 该元素在周期表中属于 ()。
41. (A) VB 族 (B) III 族 (C) VIIB 族 (D) VA 族
42. 下列哪种元素具有最强的电子亲和能 ()。
43. (A) P (B) S (C) Cl (D) He
44. 在下列原子中, 第一电离能最小的是 ()。
45. (A) B (B) C (C) Al (D) Si
46. 元素 A 电子最后填入 3d 轨道, 最高化合价为 4, 元素 B 电子最后填入 4p, 最高化合价为 5, 可以肯定 ()。
47. (A) A 为 IVA Ge, B 为 VA As (B) A 为 IVA Sn, B 为 VA Te
48. (C) A 为 IIB Zn, B 为 IIIB Sc (D) A 为 IVB Ti, B 为 VA As
49. 元素周期表中, 如果有第八周期, 则 VA 族未发现的元素的原子序数是 ()。
50. (A) 101 (B) 133 (C) 115 (D) 165

三. 填空题

- $n = 4$ 时, 电子层的最大电子容量为_____。若无能级交错, 各轨道能级顺序将为_____。实际上 4f 轨道上的第一个电子将在第_____周期、镧系元素中的第_____个元素中出现。
- 按外层电子构型可将元素周期表分为_____、_____、_____、_____、_____五个区, 各区的价电子通式分别为_____、_____、_____、_____、_____。
- 第五和第六周期元素 Zr 与 Hf, Nb 与 Ta, Mo 与 W 的性质相似, 是_____效应引起的。
- 某元素激发态的电子组态为 $[Ar]3d^2 4s^2 4p^1$, 它位于元素周期表_____周期_____族。
- He^+ 离子中, 3s、3p、3d 轨道能量_____同, 氯原子中 3s、3p、3d 轨道能量_____同, 氯原子和溴原子中 3s 轨道能量_____。
- 原子轨道近似能级图中, $4s < 3d$ 是由于_____之故。
- 基态电子构型如下的原子, _____半径最大, _____电离能最小, _____电负性最大。

- (A) $1s^2 2s^2$ (B) $1s^2 2s^2 2p^5$ (C) $1s^2 2s^2 2p^1$
 (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (E) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

8. 符合下列电子结构特征的元素分别属于周期表中的哪个区？并写出元素符号。

- (1) 第 3 周期最外层具有 2 个 s 电子、两个 p 电子的原子属_____区，元素符号_____；
 (2) 外层有 6 个 3d 电子、两个 4s 电子的原子属_____区，元素符号_____；
 (3) 最外层有 1 个 4s 电子，次外层 3d 轨道电子全充满的原子属_____区，元素符号_____；
 (4) 最外层具有 1 个 4s 电子，次外层有 8 个电子的原子属_____区，元素符号_____。

9. 填充下表。

原子序数	原子的外层电子构型	未成对电子数	周期	族	所属区
16					
19					
42					

四. 简答题

- 说明四个量子数的物理意义、取值要求和相互关系。描述一个电子的运动状态要用哪几个量子数？描述一个轨道的运动状态要用哪几个量子数？
- 核外电子排布应遵循哪些原理和规则？
- 从原子结构解释：
 - 氮的第一电离能比它前面的碳和它后面的氧都要大。
 - K 的第二电离能为第一电离能的 7.3 倍，而钙的第二电离能为第一电离能的 1.9 倍。
- 试排列出下列各套量子数的电子状态的能量高低的顺序：

- (1) $3, 2, 2, +\frac{1}{2}$ (2) $2, 1, 1, -\frac{1}{2}$ (3) $2, 0, 0, +\frac{1}{2}$
 (4) $3, 1, -1, -\frac{1}{2}$ (5) $3, 0, 0, +\frac{1}{2}$ (6) $1, 0, 0, +\frac{1}{2}$

5. 符合下列电子结构的元素，分别是周期表中哪一区的哪些（或哪一种）元素？

- 外层具有两个 s 电子和两个 p 电子的元素。
- 外层具有 6 个 3d 电子和 2 个 4s 电子的元素。
- 3d 轨道全充满，4s 轨道只有 1 个电子的元素。

6. 判断下列各对原子或离子哪个半径大，并说明理由。

- (1) H 与 He (2) Ba 与 Sr (3) Sc 与 Ca (4) Zr 与 Hf (5) Fe^{2+} 与 Fe^{3+}

五. 推断题

- 某元素有 6 个电子处于 $n=3, l=2$ 的能级上，推测该元素的原子序数，并根据洪特规则推测在 d 轨道上未成对的电子有几个？
- 若元素最外层仅有一个电子，该电子的量子数为 $n=4, l=0, m=0, m_s=1/2$ 。
 - 符合上述条件的元素可以有几个？原子序数各为多少？
 - 写出相应元素原子的电子结构，并指出在周期表中所处的区和位置。
- 第四周期某元素，其原子失去 3 个电子，在 $l=2$ 的轨道内电子全充满，试推断该元素的原子序数，并指出该元素的名称。
- 某元素最高化合价为 +6，最外层电子数为 1，原子半径是同族元素中最小的，该元素是何种元素？在周期表中位置如何？试写出其电子排布式及 +3 价离子的外层电子排布。
- 有 A、B、C、D 四种元素，其价电子数依次为 1、2、6、7，其电子层数依次减小。已知 D 的电子层结构与 Ar 原子相同，A 和 B 的次外层各只有 8 个电子，C 的次外层有 18

个电子。试判断这四种元素：

- (1) 原子半径由小到大的顺序；
- (2) 第一电离能由小到大的顺序；
- (3) 电负性由小到大的顺序；
- (4) 金属性由弱到强的顺序；
- (5) 分别写出元素原子最外层的角量子数为零的电子的量子数。

5.3 参考答案

一. 判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \times 4. \checkmark 5. \times 6. \checkmark 7. \checkmark 8. \times 9. \times 10. \times

二. 选择题，每小题只有一个正确答案

1. B 2. D 3. A 4. B 5. D 6. C 7. D 8. D 9. D 10. C
11. A 12. D 13. C 14. B 15. C 16. B 17. C 18. C 19. C 20. D
21. D

三. 填空题

1. 32, $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f$, 六, 2
2. s, p, d, ds, f, ns^{1-2} , ns^2np^{1-6} , $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$, $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$,
 $(n-2)f^{0-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$
3. 镧系收缩 4. 四, VB 5. 相, 不, 不同
6. 能级交错 7. D, D, B 8. (1)p, Si; (2)d, Fe; (3)ds, Cu; (4)s, K

四. 简答题

提示：

2. 能量最低原理, Pauli 不相容原理, 洪特规则

3. (1) N: $1s^2 2s^2 2p^3$, p 轨道处于半充满状态, 因此较稳定。

(2) K: K 原子失去 $4s^1$ 电子后, 减少了一个电子层, 离子半径突然变小, 原子核对外层电子的吸引力急剧增大, 故钾常见的价态是+1, 第二电离能远大于第一电离能。

Ca: Ca 原子最外层为 $4s^2$, 失去一个电子 $4s^1$ 电子后并未减少电子层, 故第二电离能比第一电离能高, 但不如 K 变化那么大。

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

5. (1) p 区, IVA; (2) d 区, Fe; (3) ds 区, Cu

6. (1) $r(\text{He}) > r(\text{H})$, $r(\text{He})$ 是范氏半径。

(2) $r(\text{Ba}) > r(\text{Sr})$, 二者同一主族, 但 Ba 比 Sr 多一电子层。

(3) $r(\text{Sc}) < r(\text{Ca})$, 二者同一周期, 但 Sc 的核电荷大。

(4) $r(\text{Zr}) \approx r(\text{Hf})$, 镧系收缩的结果。

(5) $r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$, 同一元素, 电子数少者, 半径小。

五. 推断题

1. 3d 亚层上有 6 个电子, 又根据能量最低原理, 4s 亚层上必有 2 个电子, 可推断该元素原子序数为 26。d 轨道上有 4 个未成对电子。

2. (1) 最外层电子为 4s, 符合上述条件的元素有 3 个, 原子序数分别为 19、24、29。

(2) 19K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, s 区, 第四周期 IA 族;

24Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, d 区, 第四周期 VIB 族;

29Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, ds 区, 第四周期 IB 族。

3. ${}_{26}\text{Fe}$ ($3d^6 4s^2$)

4. 铬 (Cr), 第四周期、VIB 族元素, 位于 d 区。

Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Cr^{3+} : $3s^2 3p^6 3d^3$

5. (1) 原子半径: 小 $\xrightarrow{D, C, B, A}$ 大

(2) 第一电离能: 小 $\xrightarrow{A, B, C, D}$ 大

(3) 电负性: 小 $\xrightarrow{A, B, C, D}$ 大

(4) 金属性: 弱 $\xrightarrow{D, C, B, A}$ 强

(5)

元素 代号	$l=0$ 的 电子	量子数			
		n	l	m	m_s
A	$6s^1$	6	0	0	$+\frac{1}{2}$ (或 $-\frac{1}{2}$)
B	$5s^2$	5	0	0	$+\frac{1}{2}$
		5	0	0	$-\frac{1}{2}$
C	$4s^2$	4	0	0	$+\frac{1}{2}$
		4	0	0	$-\frac{1}{2}$
D	$3s^2$	3	0	0	$+\frac{1}{2}$
		3	0	0	

第 6 章 分子结构和晶体结构

6.1 典型试题及解析

例 6-1. PCl_3 分子的空间构型为三角锥形, 键角 $107^\circ 18'$, 略小于 $109^\circ 28'$; $SiCl_4$ 的空间构型为正四面体形, 键角 $109^\circ 28'$; 试用杂化轨道理论加以说明。

解: PH_3 中基态 P 原子的外层电子构型为 $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$, 成键时 1 个 $3s$ 轨道与 3 个 $3p$ 轨道杂化为 4 个 sp^3 杂化轨道 (不等性杂化), 其中 3 个 sp^3 杂化轨道各有一未成对电子, 分别与氯原子的 $3p$ 轨道中的未成对电子配对, 发生原子轨道重叠, 形成 3 个 σ 单键 (sp^3-p); 另 1 个 sp^3 杂化轨道中有一孤对电子, 当受核吸引而靠近核时对邻近的 $P-Cl$ 共价键产生排斥, 使相邻两 $P-Cl$ 共价键之间的夹角略小于 $109^\circ 28'$ 。

$SiCl_4$ 中基态 Si 原子的外层电子构型为 $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^0$, 成键时 s 轨道中 1 个电子激发至空 $3p_z$ 轨道, 即 $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$, 然后 1 个 $3s$ 轨道与 3 个 $3p$ 轨道杂化为 4 个 sp^3 杂化轨道 (等性杂化), 每个 sp^3 杂化轨道各有一未成对电子, 分别与氯原子的 $3p$ 轨道中的未成对电子配对, 发生原子轨道重叠, 形成 4 个等同的 σ 共价键 (sp^3-p), 分子为正四面体型, 键角 $109^\circ 28'$ 。

例 6-1 中, 中心原子的杂化类型相同, 均采取 sp^3 杂化轨道成键, 但分子的几何构型并不相同。即中心原子采取相同类型杂化轨道成键的分子的几何构型不一定相同。对于中心原子采取 sp^3 杂化轨道成键时, 只有当 4 个与之键合的原子为同种原子时, 分子的几何构型才是正四面体, 如 $SiCl_4$ 、 CCl_4 、 CH_4 等。若与中心原子键合的 4 个原子不同, 则分子的几何构型虽然是四面体, 但并不是正四面体, 如 $CHCl_3$ 。若中心原子以 3 个 sp^3 杂化轨道与 3 个其他原子键合, 另 1 个 sp^3 杂化轨道为孤对电子所占有, 即 sp^3 不等性杂化, 则分子的几何构型为三角锥形。若中心原子只以 2 个 sp^3 杂化轨道与 2 个其他原子键合, 而另外 2 个 sp^3 杂化轨道分别为两对孤对电子所占有, 也即 sp^3 不等性杂化, 则分子的几何构型为 V 形。

例 6-2. 下列分子或离子中何者键角最小?

A. NH_3 B. PCl_4^+ C. BF_3 D. H_2O E. $HgCl_2$

解: D. H_2O 分子的键角最小。见下表分析:

	A. NH_3	B. PCl_4^+	C. BF_3	D. H_2O	E. $HgCl_2$
中心原子杂化类型	sp^3	sp^3	sp^2	sp^3	sp
孤对电子数	1	0	0	2	0
共价键数	3	4	3	2	2
键角	$107^\circ 18'$	$109^\circ 28'$	120°	$104^\circ 30'$	180°

例 6-3. 判断下列说法是否正确。

- (1) 所有正四面体型分子都是非极性分子。
- (2) 所有中心原子 sp^3 杂化的分子都是四面体型, 也都是非极性分子。
- (3) 色散作用只存在于非极性分子之间。
- (4) 取向作用只存在于极性分子之间。
- (5) 稀有气体是由原子组成的, 属于原子晶体。
- (6) 压碎离子晶体所需要的能量数值与晶格能相等。
- (7) 溶于水能导电的晶体必为离子晶体。

解: (1) 正确。正四面体型分子的偶极矩为零, 故是非极性分子。

(2) 错。中心原子 sp^3 杂化的分子的空间构型可以是正四面体, 也可以是变形四面体或平面正方形。空间构型为变形四面体的分子, 其偶极矩不为零, 是极性分子。

(3) 错。色散作用指瞬时偶极间的相互作用, 一切分子均可产生瞬时偶极, 除极性很大的分子(如水分子)外, 对于一般的分子, 色散作用是主要的。

(4) 正确。取向作用指固有偶极间的相互作用, 只有极性分子之间才存在取向作用。

(5) 错。稀有气体是由原子组成的分子晶体。

(6) 错。晶格能指标准状态下, 由相互远离的正、负离子结合成 1 mol 固态离子晶体放出的能量。压碎离子晶体并不能破坏离子键使固态离子晶体分解为标准状态的正、负离子。

(7) 错。分子晶体溶于水, 也有可能形成导电的水合离子, 如 HCl 。

例 6-4. 根据下列各物质的沸点, 按分子间力由大到小的顺序排列各物质。

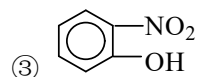
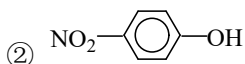
Cl_2 ($-34.1^\circ C$) O_2 ($-183^\circ C$) N_2 ($-198^\circ C$)
 H_2 ($-252.8^\circ C$) I_2 ($181.2^\circ C$) Br_2 ($58.8^\circ C$)

解: 分子间力越大, 物质沸点越高, 故分子间力大小顺序为 $I_2 > Br_2 > Cl_2 > O_2 > N_2 > H_2$ 。

上述分子均为非极性同核双原子分子, 分子间作用力只有色散作用力, 而色散作用大小顺序与各物质相对分子质量由大到小的顺序一致。

例 6-5. 选择题。

- (1) 下列各物质中只需克服色散力就能使之气化的是()
 (A) HCl (B) C (C) N_2 (D) $MgCO_3$
- (2) 下列各物质中存在氢键的是()

① H_3BO_3 ④ NaHCO_3

(A) ①、②、③、④ (B) ② (C) ②、③ (D) ①、②、③

(3) 下列各分子中, 偶极矩不为零的分子是()

(A) BeCl_2 (B) BF_3 (C) NF_3 (D) C_6H_6

(4) 下列各化合物中, 既存在离子键和共价键, 又存在配位键的是()

(A) NH_4F (B) NaOH (C) H_2S (D) BaCl_2

(5) 下列各组物质, 直接由原子构成的是()

(A) 碘、二氧化硅、金刚石 (B) 硅晶体、金刚石、二氧化硅

(C) 氧化钙、金刚石、二氧化硅 (D) 碘、石墨

(6) 下列有关晶体的说法, 错误的是()

(A) 金刚石中微粒之间通过共价键相结合。

(B) 干冰是直接由碳原子和氧原子通过共价键所形成的空间网状结构的晶体。

(C) 构成分子晶体的结构微粒中不一定存在共价键。

(D) 离子晶体在熔化过程中化学键一定会完全被破坏。

(7) 下列各组物质中, 化学键类型相同、晶体类型也相同的是()

(A) CaCl_2 和 Na_2O (B) I_2 和 Ne (C) CO_2 和 H_2O (D) CCl_4 和 KCl

(8) 根据以下给出的物质熔沸点数据, 判断下列有关说法中错误的是()

	NaCl	MgCl_2	AlCl_3	SiCl_4	单质 M
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	810	710	180	-68	2300
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	1465	1418	160	57	2500

(A) SiCl_4 是分子晶体(B) NaCl 的键强度比 MgCl_2 小(C) AlCl_3 加热能升华

(D) 单质 M 可能是原子晶体

(9) 下列叙述正确的是()

(A) 同主族金属的原子半径越大, 硬度越高

(B) 相对分子质量越大, 分子间作用力越大

(C) 同周期元素的原子半径越小, 越易失去电子

(D) 稀有气体原子序数越大, 沸点越高

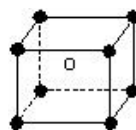
(10) 某离子晶体的晶胞如下图所示, 阳离子位于此晶胞的中心, 阴离子位于 8 个顶点, 该离子化合物中, 阴、阳离子个数比是()

(A) 1:8

(B) 1:4

(C) 1:2

(D) 1:1



(11) 下列叙述中正确的是()

(A) 分子晶体中一定存在共价键 (B) 离子晶体中一定含金属元素

(C) 原子晶体一定不存在离子 (D) 晶体中有阳离子必含有阴离子

(12) 下列四种有关性质的叙述, 可能属于金属晶体的是()

(A) 固体或熔融后易导电, 熔点在 1000°C 左右

(B) 由分子间作用力结合而成, 熔点很低

(C) 由共价键结合成网状晶体, 熔点很高

(D) 固体不导电, 但溶于水或熔融后能导电

(13) 在下列有关晶体的叙述中错误的是()

(A) 离子晶体中, 一定存在离子键 (B) 原子晶体中, 只存在共价键

(C) 金属晶体的熔沸点均很高 (D) 稀有气体的原子能形成分子晶体

解: (1) C (2) A (3) C (4) A (5) B (6) B (7) A (8) B (9) D (10) D
(11) C (12) A (13) C

[分析]: (1) 非极性同核双原子分子间作用力只有色散作用力。

(2) ① H_3BO_3 是片层状结构, 同层内的 H_3BO_3 分子通过分子间氢键相连。② 对硝基苯酚分子间存在氢键。③ 邻硝基苯酚分子内存在氢键。在苯酚的邻位上有 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等基团时可形成氢键的螯合环, 因此比间位或对位硝基苯酚更不易溶于水, 沸点也相对较低, 其饱和蒸气压比间位、对位要大, 可以用水蒸气蒸馏法将邻硝基苯酚从它们的混合物中分离出来。④ NaHCO_3 分子间存在氢键。

(3) BeCl_2 (直线形)、 BF_3 (平面三角形)、 C_6H_6 (正六边形) 均为非极性分子, 偶极矩为零。 NF_3 (三角锥形) 为极性分子, 偶极矩不为零。

(4) NH_4F 为离子晶体, NH_4^+ 、 F^- 间为离子键, 价键理论认为, 基态 N 原子 ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) 中有 3 个单电子, 可与氢原子成 3 个共价键, s 轨道的 2 个电子可以提供给 H^+ 的空轨道, 形成 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{H}$ 配位键。故 NH_4F 中既存在离子键和共价键, 又存在配位键。

(5) 该组物质均为原子晶体。碘为分子晶体; 氧化钙为离子晶体; 石墨为混合型晶体。

(6) 干冰是由 CO_2 分子通过分子间作用力所形成的分子晶体。

(7) CaCl_2 和 Na_2O 均为离子晶体, 构成晶体的微粒间作用力均为离子键。 I_2 和 Ne 均为分子晶体, 但 I_2 由共价键结合而成, 而 Ne 为单原子分子, 未成化学键。

(8) NaCl 是典型的离子晶体, 由于离子极化, MgCl_2 晶体中离子键有了部分共价性, 故前者的键强度大。 MgCl_2 为过渡型晶体, 故其中键的强度不能再用品格能来衡量。

(9) 稀有气体原子序数越大, 相对分子量越大, 色散力越强, 沸点越高。

(10) 该离子化合物为 CsCl 型晶体结构, 故阴、阳离子个数比是 1:1。

(11) 分子晶体中可能存在共价键, 也可能是单个原子, 如稀有气体。离子晶体中不一定含金属元素, 如 NH_4F 晶体。金属晶体中有金属阳离子和自由电子, 但无阴离子。

(12) 金属晶体中有自由电子, 故导电, 其熔点高低与成金属键的自由电子多少有关。

(13) 金属键较弱的金属晶体溶沸点可能很低, 如金属 Hg , 室温下为液态金属。

例 6-6. 填空题。

(1) 写出符合下列条件的相应的分子或离子的化学式:

① 氧原子利用 sp^3 杂化轨道形成两个 σ 键: _____。

② 硼原子利用 sp^3 杂化轨道形成四个 σ 键: _____。

③ 硫原子形成六个 σ 键: _____。

④ 氮原子形成四个 σ 键: _____。

(2) 根据键的极性大小排列 NaCl 、 HCl 、 Cl_2 、 HI , _____。

(3) 下列各对分子之间存在的相互作用力分别为:

① CH_3Cl 与 CH_3Cl 之间: _____。

② CH_3Cl 和 CCl_4 之间: _____。

③ N_2 和 N_2 之间: _____。

④ H_2O 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之间: _____。

(4) 已知 NaCl 晶体为面心立方结构, 试回答下列问题: 每个 Na^+ 周围距离相等且最近的 Cl^- 所围成的空间构型为 _____。 NaCl 的晶胞可看作由 _____ 个 Na^+ 和 _____ 个 Cl^- 组成。

解: (1) ① H_2O ; ② BF_4^- ; ③ SF_6 ; ④ NH_4^+

(2) $\text{NaCl} > \text{HCl} > \text{HI} > \text{Cl}_2$

(3) ① 取向力、诱导力、色散力

② 诱导力、色散力

③ 色散力

④ 取向力、诱导力、色散力、氢键

(4) 正八面体、4、4。

例 6-7. H_3BO_3 、 CH_3CONH_2 、 CH_3COOH 、 CH_3Cl 、 HCl 分子间是否存在氢键？为什么？

解： H_3BO_3 、 CH_3CONH_2 、 CH_3COOH 分子间均存在氢键，因为其分子中都有与 H 直接相连的电负性大、半径小、又有孤对电子的 O 原子或 N 原子，使 H 原子的电子云强烈偏离，几乎“裸露”的带正电荷的 H 核能吸引其它分子的 O 原子或 N 原子上的孤对电子，形成分子间氢键。

CH_3Cl 、 HCl 分子间均不存在氢键。因为 CH_3Cl 中和 H 原子直接相连的 C 原子电负性不够大，不足以使 H 原子的电子云强烈偏离，H 所具有的“正电荷”不足以吸引其它分子上带孤对电子的 Cl 原子。而 HCl 分子中和 H 原子直接相连的 Cl 原子虽然电负性值 3.0，与 N 原子差不多，也有孤对电子，但因其半径较大，故基本上不能形成氢键。

例 6-8. 简答题。

(1) 已知 AlF_3 为离子晶体， AlCl_3 、 AlBr_3 为过渡型晶体， AlI_3 为分子晶体。试说明它们结构差别的原因。

(2) 离子半径 $r(\text{Cu}^+) < r(\text{Ag}^+)$ ， Cu^+ 极化力大于 Ag^+ ，溶解度 Cu_2S 却大于 Ag_2S 。

(3) 已知两类晶体的熔点如下表所示，为什么卤化钠的熔点比相应硅的卤化物高？熔点递变有何规律？如何解释？

物质	NaF	NaCl	NaBr	NaI	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
熔点/ $^\circ\text{C}$	993	801	747	661	-90.2	-70	5.4	120.5

解：(1) 阳离子 Al^{3+} 相同；阴离子电荷相同，半径依次增大，变形性依次增强，与阳离子间的极化作用依次增强，故 Al^{3+} 的卤化物由离子晶体 (AlF_3) 过渡为分子晶体 (AlI_3)， AlCl_3 、 AlBr_3 为过渡型晶体。

(2) $r(\text{Cu}^+) < r(\text{Ag}^+)$ ，所以 Cu^+ 的极化力大于 Ag^+ ，但 Cu^+ 、 Ag^+ 均为 18 电子构型，变形性也很强，此时存在 Cu^+ 、 Ag^+ 与变形性较大的阴离子 S^{2-} 间的相互极化作用， Ag^+ 半径较大，加强了离子变形，使离子键性质更向共价键过渡，溶解度变小。所以 Cu_2S 的溶解度大于 Ag_2S 。

(3) 卤化钠均为离子晶体，卤化硅均为分子晶体，故卤化钠的熔点比相应硅的卤化物高。

离子晶体的熔点高低可用晶格能 U 衡量，已知 $U \propto \frac{Z_+ Z_-}{r_+ + r_-}$ ，对于卤化钠来说，只有阴

离子半径不同， $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$ ，晶格能依次降低，故其熔点随卤素原子半径增大依次降低。分子晶体的熔点可用分子间作用力衡量。四卤化硅均为正四面体型非极性分子，其分子间作用力主要为色散力，而相对分子质量越大，色散力越强；卤素原子半径依次增大，其相对分子质量也依次增大，故卤化硅的熔点随卤素原子半径增大依次升高，其熔点递变趋势与卤化钠恰好完全相反。

例 6-9. 将下列各组物质按熔点高低的顺序排列起来。

(1) NaF 、 CaO 、 MgO 、 SiCl_4 、 SiBr_4

(2) SiO_2 、 HF 、 HCl

解：(1) 首先区分 NaF 、 CaO 、 MgO 为离子晶体， SiCl_4 、 SiBr_4 为分子晶体。离子晶体中晶格粒子之间的离子键为静电引力，远大于分子晶体中晶格粒子之间的分子间力。故离子晶体的熔点高于分子晶体。

离子晶体中正负离子之间的静电引力与两离子的电荷成正比，亦随离子之间的距离（离子半径之和）减小而增大。故晶体中正负离子之间的作用力 $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{NaF}$ ，此顺序即为离子晶体熔点的高低顺序。

分子晶体中粒子间作用力是分子间作用力，通常以色散力为主。 SiBr_4 、 SiCl_4 均为非极性分子，只有色散力。同类型分子的色散力随分子量的增加而增加，故熔点 $\text{SiBr}_4 > \text{SiCl}_4$ 。

因此该组物质熔点高低顺序为 $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{NaF} > \text{SiBr}_4 > \text{SiCl}_4$ 。

(2) SiO_2 属原子晶体。HF、HCl 属分子晶体。原子晶体的熔点远比分子晶体高。

分子晶体中，从色散力看 HCl 的熔点高于 HF，但由于 HF 存在分子间氢键，故 HF 晶体的粒子间作用力大于 HCl 晶体。故该组物质的熔点高低的顺序为： $\text{SiO}_2 > \text{HF} > \text{HCl}$ 。

例 6-10. 今有元素 X、Y、Z，其原子序数分别为 6、38、80。

(1) 试写出它们的价电子排布式，并说明它们在周期表中的位置；

(2) X、Y 两元素分别与氯元素形成的化合物的熔点哪一个高？为什么？

(3) Y、Z 两元素分别与硫元素形成的化合物的溶解度哪一个小？为什么？

(4) X 元素与氯元素形成的化合物其分子偶极矩等于零，试用杂化轨道理论解释。

解：(1) X: $2s^2 2p^2$ ，位于周期表第二周期，IVA 族。

Y: $5s^2$ ，位于周期表第五周期，IIA 族。

Z: $5d^{10} 6s^2$ ，位于周期表第六周期，IIB 族。

(2) Y 元素与氯元素形成的化合物的熔点高，IIA 族元素与电负性较强的卤素形成的化合物为离子晶体。

(3) Z 元素与硫元素形成的化合物的溶解度小。因为 Y 元素的硫化物为离子晶体，可溶于水；而 IIB 族元素的阳离子极化能力与变形性都很强，与阴离子之间相互极化作用增强，离子键向共价键过渡，使其溶解度较小。

(4) 基态 X 原子的价电子排布为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，与氯元素成键时首先激发至 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，然后 s 轨道与 3 个等价 p 轨道发生 sp^3 杂化，并利用四个等价的 sp^3 杂化轨道与四个 H 原子形成四个 σ 键，故分子为正四面体型，正、负电荷中心重合，偶极矩等于零。

例 6-11. 试用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的空间构型。

BeCl_2 , BCl_3 , NH_4^+ , H_2O , PCl_5 , CO_2 , SO_2 , SF_6 , NH_3

解：利用价层电子对互斥理论对分子或离子的空间构型进行判断，结论如下：

分子或离子	价层电子对数	孤电子对数	分子或离子的空间构型
BeCl_2	2	0	直线形
BCl_3	3	0	正三角形
NH_4^+	4	0	正四面体
H_2O	4	2	V 字形
PCl_5	5	0	三角双锥
CO_2	2	0	直线形
SO_2	3	1	V 字形
SF_6	6	0	正八面体
NH_3	4	1	三角锥形

6.2 试题

一. 判断题

1. 一个 s 轨道和 3 个 p 轨道，形成一个 sp^3 杂化轨道。 ()
2. s 电子与 s 电子间配对形成的共价键一定是 σ 键，而 p 电子与 p 电子间配对形成的共价键一定是 π 键。 ()
3. 因为 Hg^{2+} 属于 9~17 电子构型，所以易形成离子型化合物。 ()
4. 凡以 sp^3 杂化轨道成键的分子，其分子构型必为正四面体。 ()
5. 非极性分子永远不会产生偶极。 ()
6. 非金属元素间的化合物为分子晶体。 ()

7. 非极性分子中的化学键，一定是非极性的共价键。()
8. 在 NaCl 晶体中 Na^+ 与 Cl^- 之间仅仅存在静电吸引力。()
9. 范德华力的强度较小，不属于化学键。()
10. 中心离子的配位数为 4 的配离子，其结构都是四面体型。()
11. 共价化合物都是分子晶体，所以它们的熔沸点都很低。()
12. 分子间范德华力与分子大小很有关系，结构相似的情况下，分子越大，范德华力也越大。()
13. 原子之间的作用力按下列顺序增加：取向力 < 氢键 < 共价键。()
14. 金属元素和非金属元素之间形成的键不一定是离子键。()
15. 在 SiC 晶体中不存在独立的 SiC 分子。()
16. H—O 键能比 H—S 键能大，所以 H_2O 的熔沸点比 H_2S 高。()
17. NaF 晶体中不存在独立的 NaF 分子。()
18. 乙醇和甲醚分子量相同，所以沸点相同。()

二. 选择题，每小题只有一个正确答案

1. 下列各对原子成键时，键的离子性最大的是哪一组？()。
(A) Mg、F (B) Na、Cl (C) Cs、F (D) Ca、O
2. 下列各晶体熔化时只需要克服色散力的是()。
(A) SiF_4 (B) HF (C) SiC (D) CsF
3. 下列哪一种分子的极性最强()。
(A) NH_3 (B) PH_3 (C) AsH_3 (D) SbH_3
4. 下列由极性键组成的分子中属于非极性分子的是()。
(A) PCl_3 (B) BCl_3 (C) NCl_3 (D) SO_2
5. 下列化合物中不具有孤电子对的是()。
(A) H_2O (B) NH_3 (C) NH_4^+ (D) H_2S
6. 下列原子轨道沿 x 轴成键时成 σ 键的是()。
(A) $s-d_{xy}$ (B) p_x-p_x (C) p_y-p_y (D) p_z-p_z
7. ICl_4^- 的几何构型的是()。
(A) 四面体 (B) 平面四方 (C) 四方锥 (D) 正八面体
8. 下列化合物中键的极性最弱的是()。
(A) FeCl_3 (B) AlCl_3 (C) SiCl_4 (D) PCl_5
9. 下列分子中均有极性的是()。
(A) PF_3 和 PF_5 (B) SF_4 和 SF_6 (C) PF_3 和 SF_4 (D) PF_5 和 SF_6
10. 下列分子偶极矩为零的是()。
(A) CO_2 (B) CH_3Cl (C) NH_3 (D) HCl
11. 下列过程需要克服的作用力为共价键的是()。
(A) NaF 溶于水 (B) 雪融化 (C) 电解水 (D) I_2 升华
12. 下列各组物质中，克服的是同种性质力的是()。
(A) NaNO_3 和 Ag_2O 的分解 (B) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的蒸发
(C) Cu 和 Kr 的熔化 (D) CaCl_2 和 SiI_4 的熔化
13. 下列物质间，相互作用力最弱的是()。
(A) HF—HF (B) $\text{Na}^+ - \text{Br}^-$ (C) Ne—Ne (D) $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$
14. 下列分子中相邻两共价键间夹角最小的是()。
(A) BF_3 (B) CCl_4 (C) NH_3 (D) H_2O
15. 下列说法正确的是()。

- (A) 非极性分子中没有极性键
 (B) 键长不是固定不变的
 (C) 四个原子组成的分子一定是正四面体
 (D) 三个原子组成的分子一定是直线型
16. 下列分子中, 中心原子在成键时以 sp^3 不等性杂化的是()。
 (A) $BeCl_2$ (B) CH_4 (C) H_2O (D) $SiCl_4$
17. 下列各物质的分子间只存在色散力的是()。
 (A) CO_2 (B) NH_3 (C) HBr (D) $CHCl_3$
18. 下列分子中有 π 键的是()。
 (A) NH_3 (B) $CHCl_3$ (C) $CuCl_2$ (D) CS_2
19. 原子轨道沿两核连线以“肩并肩”方式进行重叠的是()。
 (A) σ 键 (B) π 键 (C) 氢键 (D) 离子键
20. H_2S 分子以不等性 sp^3 杂化轨道成键, 所以它的键角是()。
 (A) 109.5° (B) 小于 109.5° (C) 大于 109.5°
21. 通过测定 AB_2 型分子的偶极矩, 总能判断()。
 (A) 分子的几何形状 (B) 元素的电负性差
 (C) $A-B$ 键的极性 (D) 三种都可以
22. 下列分子中键有极性、分子也有极性的是()。
 (A) NH_3 (B) SiF_4 (C) BF_3 (D) CO_2
23. 下列物质的沸点低于 $SiCl_4$ 的是()。
 (A) $SiBr_4$ (B) CCl_4 (C) $GeCl_4$
24. 下列各种离子在晶体中具有外层 $18+2$ 电子结构的是()。
 (A) Pb^{2+} (B) Na^+ (C) Cr^{3+} (D) Zn^{2+}
25. 下列离子中, 属于 $9\sim 17$ 电子构型的是()。
 (A) Li^+ (B) F^- (C) Fe^{3+} (D) Pb^{2+}
26. 原子结合成分子的最强烈的吸引力是()。
 (A) 磁力 (B) 静电力 (C) 色散力 (D) 氢键
27. 如果正离子的电子层结构类型相同, 下述几种情况中极化力较大的是()。
 (A) 离子的电荷多、半径大 (B) 离子的电荷多、半径小
 (C) 离子的电荷少、半径大 (D) 离子的电荷少、半径小
28. 下列离子中, 极化力最大的是()。
 (A) Cu^+ (B) Rb^+ (C) Ba^{2+} (D) Sr^{2+}
29. $NaCl$ 晶体中钠和氯离子周围都是由六个相反离子按八面体形状排列的。解释这样的结构, 可以用()。
 (A) 杂化轨道 (B) 键的极性 (C) 离子大小 (D) 离子电荷
30. 下列晶体中, 属于原子晶体的是()。
 (A) I_2 (B) LiF (C) AlN (D) Cu
31. 下列物质中不可能有金属键的是()。
 (A) 气体 (B) 液体 (C) 晶体

三. 填空题

1. 金刚石中的碳原子采取_____杂化, 石墨中的碳原子采取_____杂化, 烯烃中的碳原子采取_____杂化, 羧基及羰基中的碳原子采取_____杂化。
2. $CuCl$ 和 KCl 中, Cu^+ 为_____电子构型, K^+ 为_____电子构型, _____中电子云有较大程度重叠, 离子键成份_____, 极化力大小为_____ < _____, 所以, 在水中的溶解

度 CuCl _____ KCl (<或>)。

- 物质 BF_3 、 AlF_3 、 SiCl_4 、 CHCl_3 中属于极性分子的是：_____。
- 共价键有二种类型，即_____和_____，它们的结合力是_____大于_____。
- σ 键是原子轨道_____方式重叠。 π 键是原子轨道_____方式重叠。
- CCl_4 分子中 $\text{C}-\text{Cl}$ 键是_____性共价键；但由于分子的_____，所以 CCl_4 分子是_____。
- I_2 易溶于 CCl_4 溶剂中，是由于二分子间的_____力。
- He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe 均为_____原子分子，其分子之间只存在_____力，沸点高低顺序为_____。
- 氢化物 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 、 SbH_3 的沸点高低顺序为_____， NH_3 分子间除存在_____三种力外，还有_____。
- HI 分子之间的作用力有_____，其中主要的作用力是_____。
- 使水沸腾需要削弱水分子间的_____，而使水分解需要削弱水分子中的_____。
- 在三种化学键中，_____键具有饱和性和方向性；_____键没有饱和性和方向性。
- MgO 晶体比 Mg 晶体的延展性_____，石墨晶体比金刚石晶体的导电性_____， SiO_2 晶体比 SiI_4 晶体的硬度_____， I_2 晶体_____溶于水， NaI 晶体_____溶于水。
- 推测下列分子的中心原子采用的杂化轨道类型、空间构型及分子的空间构型。

杂化类型	杂化轨道空间构型	分子空间构型
NF_3		
CHCl_3		
SiH_4		
H_2S		
O_3		
BBr_3		
PH_3		
HgCl_2		

- 四. 用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子中，中心原子各采用什么类型杂化方式？
 NCl_3 ， SF_4 ， H_3O^+ ， NH_4^+ ， PCl_6^-

五. 简答题

- 离子键是怎样形成的？它有何特征？
- 共价键的本质是什么？为什么说共价键具有方向性和饱和性？
- 简要说明 σ 键和 π 键的主要特征是什么？
- 范德华力包括哪几种作用力？氢键在什么条件下存在？
- (1) HNO_3 的沸点 (86°C) 比 H_2O 的沸点 (100°C) 低得多的原因？
 (2) 乙醇和二甲醚 (CH_3OCH_3) 分子量相同，但前者沸点 78.5°C ，后者为 -23°C ，为何？
- 比较下列各对物质的溶沸点高低，并说明原因。
 (1) NaF 和 MgO (2) SiO_2 和 SO_2
- 比较 NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 、 SiCl_4 熔点高低并说明原因。
- 下列各物质的分子之间，分别存在何种类型的作用力？
 (1) C_6H_6 — CCl_4 (2) CH_3OH — H_2O
 (3) He — H_2O (4) H_2S — H_2O
- 现有三种 AX_m 型分子，分子中分别含有的孤对电子对数为 0、1、2。判断这三种分子的空间构型。并举例说明之。
- 指出下列反应发生后，分子构型的变化： $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$
- 要使 BaF_2 、 F_2 、 Ba 、 Si 晶体熔融，需分别克服何种作用力？
- 把下列物质按离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体分类：
 (1) 是一种高熔点（熔点 1100°C ）的固体，50 g 该固体能完全溶于 100 g 水中；

- (2) 是一种高熔点固体，不溶于水，是热的良导体；
 (3) 在 25 °C 和 100 kPa 下是一种气体；
 (4) 是一种固体，可溶于苯但不溶于水。
13. 举例说明化学键的极性和分子的极性在何时是一致的？又在何时是不一致的？
 14. 石墨的结构是一种混合键型的晶体结构，利用石墨作电极或润滑剂各与它的晶体中哪一部分结构有关？金刚石为什么没有这种性能？

6.3 参考答案

一. 判断题

1. × 2. × 3. × 4. × 5. × 6. × 7. × 8. √ 9. √ 10. ×
 11. × 12. √ 13. √ 14. √ 15. √ 16. × 17. √ 18. ×

二. 选择题，每小题只有一个正确答案

1. C 2. A 3. A 4. B 5. C 6. B 7. B 8. D 9. C 10. A
 11. C 12. B 13. C 14. D 15. B 16. C 17. A 18. D 19. B 20. B
 21. A 22. A 23. B 24. A 25. C 26. B 27. B 28. A 29. C 30. C
 31. A

三. 填空题

1. sp^3 , sp^2 , sp^2 , sp^2 2. 18e, 8e, CuCl, 降低, K^+ , Cu^+ , <
 3. $CHCl_3$ 4. σ , π , σ , π 5. 头碰头, 肩并肩
 6. 极性, 对称性结构, 非极性分子 7. 色散力
 8. 单, 色散力, 依次增高
 9. $SbH_3 > NH_3 > AsH_3 > PH_3$, 色散力、诱导力、取向力, 氢键
 10. 色散力、诱导力、取向力, 色散力 11. 分子间力和氢键, 化学键 (共价键)
 12. 共价键, 离子键、金属键 13. 差, 好, 高, 不易, 易溶于水

四.

	NCl_3	SF_4	H_3O^+	NH_4^+	PCl_6^-
价层电子对数	4	5	4	4	6
孤电子对数	1	1	1	0	0
杂化轨道类型	sp^3	sp^3d	sp^3	sp^3	sp^3d^2

价层电子对数与配位体数相等时，为等性杂化；不相等时，为不等性杂化。

五. 简答题

提示：

5. (1) HNO_3 中存在分子内氢键， H_2O 中存在分子间氢键。
 (2) 乙醇为极性分子，分子间有色散力、诱导力、取向力和氢键；二甲醚为非极性分子，分子间只有色散力，所以乙醇分子间的作用力比二甲醚大，沸点高。
6. (1) $NaF < MgO$ ，均为离子晶体，后者晶格能高。
 (2) $SiO_2 > SO_2$ ， SiO_2 是原子晶体， SO_2 是分子晶体。
7. $NaCl > MgCl_2 > AlCl_3 > SiCl_4$ ，原因：氯化物中阳离子 $Na^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 电荷依次增大，极化力逐渐增强，分子中阴、阳离子之间电子云重叠程度增大，使化学键从典型的离子键向共价键过渡， $NaCl$ 是典型的离子型化合物， $SiCl_4$ 为典型的共价型化合物， $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 则为过渡性化合物，而且共价成份 $AlCl_3$ 多于 $MgCl_2$ 。
8. (1) 色散力
 (2) 色散力、诱导力、取向力、氢键

- (3) 色散力、诱导力
 (4) 色散力、诱导力、取向力
9. AX_m 孤对电子对数为 0: sp 杂化, 直线形, 如 $HgCl_2$;
 sp^2 杂化, 三角形, 如 BF_3 ;
 sp^3 杂化, 四面体形, 如 CH_4 ;
 AX_m 孤对电子对数为 1: sp^3 不等性杂化, 三角锥形, 如 NH_3 ;
 AX_m 孤对电子对数为 2: sp^3 不等性杂化, 角形, 如 H_2O 。
10. sp^2 杂化, 平面三角形 $\rightarrow sp^3$ 杂化, 四面体形
11. BaF_2 克服离子键; F_2 克服分子间力; Ba 克服金属键; Si 克服共价键。
12. (1) 离子晶体; (2) 金属晶体; (3) 分子晶体; (4) 分子晶体

第 7 章 配位化合物

7.1 典型试题及解析

例 7-1. 下列物质中, 不可能作为配合物中配体的为()。

- (A) C_2H_6 (B) CO (C) NO_2^- (D) CH_3COO^-

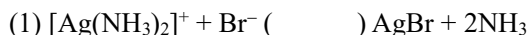
解: 配位体中, 配位原子外层必须含有孤电子对, 故答案 A 正确。

例 7-2. Ni^{2+} 形成的八面体形配合物()。

- (A) 只可能是外轨型 (B) 只可能是内轨型
 (C) 可能是内轨型, 也可能是外轨型 (D) 是抗磁性物质

解: 八面体形配合物, 中心原子杂化轨道只可能是 d^2sp^3 或 sp^3d^2 。 Ni^{2+} 的电子构型为 $3d^8$, 不可能提供 2 条空的 $3d$ 轨道, 形成的八面体形配合物只可能是外轨型, 故答案 B、C 不正确; 形成配合物后, 中心原子上有 2 个自旋相同的未成对电子, 是顺磁性物质, 故答案 D 不正确。答案 A 正确。

例 7-3. 判断下列反应的方向(用箭头表示, 未注明者为标准条件), 并通过计算说明理由。



已知: $K_{sp}^{\theta}(AgBr) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{稳}^{\theta}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1.2 \times 10^7$

解: (1) $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$, $K_1^{\theta} = \frac{1}{K_{稳}^{\theta}}$, ①

$Br^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgBr$, $K_2^{\theta} = \frac{1}{K_{sp}^{\theta}}$, ②

反应式①+②=③

$$\therefore K^{\theta} = K_1^{\theta} \cdot K_2^{\theta} = \frac{1}{K_{稳}^{\theta} \cdot K_{sp}^{\theta}} = \frac{1}{1.2 \times 10^7 \times 7.7 \times 10^{-13}} = 1.1 \times 10^5 > 1$$

所以反应向右进行。

例 7-4. (1) 若 $10^{-4} \text{ mol } AgCl$ 溶于 $1 \text{ cm}^3 NH_3 \cdot H_2O$, 问此 $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度的最低值是多少?

(2) $10^{-4} \text{ mol } AgI$ 溶于 $10 \text{ cm}^3 Na_2S_2O_3$ 溶液。求 $Na_2S_2O_3$ 浓度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的最低值。

(3) 计算 $AgCl$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} NH_3 \cdot H_2O$ 中的溶解量。

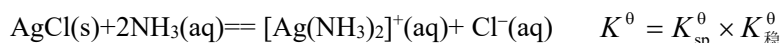
(4) 计算 AgI 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} Na_2S_2O_3$ 中的溶解量。

解: (1) 设 $10^{-4} \text{ mol } AgCl$ 溶于 $1 \text{ cm}^3 NH_3 \cdot H_2O$ 所需 $NH_3 \cdot H_2O$ 的起始浓度值是 x 。

10^{-4} mol AgCl 溶解在 $1 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中后, 各物质的平衡浓度为:

$$c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\} = c(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

反应式:



平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$x - 0.2$	0.1	0.1
---	-----------	-------	-------

$$\frac{0.1^2}{(x - 0.2)^2} = K_{\text{sp}}^\theta \times K_{\text{稳}}^\theta = 1.77 \times 10^{-10} \times 1.12 \times 10^7 = 1.98 \times 10^{-3}$$

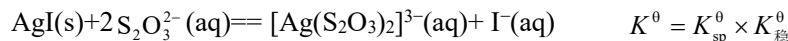
$$x = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 设 10^{-4} mol AgI 溶于 $10 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液所需 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的起始浓度值是 x 。

10^{-4} mol AgI 溶解在 $10 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中后, 各物质的平衡浓度为:

$$c\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}\} = c(\text{I}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

反应式:

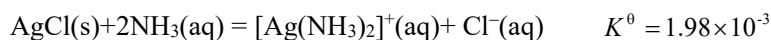


平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$x - 0.02$	0.01	0.01
---	------------	--------	--------

$$\frac{0.01^2}{(x - 0.02)^2} = K_{\text{sp}}^\theta \times K_{\text{稳}}^\theta = 8.52 \times 10^{-17} \times 2.88 \times 10^{13} = 2.45 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(3) 设 AgCl(s) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的溶解量即为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 或 Cl^- 的平衡浓度 x 。

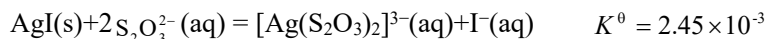


平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.1 - 2x$	x	x
---	------------	-----	-----

$$\frac{x^2}{(0.1 - 2x)^2} = 1.98 \times 10^{-3}$$

$$x = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(4) 设 AgI(s) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的溶解量即为 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 或 I^- 的平衡浓度 x 。

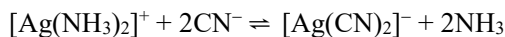


平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$2.0 - 2x$	x	x
---	------------	-----	-----

$$\frac{x^2}{(2.0 - 2x)^2} = 2.45 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.090 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

例 7-5. 向含有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中加入 KCN , 此时可能发生下列反应



试通过计算判断 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 是否可能转化为 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 。

解: 根据平衡常数表达式可写出:

$$K^\theta = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\} \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}\} \cdot c^2(\text{CN}^{-})}$$

分子分母同乘 $c(\text{Ag}^+)$ 后可得:

$$K^\theta = \frac{c\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^- \cdot c^2(\text{NH}_3) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\}^+ \cdot c^2(\text{CN}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)} = \frac{K_f^\theta\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^-}{K_f^\theta\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\}^+}$$

已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的 K_f^θ 分别为 1.12×10^7 和 1.26×10^{21}

$$\text{则 } K^\theta = \frac{1.26 \times 10^{21}}{1.12 \times 10^7} = 1.13 \times 10^{14}$$

K^θ 值之大说明转化反应能进行完全, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 可以完全转化为 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 。

例 7-6. 配离子 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 含有 2 个未成对电子, 但 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 是反磁性的, 指出两种配离子的空间构型, 并估算它们的磁矩。

解: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 为正四面体形, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为平面正方形。

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 中, 中心离子 Ni^{2+} 的未成对电子数为 2,

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2 \times (2+2)} = 2.83 \text{ B.M.}$$

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 是反磁性的, 所以磁矩 $\mu = 0$ 。

例 7-7. 将 KSCN 加入 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液中出现红色, 但加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液并不出现红色, 这是为什么?

答: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液中存在着大量游离的 Fe^{3+} , 它与 SCN^- 结合生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ 配离子, 呈现红色。

在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中, 由于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的稳定常数非常大, 离解出来的游离的 Fe^{3+} 浓度很小, 不能转化生成 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ 配离子, 不呈现红色。

7.2 试题

一. 填空题

1. 写出下列配合物的名称:

- (1) $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ _____; (2) $[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)(\text{en})]\text{Cl}$ _____;
 (3) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ _____; (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{SO}_4$ _____;
 (5) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ _____; (6) $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ _____。

2. 写出下列配合物的化学式:

- (1) 六氟合铝(III)酸 _____; (2) 二氯化三乙二胺合镍(II) _____;
 (3) 氯化二氯·四水合铬(III) _____; (4) 六氰合铁(II)酸铵 _____。

3. 配合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]\text{CO}_3$ 的名称是 _____, 中心离子的电荷数是 _____, 中心离子的配位数是 _____, 配位体是 _____, 配位原子是 _____。

4. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子中心离子的杂化轨道类型为 _____, 其空间构型为 _____, 是 _____ 轨型配合物, 具有 _____ 磁性。

5. 已知配合物 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 磁矩的测定值 $\mu = 1.78 \text{ B.M.}$, 根据价键理论, 该配合物中心离子采用 _____ 杂化轨道成键, 其空间构型为 _____, 其配合物的命名为 _____。

6. dsp^2 杂化是 _____ 轨型配合物, sp^3d^2 杂化是 _____ 轨型配合物。

7. $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 水溶液中存在的配位平衡为 _____, 加入 KCN , 由于生成 _____, 平衡向 _____ 移动。

8. _____型配合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中, 中心离子采用_____杂化轨道成键, 配离子空间构型为_____。因为分子中含有_____个单电子, 故属于_____磁性性质。

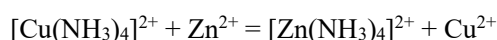
二. 判断题

1. 在 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 配合物中, Cu^{2+} 的配位数是 2。 ()
2. 配位键是稳定的化学键, 配位键越稳定, 配位物的稳定常数越大。 ()
3. 在羰基配合物中, 配体 CO 的配位原子一定是碳。 ()
4. 配合物中, 配位数就是与中心离子结合的配位体的个数。 ()
5. 对于任意两种配离子, $K_{\text{稳}}^{\ominus}$ 值较大的配离子在水溶液中更稳定。 ()

三. 选择题

1. 在溶液中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 比 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 稳定, 这意味着 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的()。
(A) 酸性较强 (B) 不稳定常数较大
(C) 稳定常数较大 (D) 解离平衡常数较大
2. 配合物中心离子的配位数等于()。
(A) 配位体数 (B) 配位体中的原子数
(C) 配位原子数 (D) 配位原子中的孤对电子数
3. 下列配合物中属于内轨型的是()。
(A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (B) $[\text{FeF}_6]^{3-}$
4. 下列配离子中属于内轨型配合物的是()。 $(\mu_m = \sqrt{n(n+2)})$
(A) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (B) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
(C) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ($\mu_m=5.9 \text{ B.M.}$) (D) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\mu_m=2.0 \text{ B.M.}$)
5. 下列粒子中可作为多齿配体的是()。
(A) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (B) SCN^- (C) NH_3 (D) en
6. 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 水溶液中通入氨气, 则()。
(A) $K_{\text{稳}}^{\ominus}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$ 增大 (B) $K_{\text{稳}}^{\ominus}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$ 减小
(C) $c(\text{Cu}^{2+})$ 增大 (D) $c(\text{Cu}^{2+})$ 减小
7. 下列配离子中, 磁矩近似为 4.9 的是()。
(A) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B) $[\text{CoF}_6]^{3-}$
(C) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (D) $[\text{FeF}_6]^{3-}$
8. 已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $K_{\text{稳}}^{\ominus}=1.12 \times 10^7$, 则在含有 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_3 的混合溶液中, Ag^+ 的浓度为() $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
(A) 8.9×10^{-8} (B) 2.2×10^{-8} (C) 4.5×10^{-7} (D) 1.8×10^{-7}
9. 为了去除因铅中毒进入人体中的 Pb^{2+} , 下列中的最佳选择是()。(H₄Y=EDTA)
(A) H_2S (B) H_4Y (C) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (D) Na_2CaY
10. 下列固体物质在同浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中溶解度(以 $1 \text{ dm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中能溶解该物质的物质的量计)最大的是()。
(A) Ag_2S (B) AgBr (C) AgCl (D) AgI

四. 判断下列反应进行的方向, 并简单说明。(未注明者为标准条件)



已知: $K_{\text{稳}}^{\ominus}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2.09 \times 10^{13}$, $K_{\text{稳}}^{\ominus}([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2.87 \times 10^9$ 。

五. 计算题

1. 计算 298K 下, AgBr(s) 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液中的溶解度。(以 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 为单位)

已知: $K_{\text{sp}}^0(\text{AgBr}) = 5.35 \times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}^0([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 2.88 \times 10^{13}$

2. 在 298 K 时, 计算: AgI(s) 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaCN}$ 溶液中的溶解度。
(以 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 为单位)

已知: $K_{\text{sp}}^0(\text{AgI}) = 8.52 \times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}^0([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1.26 \times 10^{21}$

3. $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 溶液中加入 $1.0 \text{ dm}^3 6.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 求平衡时溶液中 Cu^{2+} 的浓度($K_{\text{稳}}^0 = 2.09 \times 10^{13}$)。

六. 综合分析题

1. 用硝酸或盐酸均不能溶解 Pt、Au 等贵金属, 但用王水则可以, 为什么?

2. 解释 FeF_6^{3-} 的形成, 并用轨道变化图表示。

3. AgCl 溶于氨水形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 后, 若用 HNO_3 酸化溶液, 则又析出沉淀, 这种现象怎样解释?

7.3 参考答案

一. 填空题

1.(1) 六氟合硅(IV)酸(氟硅酸钠);

(2) 氯化二氯·一硝基·五氨·一乙二胺合铂(IV);

(3) 二氯化一氯·五氨合钴(III); (4) 硫酸一溴·一水·四氨合钴(III);

(5) 四羟基合锌(II)酸钾; (6) 一羟基·一草酸根·一水·一乙二胺合铬(III)。

2. (1) $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$; (2) $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$; (3) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; (4) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

3. 碳酸一氯·一硝基·四氨合铂(IV), +3, 6, NH_3 、 NO_2 、 Cl^- , N、Cl。

4. dsp^2 ; 平面正方形; 内; 反。 5. d^2sp^3 ; 正八面体; 六氰合铁(III)酸钾。

6. 内, 外。

7. $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 左。

8. 外轨, sp^3 , 正四面体, 0, 反。

二. 判断题

1. \times 2. \checkmark 3. \checkmark 4. \times 5. \times

三. 选择题

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

四. 反应向左进行

五. 计算题(略)

1. 溶解度 $s = 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

2. 溶解度 $s = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

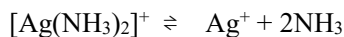
3. 3.9×10^{-17}

六. 综合分析题

1. 答: 由于高浓度 Cl^- 的存在, 金属离子能形成稳定的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 。 Pt^{4+} 、 Au^{3+} 的浓度大大降低, 从而促进 Pt、Au 被氧化。

2. 答: Fe^{3+} 离子的价电子层结构是 $3d^5 4s^0 4p^0$, 在与 F^- 离子配位时, Fe^{3+} 离子的 1 个 $4s$ 、3 个 $4p$ 和 2 个 $4d$ 空轨道杂化形成 6 个等价的 $sp^3 d^2$ 杂化轨道, 分别接受 6 个 F^- 离子提供的孤对电子, 形成 6 个配位键。因而形成外轨型配离子, 呈正八面体构型。轨道变化图略。

3. 答: AgCl 溶于氨水形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 在溶液中存在如下配位离解平衡:



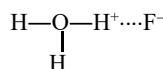
若用 HNO_3 酸化, 则其中的 NH_3 与 H^+ 反应 NH_4^+ , 失去配位能力, 平衡向右移动, Ag^+ 重新和 Cl^- 结合, 溶液中又析出沉淀。

第 8 章 重要的无机化合物

8.1 典型试题及解析

例 8-1. 为什么氢卤酸酸性强度的次序为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$?

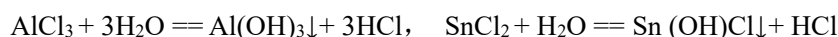
答: 氢卤酸的酸性强弱与下述电离反应有关:



HF 酸性最弱是因为 F^- 是一种特别的质子接受体, 与 H_3O^+ 通过氢键结合成强度很大的离子对: 即使在无限稀的溶液中, 它的电解度也只有 15%; 而 HX 中 I^- 半径最大, 最易受水分子的极化而电离, 因而 HI 是最强的酸。

例 8-2. 渗铝剂 AlCl_3 和还原剂 SnCl_2 的晶体均易潮解, 主要是因为均易与水反应。试分别用化学方程式表示之。要把 SnCl_2 的晶体配制成溶液, 如何配制才能得到澄清的溶液?

答: 反应的方程式为:



若要把 SnCl_2 晶体配制成溶液, 应先把 SnCl_2 的晶体加入到 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 中溶解, 然后再加水稀释。

例 8-3. 比较下列各组化合物的酸性, 并指出所依据的规律。

(1) HClO_4 、 H_2SO_4 、 H_2SO_3

(2) H_2CrO_4 、 H_3CrO_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$

(3) HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 、 HClO_4

答: (1) 酸性有强到弱排列顺序为 HClO_4 、 H_2SO_4 、 H_2SO_3 。因为 HClO_4 是极强酸, H_2SO_4 是强酸, H_2SO_3 是弱酸。依据为: 周期系各族元素最高价态的氧化物及其水合物, 从左到右(同周期)酸性增强, 碱性减弱; 自上而下(同族)酸性减弱, 碱性增强。同一元素形成不同价态的氧化物及其水合物时, 一般高价态的酸性比低价态的酸性要强。

(2) H_2CrO_4 的酸性大于 H_3CrO_3 , H_3CrO_3 与 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 酸性相同。依据为: 同一元素形成不同价态的氧化物及其水合物时, 一般高价态的酸性比低价态的要强。

(3) 酸性有强到弱排列顺序为 HClO_4 、 HClO_3 、 HClO_2 、 HClO 。它们是一元素不同氧化态的含氧酸, 氧化态升高酸性增强。

例 8-4. 解释下列事实:

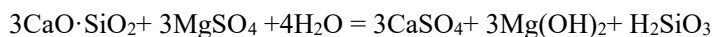
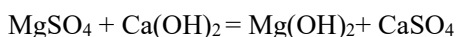
(1) CaCO_3 热分解温度不是指 CaCO_3 刚开始分解的温度。

(2) 水泥混凝土建筑物一般不受普通淡水的侵蚀, 但在海水中常会引起严重的腐蚀。

(3) NH_4HCO_3 俗称“气肥”，储存时要密闭。

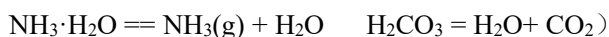
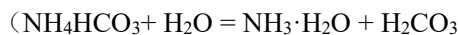
答：(1) CaCO_3 热分解温度是指产生的 CO_2 分压为 p^0 时的温度(约 1180K)，而 CaCO_3 开始分解的温度是指 CaCO_3 产生的 CO_2 分压达到空气中 CO_2 分压时的温度(约 780K)。两者含义不同。

(2) 水泥熟料中的主要矿物成分有硅酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)，硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)，铝酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)和铁铝酸四钙($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)。前两种矿物约占 70%以上。水泥的粘合作用是由于水和水泥中化合物(主要是硅酸三钙)反应而产生的。硅酸三钙与水反应后生成水化硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$)和氢氧化钙。氢氧化钙是以非晶态物质析出，并将水泥颗粒包围起来，结合成块状，从而水水泥凝结，增加水泥机械强度。在海水中由于含有一定的硫酸镁，可与水泥中的氢氧化钙、硅酸三钙发生如下反应：



生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 小，因此无胶凝能力的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会逐渐置换出硬化水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，使水泥的强度降低。同时生成的 CaSO_4 可进一步与水泥中的水化铝酸钙反应生成三硫型水化硫铝酸钙($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，使水泥混凝土体积增大，结构物胀裂。因此水泥混凝土建筑物易受海水的腐蚀。

(3) NH_4HCO_3 极易分解和潮解，生成 CO_2 、 NH_3 和水蒸气均为气体，故曰“气肥”，即 $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$



受热、受潮都会加速上述反应的发生，故应密闭储存且避免暴晒和受热。

例 8-5. 下列各组物质能否共存？若不能共存，请说明原因，并写出有关的化学方程式。

(1) Sn^{4+} ， Sn^{4+} 和 Sn

(2) $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

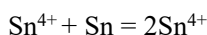
(3) NaHCO_3 和 NaOH

(4) NH_4Cl 和 $\text{Zn}(\text{s})$

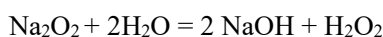
(5) NaAlO_2 和 HCl

(6) NaAlO_2 和 NaOH

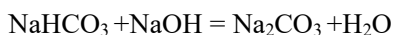
答：(1) 不能共存，因为 Sn^{4+} 是一氧化剂， Sn 是一还原剂，会发生如下反应：



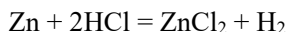
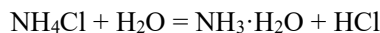
(2) 不能共存， Na_2O_2 会与 H_2O 产生反应：



(3) 不能共存， NaHCO_3 与 NaOH 产生反应：

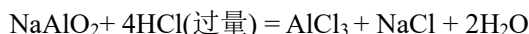
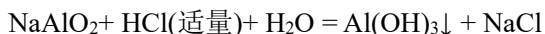


(4) 不能共存， NH_4Cl 与 H_2O 作用产生 H^+ ， Zn 与 H^+ 作用生成 H_2 。



总反应： $2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

(5) 不能共存， NaAlO_2 与适量 HCl 反应生成白色 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是一两性物质，因此，若 NaAlO_2 与过量 HCl 反应，则白色 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀会溶解。



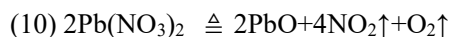
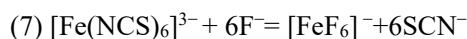
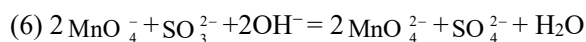
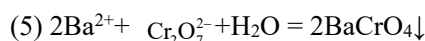
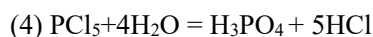
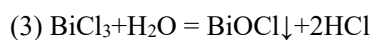
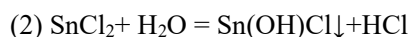
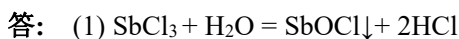
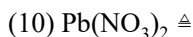
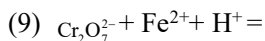
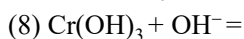
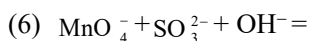
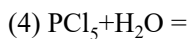
(6) 能共存。

例 8-6. 完成下列反应方程式：

(1) $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

(2) $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} =$

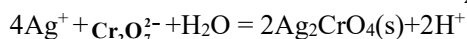
(3) $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$



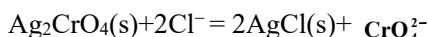
例 8-7. 在 Ag^+ 溶液中, 先加入少量的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 再加入适量的 Cl^- , 最后加入足够量的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,

预测每一步会有什么现象出现, 写出有关反应的离子方程式。

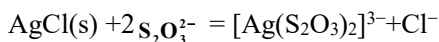
答: 在含有 Ag^+ 的溶液中, 先加入少量的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 有砖红色沉淀(Ag_2CrO_4)析出:



再加入适量的 Cl^- , 砖红色沉淀转化为白色沉淀(AgCl):



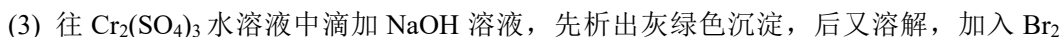
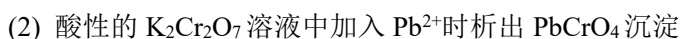
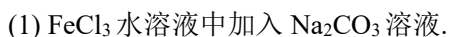
最后加入足够量的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 白色沉淀因生成配合物而溶解:



例 8-8. 为什么 NaCl 和 AgCl 的阳离子都是 +1 价离子, 但 NaCl 易溶于水, 而 AgCl 不易溶于水?

答: 由于 NaCl 为离子型晶体, 其质点间的作用力为离子键, Na^+ 离子的极化力和变形性都很小, 故易溶于水。 Ag^+ 离子由于具有 18 电子构型, 极化力和变形性都很大, 因而 $\text{Ag}-\text{Cl}$ 键共价成份较大, 所以 AgCl 不易溶于水。

例 8-9. 写出下列反应的方程式, 并写出实验现象。



水，溶液由绿色变色黄色。用 H_2O_2 代替溴水，亦得同样结果。

(4) 在含有淀粉的 KI 酸性溶液中滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，然后再加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液并加热。

(5) FeSO_4 的水溶液中加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，在空气中放置一段时间后加入 HCl 溶液，最后再加黄血盐。

(6) 向 FeCl_3 水溶液中滴加 KSCN 溶液，然后加入 NaF 水溶液，再加入过量的 NaOH 溶液。

答: (1) $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow(\text{红棕色}) + 3\text{CO}_2\uparrow$

(2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{PbCrO}_4\downarrow(\text{黄色}) + 2\text{H}^+$

(3) $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow(\text{灰绿色})$

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- = [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- (\text{绿色})$

$2[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3\text{Br}_2 + 8\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{黄色}) + 6\text{Br}^- + 8\text{H}_2\text{O}$

$2[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{黄色}) + 8\text{H}_2\text{O}$

(4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+}(\text{绿色}) + \text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

(5) $\text{Fe}^{3+} + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow(\text{白色}) + 2\text{NH}_4^+$

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow(\text{红棕色})$

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

$\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{蓝色})$

(6) $\text{Fe}^{3+} + n\text{NCS}^- = [\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}(\text{血红色})$

$[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n} + 6\text{F}^- = 2\text{FeF}_6^{3-}(\text{无色}) + n\text{NCS}^-$

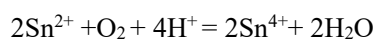
$\text{FeF}_6^{3-} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow(\text{红棕色}) + 6\text{F}^-$

例 8-10. 如何配制 SnCl_2 的水溶液？为什么要往 SnCl_2 溶液中加锡粒？溶液中加锡粒后放置过程中， Sn^{2+} 的浓度和酸度如何改变？

答: 因为 SnCl_2 在水溶液中易水解，并且水解产物不溶于 HCl ，所以要在浓盐酸中配制 SnCl_2 溶液以防水解发生。配制 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ SnCl_2 水溶液的具体方法是：称量 115g $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，溶解于 170 cm^3 浓盐酸中，再用水将该溶液稀释至 1L。



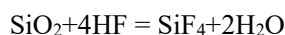
因为 Sn^{2+} 是强还原剂，在空气中可被 O_2 氧化成 Sn^{4+} ，所以要在配制好的 SnCl_2 溶液中加入若干锡粒，以保持溶液中以 Sn^{2+} 为主。



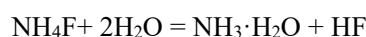
在放置过程中，由于以上反应， H^+ 度会减少，而 Sn^{2+} 浓度则基本维持不变。

例 8-11. 写出 HF 腐蚀玻璃的反应方程式。为什么不能用玻璃容器盛 NH_4F 溶液？

答: HF 和玻璃中的主要成分 SiO_2 可发生反应：



NH_4F 中 NH_4^+ 的水解能力比 F^- 的水解能力强，使溶液显酸性，所以 NH_4F 也能腐蚀玻璃。



例 8-12. 请回答下列各问题：

- (1) CuSO_4 是杀虫剂, 为什么要和石灰混用?
- (2) Hg_2Cl_2 是利尿剂, 为什么有时服用含 Hg_2Cl_2 的药剂后会中毒?
- (3) 为什么要用棕色瓶储存 AgNO_3 (固体或溶液)?

答: (1) CuSO_4 水解显酸性, 加适量石灰, 可中和其酸性。

(2) Hg_2Cl_2 在光照下分解为剧毒的 HgCl_2 和 Hg : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$

(3) AgNO_3 见光分解: $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$

例 8-13. 试用离子极化的观点, 解释下列现象:

(1) AgF 易溶于水, AgCl 、 AgBr 、 AgI 难溶于水, 溶解度由 AgF 到 AgI 依次减小。

(2) AgCl 、 AgBr 、 AgI 的颜色依次加深。

[分析] 极化作用增强, 离子键向共价键过渡, 溶解性下降, 颜色加深。

答: Ag^+ 极化作用很强, 而变形性 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, 它们之间的附加剂化作用增强, 从而使 AgF 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 中键的离子性逐渐减弱, 共价性增强, 所以, 溶解度减小, 颜色依次加深。

例 8-14. 试比较如下两组化合物中正离子的极化能力的大小:

(1) ZnCl_2 , FeCl_2 , CaCl_2 , KCl ;

(2) SiCl_4 , AlCl_3 , PCl_5 , MgCl_2 , NaCl 。

[分析] 电荷高、电子层复杂、半径小, 正离子极化能力强。

答: 中心离子极化能力:

(1) $\text{ZnCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$

(2) $\text{PCl}_5 > \text{SiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$

例 8-15. 简答题:

(1) 归纳无机含氧酸及其盐热稳定性的一般规律。

(2) 为什么 SiCl_4 , BCl_3 , NCl_3 易水解, 而 CCl_4 不水解?

答: (1) 酸不稳定者对应的盐也不稳定。

同一种酸其盐的稳定性规律是: 正盐 > 酸式盐 > 酸。

同一酸根其盐的稳定性规律是: 碱金属盐 > 碱土金属盐 > 过渡金属盐 > 铵盐。

同一成酸金属, 高价态的含氧酸盐比低价态的含氧酸盐稳定。

(2) Si 为第三周期元素, 形成 SiCl_4 后还有空的 $3d$ 轨道, d 轨道接受水分子中氧原子的孤电子对, 形成配位键而发生水解。

BCl_3 分子中, B 虽无空的价层 d 轨道, 但 B 有空的 p 轨道, 可以接受孤电子对因而水解。

NCl_3 分子中, 虽无空的价层 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。

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。

例 8-16. 研究下列化学振荡: H_2O_2 与 KIO_3 在稀 H_2SO_4 溶液中的催化反应, 在一定条件下, 释放出 O_2 的速率以及 I_2 的浓度会随时间呈周期性的变化。其中主要离子方程式为:

(1) $\text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2$

(2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

当体系中有过量 H_2O_2 参与并含有淀粉指示剂时, 这种振荡能显示出蓝色和无色的周期性变化。请配平酸性溶液中进行的化学振荡(离子)反应和, 并说明其中 H_2O_2 所起的作用。

解: (1) $2\text{IO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

(2) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = 2\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$

H_2O_2 在反应(1)中作为还原剂, 将 IO_3^- 还原为 I_2 , 当溶液中有沉淀存在时使溶液显蓝色;

而在反应(2)中 H_2O_2 起氧化剂的作用, 将 I_2 又氧化成 IO_3^- , 使溶液深蓝色消失。

8.2 试题

一. 填空题

1. KMnO_4 的还原产物, 在强酸性溶液中一般是_____, 在中性溶液中一般是_____, 在碱性溶液中一般是_____。
2. 分别写出下列离子的颜色:
[$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{2+}$ _____ 色, [$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{3+}$ _____ 色, [FeCl_4] $^-$ _____ 色, [$\text{Fe}(\text{NCS})_n$] $^{3-n}$ 色, [$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{2+}$ _____ 色, [$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{2+}$ _____ 色。
3. CrCl_3 溶液与氨水反应生成 _____ 色的 _____ 沉淀, 该产物与 NaOH 溶液反应生成 _____ 色的 _____。
4. 实验室中使用的变色硅胶中含有少量的 _____, 烘干后的硅胶呈 _____ 色, 这实际上呈现的是 _____ 的颜色。吸水后的硅胶呈现 _____ 色, 这是 _____ 的颜色。若于烘箱中将吸水硅胶变为无水硅胶, 烘干温度为 _____ $^\circ\text{C}$ 左右。
5. 稳定性大小比较: ZnCO_3 _____ FeCO_3 _____ CaCO_3 。
6. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中加入 KSCN 溶液, 生成 _____ 色的 [$\text{Fe}(\text{NCS})_6$] $^{3-}$, 再加入 NH_4F 溶液, 则因生成 [FeF_6] $^{3-}$, 而使溶液颜色变 _____。
7. 变色硅胶的变色原理是 _____。
8. 向 CuSO_4 溶液中加入适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 生成沉淀的组成为 _____, 颜色为 _____; 加入过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成 _____。
9. 实验室常用 _____ 与 H_2SO_4 反应制备 H_2O_2 , 有关的化学反应方程式是 _____。
10. 注明下列氧化物的氧化性: K_2O _____、 BeO _____、 CO _____、 MnO _____、 Fe_2O_3 _____、 Al_2O_3 _____。

二. 判断题

1. 铅白通常作为油画中的白色颜料, 长期在空气中可被还原为 PbS , 使油画变黑受污。可用 H_2O_2 进行漂白, 使油画复原。 ()
2. SiO_2 和 CO_2 一样是酸性氧化物, 都不会和任何无机酸反应。 ()
3. NaHCO_3 的热稳定性小于 Na_2CO_3 的热稳定性。其主要原因是 H^+ 的反极化作用。 ()
4. Hg 洒落在地面上, 处理时应加入碳粉或 S 粉。 ()
5. AlCl_3 能与碳酸钠溶液作用, 生成的沉淀又能溶于氢氧化钠溶液。 ()
6. 铝不溶于水却能溶于 NH_4Cl 和 Na_2CO_3 的水溶液。 ()
7. 亚硝酸钠的主要工业用途是作食品防腐剂。 ()
8. 王水能溶解金而硝酸不能, 是因为王水对金有配合性, 又有氧化性。 ()
9. 离子极化作用越强, 所形成的化合物的离子键的极性就越强。 ()
10. 酸性比较: $\text{HF} < \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 < \text{HNO}_2$ 。 ()

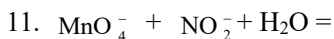
三. 选择题

1. 下列含氧酸酸性由大到小排列的顺序是()。
(A) HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 (B) HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO
(C) HClO , HClO_3 , HClO_2 , HClO_4 (D) HClO_4 , HClO_2 , HClO , HClO_3
2. 下列氢氧化物只与酸作用而不与碱反应的是()。
(A) 氢氧化锌 (B) 氢氧化铝 (C) 氢氧化铬 (D) 氢氧化镁
3. 将 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 加到 $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ 溶液中主要得到()。

- (A) MgCO_3 (B) Mg(OH)_2
 (C) $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (D) Mg(OH)_2 和 MgCO_3 的混合物
4. 使已变暗的古油画恢复原来的白色, 使用的方法为()
 (A) 用稀 H_2O_2 水溶液擦洗 (B) 用清水小心擦洗
 (C) 用钛白粉细心涂描 (D) 用 SO_2 漂白
5. 下列叙述中正确的是()。
 (A) H_2O_2 的分子构型为直线形。
 (B) H_2O_2 是弱酸, 分子间有氢键。
 (C) H_2O_2 的既有氧化性又有还原性, 主要用作氧化剂。
 (D) 用 H_2 和 O_2 直接化合而制得 H_2O_2 。
6. 下列物质中酸性最强的是()。
 (A) H_2S (B) H_2SO_3 (C) H_2SO_4 (D) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
7. 下列试剂不能与 FeCl_3 溶液反应的是()。
 (A) Fe (B) Cu (C) KI (D) SnCl_2
8. 要洗净长期盛放过高锰酸钾试液的试剂瓶, 应选用()。
 (A) 稀盐酸 (B) 浓盐酸 (C) 浓硫酸 (D) 硝酸
9. 下列硝酸盐热分解产物不是金属氧化物的是()。
 (A) $\text{Fe(NO}_3)_3$ (B) $\text{Ni(NO}_3)_2$ (C) $\text{Cu(NO}_3)_2$ (D) AgNO_3
10. BiCl_3 水解产物为()。
 (A) Bi_2O_3 (B) Bi(OH)_3 (C) BiOCl (D) Bi(OH)Cl_2
11. 向 FeCl_3 溶液中加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 生成的产物之一是()。
 (A) $[\text{Fe(NH}_3)_6]^{3+}$ (B) Fe(OH)Cl_2 (C) $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$ (D) Fe(OH)_3
12. FeCl_3 水溶液中加入 KSCN 溶液变为血红色, 欲使血红色褪去, 可加入试剂()。
 ① Fe 粉 ② SnCl_2 ③ CoCl_2 ④ NH_4F
 (A) ①②③ (B) ①②④ (C) ②③④ (D) ①③④
13. 用来检验 Fe^{2+} 离子的试剂是()。
 (A) KSCN (B) $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ (C) $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ (D) $\text{KFe[Fe(CN)}_6]$
14. 欲分离 Cr^{3+} 与 Zn^{2+} , 应加入的试剂是()。
 (A) NaOH (B) Na_2S (C) Na_2CO_3 (D) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
15. 下列氯化物中, 哪一种难水解? ()。
 (A) SiCl_4 (B) SnCl_4 (C) CCl_4 (D) GeCl_4

四. 完成并配平下列反应方程式:

- $\text{Cu(NO}_3)_2(\text{s}) \triangleq$
- $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ =$
- $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{稀}) =$
- $\text{SiO}_2 + \text{HF} =$
- $\text{SiF}_4 + \text{HF} =$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ =$
- $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} =$
- $\text{KMnO}_4(\text{s}) \triangleq$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} =$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ =$



五. 比较下列各组化合物酸性的递变规律, 并解释之。



六. 综合分析题

1. 写出 HF 腐蚀玻璃的反应方程式。为什么不能用玻璃容器盛 NH_4F 溶液?

2. 在焊接金属时, 为什么可用 ZnCl_2 溶液清除金属表面上的氧化物(如 FeO)?

3. 在高温下, 为什么氨气可以防止铁及其合金表面氧化?

4. 在有些化工生产中, 不采用生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 方法来除铁的理由是什么?

5. 一紫色晶体溶于水得到绿色溶液 A, A 与过量氨水反应生成灰绿色沉淀 B。B 可溶于 NaOH 溶液, 得到亮绿色溶液 C, 在 C 中加入 H_2O_2 并微热, 得到黄色溶液 D。在 D 中加入氯化钡溶液生成黄色沉淀 E, E 可溶于盐酸得到橙红色溶液 F。试确定各字母所代表的物质, 写出有关的反应方程式。

6. 已知有五瓶透明溶液: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2CO_3 、 KCl 、 Na_2SO_4 和 FeCl_3 。除以上五种溶液外, 不用任何其他试剂和试纸, 请将它们一一区别出来, 并写出有关反应式。

8.3 参考答案

一. 填空题

1. Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^{2-} 。 2. 淡绿, 淡紫, 黄, 血红, 粉红, 粉红。

3. 灰绿, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 。 4. 氯化钴, 蓝, CoCl_2 , 粉红, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 120。

5. <, <。

6. 血红, 无色。

7. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (粉红色) $\xrightarrow{\Delta}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (紫红色) $\xrightarrow{\Delta}$ CoCl_2 (蓝色)

8. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, 浅蓝色, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

9. BaO_2 , $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

10. 碱性, 两性, 中性, 碱性, 两性偏碱性, 两性。

二. 判断题

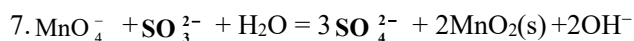
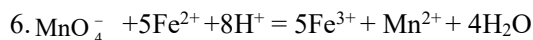
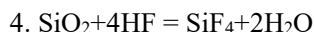
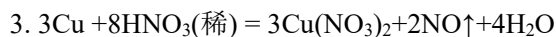
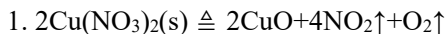
1. × 2. × 3. √ 4. × 5. √ 6. √ 7. √ 8. √ 9. × 10. ×

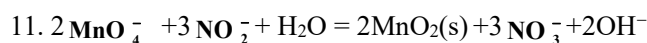
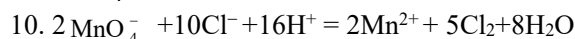
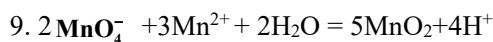
三. 选择题

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

11. D 12. B 13. B 14. D 15. C

四. 完成并配平下列反应方程式:





五. 答: 1. $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

它们是同周期元素的最高氧化态的含氧酸, 随族序数的增加, 酸性逐渐增强。

2. $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

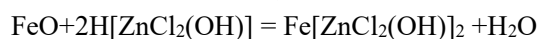
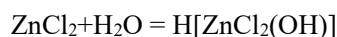
同一主族同一氧化态的含氧酸, 非金属性愈强者酸性愈强。

六. 综合分析题

1. 答: HF 和玻璃的主要成分是 SiO_2 , 反应方程式为 $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

NH_4F 溶液中 NH_4^+ 的水解能力比 F^- 的水解能力强, 溶液显酸性, 所以 NH_4F 也腐蚀玻璃。

2. 答: ZnCl_2 水解产生的酸除去钢铁表面的氧化物, 有关反应式为:



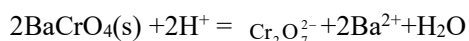
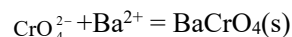
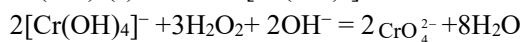
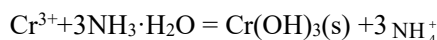
3. 答: NH_3 经铁等催化剂作用, 分解产生 H_2 , 使环境呈现在还原气氛中。

4. 答: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 易形成胶态, 分离或过滤困难。

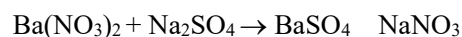
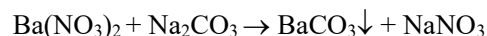
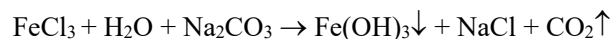
5. 答: A: Cr^{3+} B: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ C: $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$

D: CrO_4^{2-} E: BaCrO_4 F: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

有关反应方程式为:



6. 答: 五种透明溶液中颜色黄色的是 FeCl_3 溶液。取少量其余四种溶液, 各加入少量溶液, 有红棕色絮状沉淀者为 Na_2CO_3 溶液。另取少量其余三种溶液, 加入少量 Na_2CO_3 溶液, 有白色沉淀者为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。再取少量其余两种溶液, 加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 有白色沉淀者为 Na_2SO_4 溶液, 另一种无任何反应现象产生的即为 KCl 溶液。有关反应式为:



第 9 章 化学与环境

9.1 典型试题及解析

例 9-1. 大气污染物的主要来源是什么? 主要污染物有哪些? 怎样治理?

解： 大气污染物的主要来源是自燃烧煤、石油、煤气、天然气等。但燃烧时排放的烟尘、硫氧化物、氮氧化物，以及汽车、工厂、采矿的排气、漏气、跑气和粉尘等，也会给大气造成严重的污染。还有光化学烟雾、酸雨、温室效应、臭氧层的破坏都会造成大气的严重污染。

主要污染物有：粉尘、硫氧化物、氮氧化物、一氧化碳、碳氢化合物、光化学烟雾、酸雨、温室效应、臭氧层的破坏等。

粉尘采用各种消烟除尘设备降低排放量，还可进行回收利用等。对硫氧化物可通过氨吸收法、碱吸收法、石灰乳吸收法等方法进行治理。氮氧化物主要通过还原法、过滤吸收或中和等方法进行治理。酸雨主要是 SO_2 、 NO 引起的，主要通过治理 SO_2 、 NO 在空气的排放量来加以控制。温室效应通过控制 CO_2 、 CH_4 等温室气体的排放量加以控制，如植树造林、绿化、控制温室气体的排放量等措施来治理。臭氧层的破坏，主要通过全世界各国停止使用氟里昂、哈龙等有害物质，控制有害气体的排放量加以治理。

例 9-2. 引起水污染物的主要原因是什么？水污染主要有哪些污染物？

解： 引起水污染的主要原因是人类生活和生产活动中给水源带进许多污染物，主要有重金属、氰化物、酸和碱等无机污染物；碳氢化合物、脂肪、蛋白质等耗氧有机物和杀虫剂、多苯环化合物等难降解有机物；过多的氮、磷等植物营养素会引起水体的富营养化等。

例 9-3. 锌是生物体中最重要的微量元素之一， ZnCO_3 和 ZnO 也可作为药膏用于促进伤口的愈合。为什么在炼锌厂附近存在较严重的污染？为什么在治理含汞废水时先加入一定的硫化钠，然后还要加入 FeSO_4 ？

解： 由于锌和镉为伴生矿，所以在冶炼过程中， Zn 、 Cd 的粉尘扩散于厂区四周，除了粉尘污染外，更为严重的是 Cd 化合物是有剧毒的。由于 Cd^{2+} 半径为 97 pm，与 Ca^{2+} 半径 99 pm 几乎相等，所以 Cd 化合物进入人体后， Cd^{2+} 可取代人体骨骼中的 Ca^{2+} ，引起骨质疏松、软化等症，即所谓的“骨痛症”。这就是炼锌厂附近存在严重污染的原因。

治理含汞废水时先加入一定的硫化钠，使 Hg^{2+} 和 S^{2-} 形成难溶的 HgS 沉淀。但在含汞的废水中， Hg^{2+} 的含量一般不会太大，为了使 Hg^{2+} 沉淀完全，通常会加过量的 Na_2S ，但过多的 Na_2S 反而可使 HgS 溶解生成 $[\text{HgS}_2]^{2-}$ 配离子，而不能将 Hg^{2+} 转化为 HgS 而被有效地除去。在系统中加入一定量的 FeSO_4 ，可以使过量的 Na_2S 和 FeSO_4 反应生成 FeS 沉淀，并和 HgS 形成共沉淀而沉降下来，以达到除去 Hg^{2+} 的目的。

例 9-4. 农业环境是怎样被污染的？

解： 农业环境的污染主要有两个方面所引起。一是工业生产中的废水、废气、废渣，如不加治理就直接排出，就会污染江河、湖泊和水源地、大气和农田。二是农业生产中不合理地施用农药、化肥，使农业环境和农、畜产品受到污染。农业环境遭到严重污染后，有的污染物和氟化氢、二氧化硫、氯气等毒气或三氯乙醛等废水，可以直接影响农作物、家畜的生长繁殖，造成农作物减产，家畜死亡。有的污染物如汞、镉、铅及有机氯农药等，在低浓度的时候虽然不直接影响动植物生长，但这些毒物较难分解，可被动植物吸收、积累，污染农畜产品，并通过食物链进入人体蓄积起来，引起慢性中毒，损害人体健康。因此，积极治理工业“三废”，保护农业环境是很重要的任务。

例 9-5. 什么是土壤污染？

解： 当进入土壤的某些化学物质的含量超过土壤自净作用能力时，使土壤的健全机能受到损害，进而或对农作物的生长起阻碍作用，或其生产的农产品对人体健康有危害，此种现象即为土壤污染。土壤污染的主要来源有：工业“三废”、农药、化肥及其它有机肥料等。土壤中的污染物有：酚、氰、氟、镉、汞、铜、铅、锌、铬等。土壤受污染有两种途径：水质污染和大气污染。按污染的来源可分为：污灌污染、施肥污染、农药污染和工业废气污染等。

例 9-6. 在柏油路上晒作物有什么害处？

解： 在柏油马路附近居住的人家，甚至有些单位，往往把稻谷、麦子、豆子等粮油作物，摊散在柏油马路上曝晒。其实，这是非常有害的。不仅影响交通，而且容易受到污染。沥青中含有一种叫做苯并(a)芘的强致癌物质，含量高达 2.5~3.5%。汽车排出的尾气中，也含有苯并(a)芘(每 kg 尾气含 100 多 μg)。沥青在太阳的曝晒下，容易熔化。熔化了沥青和马路上的灰尘等就粘附在农作物上，使加工后的粮油食物中，含有较多的苯并(a)芘，人畜食用后，可能会诱发皮肤癌、肺癌、胃癌和食道癌等症。

例 9-7. 蚯蚓能处理有机污染物吗？

解： 据资料介绍，全世界大约有二千多种蚯蚓，均能起到保护环境的作用。据试验几乎所有的天然有机废物都可用蚯蚓处理。特别是制浆造纸工业的纸浆、废纸，食品工业的各种废弃物，污水处理厂的剩余污泥以及各种牲畜粪便等更是蚯蚓的好食料。蚯蚓栖息在土壤中到处打洞，是天然的“松土机”。在适宜的条件下，一般每 4 到 6 个月就能繁殖 10 倍，一年可繁殖近千倍。1 亿条蚯蚓一天可吃掉 40t 有机废物，并排出 20t 粪肥，而且含氮、磷、钾，比普通土壤分别高 5 倍、7 倍、11 倍，还含有 10~30% 的胡敏酸。同时蚯蚓还能吸收土壤的镉、锌、汞等重金属，因此可说蚯蚓是处理有机污染物的勇士。

例 9-8. 海洋污染有哪些特点？

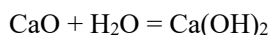
解： 随着工业的发展，排放有害物质数量逐年增加，使入海的废物大大超过了海洋的净化能力，海洋环境遭到了严重的污染。如重金属、农药与多氯联苯、有机物与营养盐、放射性物质与固体废弃物、石油及石油产品等。当前，尤以石油污染较为严重，每年进入海洋里的石油多达 $1.0 \times 10^7 \text{t}$ ，大约占全世界石油总产量的 5% 左右。海洋污染在某种意义上说，比河流、湖泊和大气污染更具有广泛性和复杂性。海洋污染的特点有：①污染源广。②持续性强、危害面大。③污染物质在海洋中的扩散范围很大，因为海洋中的潮流和洋流能把污染物质带到很远的海域。④对污染的控制比河流和湖泊复杂得多，它不仅是涉及到个别水系和局部地区问题，而且涉及到世界范围内各国的工业合理布局、资源的综合利用和废物处理等许多问题。

例 9-9. 对于下列左侧列举的水中污染物应选用右侧哪种方法治理为宜？

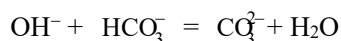
- | | |
|---|---|
| (a) Mn^{2+} | (1) 活性炭吸附 |
| (b) Ca^{2+} 和 HCO_3^- | (2) 投加 Na_2CO_3 提高 pH 值 |
| (c) 三氯甲烷 CHCl_3 | (3) 投加石灰 |
| (d) Mg^{2+} | (4) 投加氧化剂 |

解： (a)–(4)： Mn^{2+} 为还原态，投加氧化剂可使之变为 MnO_2 (中性介质中)，过滤除去。

(b)–(3)： Ca^{2+} 和 HCO_3^- 系统中，投加石灰，发生下列反应：

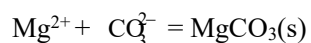


石灰水中的清液：



(c)–(1)：除去三氯甲烷最好的方法，当然是使用活性炭吸附，是最简单有效、成本较小的方法。

(d)–(2)：投加 Na_2CO_3 提高 pH 值的反应如下：



$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ (主反应 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp}^0 比 MgCO_3 的要小。)

例 9-10. 水污染物中分别含有：(1) 漂浮物(如木片、树叶等)；(2) 沙粒、金属细砂和橡胶颗粒等悬浮物；(3) 酸、碱、重金属盐、硝酸盐和磷酸盐等无机物；(4) 合成洗涤剂、卤代烃、糖类和酚类；(5) 由富营养化引起的藻类过度繁殖；(6) 致病性的细菌和病毒等，可依次选用以下方法纯化：①滤布过滤；②煮沸；③蒸馏，问哪种方法可除去其中的哪种污染物？

解： (1) 滤布过滤只能除去漂浮物和各种悬浮物，以及过度繁殖的藻类，对可溶性的物质和病菌是无效的。

(2) 煮沸法有利除去卤代烃(利用其挥发性)，杀死致病性的细菌和病毒。

(3) 蒸馏所得是蒸馏水，原则上可除去酸、碱、重金属盐、硝酸盐、磷酸盐无机物和合成洗涤剂、糖类和酚类等有机物。

总之，水污染的防治原则是尽量减少污水排放量，工业用水的循环利用，采用针对性措施加以治理。

例 9-11. 简述水体富营养化问题施行防治的各种对策。

解： 含氮和磷酸盐的废水都是造成水体富营养化的主要污染物，其治理方法简介如下：

(1) 防治方法：①对废水作深度处理以除去氮和磷；②排水改道引流(如引作灌溉用水)，氮和磷都是有利于农作物生长的元素；③改变水体的水文参数(如降低流速，提高水流温度和改变水中含沙量等)；④采用无磷洗衣粉，等等。

(2) 治理方法：①使用化学药剂或引入病毒杀灭藻类；②机械方法，尽可能打捞藻类；③人工曝气；④疏浚底泥；⑤引用不含营养物的水流稀释污水，等等。

例 9-12. 有机物的分子结构与生物可降解性之间有哪些相关的规律性关系？

解： 对有机化合物的物理、化学性质和分子结构与它们的生物可降解性之间的关系，已做了大量的研究，从中发现了若干经验性的规律：

(1) 对烃类化合物一般是链烃比环烃容易分解；直链烃比支链烃、不饱和烃易于分解。

(2) 分子主链上的碳原子被其它元素原子取代后，生物氧化的抵抗力一般会有所增强，其中氧原子取代的影响最为显著(例如醚很难被生物降解)，其次是硫和氮元素。

(3) 碳原子上的氢被烷基或芳基取代的个数越多，取代物的生物抵抗力越强。

(4) 官能团的性质和数量多少对有机物可生化性影响很大，它们可分别或重叠进行下述反应：氧化、水解、脱水、脱氨基和脱羧基反应等。

(5) 某些结构坚实的高聚物，由于微生物及其酶不能扩散到化合物内部，攻击其中最敏感的反应点，因此，将使其生物可降解性降低。

例 9-13. 以下情况：(1) 大气中悬浮粒子浓度增大；(2) 大气中 SO_2 浓度增大；(3) 高层大气中 O_3 浓度减少；(4) 高层大气中 Cl 浓度增大，分别将引起什么大气效应？

解： (1) 大气中悬浮粒子会带来下列影响：①含 SiO_2 等微粒有毒的金属氧化物，放射性物质等悬浮粒子危害最大，细微灰尘最危险；②降低空气的能见度，减少日光照射地面的辐射量，对气温有制冷作用；③悬浮粒子有很大的表面积，有较强的吸附力，是携带病菌的媒介，有的还是催化剂，引起“二次污染”。

(2) 大气中 SO_2 浓度增大，具有强烈刺激性，令人窒息。大气中 SO_2 为百万分之一时，就能察觉到。 SO_2 的最终产物是亚硫酸、硫酸及其盐，是造成硫酸型酸雾和酸雨的成因之一。

(3) 高层大气中(平流层) O_3 浓度减少，意味着出现了“臭氧层空洞”，引起了人们的极大重视。从根本上减少氯氟烃的生产和使用，是解决这一问题的最佳途径。

(4) 高层大气中 Cl 浓度的增大，表明作为催化剂的 Cl 在破坏 O_3 层的过程起了重要作用。氯氟烃极为稳定，在高层大气中经光照射才分解出活性 Cl 来，从而极大地造成臭氧层的破坏。

例 9-14. 简述工业废水中重金属离子的一般防治方法。

解: 工业废水最根本的防治方法是减少其排放量, 对排出的废水, 尽量综合利用, 回收其中的有用物质, 再采取针对性的方法, 使之达到排放标准后方可排放。

(1) 物理方法: 包括过滤、吸附、萃取和膜分离技术等, 目的是使废水得到初步净化。

(2) 化学方法有三类: ①中和法: 用来处理工厂排出的酸性或碱性废水, 达到“以废治废”的目的; 也可用中和法调整废水的 pH 值, 使金属离子生成难溶的氢氧化物而除去。②化学沉淀法: 在废水中加入某些沉淀剂(如氢氧化物、硫化物等), 使废水中的有害物质变成难溶物而除去。③氧化法: 在传统氧化法的基础上, 又发展了超临界水氧化、湿式(催化)氧化、光催化氧化等新技术。

(3) 生化方法: 利用某些微生物(如好氧与厌氧微生物等的生化作用), 使废水中的无机污染物或有机污染物降解为无毒物而除去。

例 9-15. (1) 工业上允许含镉废水的排放标准为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。如用 Na_2CO_3 作沉淀剂来沉淀废水中的 Cd^{2+} 离子, 当达到排放标准时, 加入 Na_2CO_3 的浓度应为多少?

(2) 处理上述 1 dm^3 含镉浓度为 $112.4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的工业废水, 至少应加入多少克无水 Na_2CO_3 固体?

已知: Cd 的相对原子质量 112.4, Na_2CO_3 相对摩尔质量 106.0, CdCO_3 的溶度积为

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CdCO}_3) = 5.2 \times 10^{-12}$$

解: (1) 换算单位

$$\frac{0.1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{112.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CdCO}_3) = c(\text{Cd}^{2+})/c^{\ominus} \cdot c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\ominus}$$

$$5.2 \times 10^{-12} = 8.9 \times 10^{-7} \times c(\text{CO}_3^{2-})$$

$$\therefore c(\text{CO}_3^{2-}) = 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

需要 Na_2CO_3 的浓度至少要 $5.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(2) 1 dm^3 含镉废水中含镉为

$$\frac{112.4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{112.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1 \text{ dm}^3 = 0.001 \text{ mol}$$



根据上述平衡关系, 由(1)知, 平衡时 $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在 1 dm^3 溶液中 Na_2CO_3 的含量为: $5.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 = 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$, 沉淀过程中需要加 Na_2CO_3 固体:

$$(0.001 \text{ mol} - 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol}) \times 106.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.105 \text{ g}$$

例 9-16. 某火力发电厂, 每天燃煤 1000 吨, 煤中可燃性硫占 3%, 假定无治理, 计算该厂每天排出 SO_2 多少? 如果这些 SO_2 散布在 1000 m^3 空间内浓度有多少? (本底浓度不计)

[解题思路] 此题为实际生产中的典型例子。通过计算说明燃烧含硫煤对工厂附近空气的污染程度。

解: 每天排出 SO_2 的量为: $1000(\text{t}) \times 3\% = 30(\text{t})$

折合成 SO_2 物质的量为:

$$\frac{30\text{t} \times 1000\text{kg} \cdot \text{t}^{-1} \times 1000\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}}{64\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.69 \times 10^5 \text{ mol}$$

在 1000 m^3 空间内浓度为:

$$\frac{4.69 \times 10^5 \text{ mol}}{1000\text{m}^3 \times 1000\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}} = 0.469 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

9.2 综合能力自测题

一. 填空题

1. 水的污染主要有_____、_____、_____和_____等五种类型。
2. 常用的 BOD 和 COD 分别表示_____和_____。COD 的测定, 是采用高锰酸钾或_____等强氧化剂, 氧化水中污染物, 并将反应中氧化剂的消耗量折算为_____量。
3. 水的富营养化主要是在水中排入过多的_____和_____而引起的水中_____大量繁殖所造成的污染。
4. 工业废水的处理方法主要有_____、_____、_____和_____等。
5. 工业废水处理的化学方法中有_____、_____、_____和_____等。
6. 酸雨是指 pH 值_____的酸化雨水。燃烧煤或石油产生的气体在高温条件下并经过进一步氧化都能产生_____、_____等在雨水中有一定溶解度的酸性气体, 最终形成含_____、_____等的酸雨。
7. 重金属对水体污染最为严重的有_____、_____、_____及砷, 其中_____引起水俣病, 而_____污染造成骨痛病。
8. 有机农药属于有毒有机污染物, 它们难_____, 在水中含量不高, 但残留_____长, 有_____性。
9. 蛋白质、脂肪等有机物本身无毒, 但在微生物作用下分解时要消耗水中的_____。
10. 煤或石油中含有_____、_____、_____、氧等元素, 它们在空气中燃烧产生_____、_____、 CO_2 等气体。
11. 引起温室效应的主要有害气体是_____, 其主要分布在大气_____层中。温室效应引起_____。
12. 臭氧层的作用是_____, 大气中制冷剂、NO 等与臭氧发生反应, 从而消耗了臭氧。臭氧层被破坏, O_3 转化为 O_2 化学反应式为_____。
13. 进入土壤的洗涤剂、油类等有机物质属土壤污染物, 因它们不易被土壤降解, 使土壤_____而缺氧, 故对农作物的生长危害很大。
14. 汞在工业废水中的最大允许排放浓度为_____。
15. 在环境保护中, 处理含氰废水常采用通氯气的方法, 写出反应方程式_____。
16. 空气中的 SO_2 与水作用后经氧化生成_____, 使大理石转化成_____, 因而使雕塑被破坏。

二. 判断题

1. 我国的酸雨中, 以 SO_4^{2-} 含量为主, 而 NO_3^- 和 NO_2^- 次之。 ()
2. 温室效应是指 NO 等温室气体浓度增大, 引起全球气候变暖的现象。()
3. 水体中有机物在自然过程中的生物分解和自身氧化分解, 都要消耗大量的溶解氧。 ()
4. 一般生物氧化不如化学氧化彻底。 ()

5. 有机金属化合物的毒性大于无机金属化合物。 ()
6. 水体中有机污染程度主要采用 BOD 和 TOD 来表示。 ()
7. COD、BOD 和 TOD 都不能区别有机物的绝对毒性。 ()
8. 汞在河水以 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 形式存在, 在海水中以 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 形式, 经微生物作用转化为 CH_3Hg^+ 形式。 ()
9. 土壤中主要的化学污染物是重金属污染物和化学农药污染。 ()
10. “赤潮”现象是因为海洋水体的富营养化造成的。 ()
11. 汽车尾气排放的污染物主要是 SO_2 。 ()
12. 光化学烟雾是由 SO_2 气体在光照射下引发的。 ()
13. 水体中难降解的有机污染物是脂肪类物质。 ()
14. 水体中 BOD 值越高, 说明水被污染得越严重, 水质越差。 ()
15. 当前, 人们认为碳氢化合物是破坏臭氧层的主要气体。 ()

三. 选择题

1. 大气污染中排放量最大的是()。
(A) SO_x (B) CO (C) NO_x (D) C_xH_y
2. “臭氧空洞”的起因是由于臭氧层中的 O_3 含量遭到了下述物质的催化反应的结果。
()
(A) SO_2 (B) NO (C) CFCl_3 (D) NO_2
3. 综合性大气污染主要有()。
(A) 酸雨、光化学烟雾、温室效应 (B) 一氧化碳、粉尘 (C) 重金属
4. 下列各化学形态的汞中, () 的毒性最大。
(A) Hg_2Cl_2 (B) HgCl_2 (C) $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ (D) CH_3HgCl
5. 下列形态中的铬中, () 的毒性最大。
(A) Cr (B) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (C) Cr^{3+} (D) $\text{Cr}(\text{OH})_3$
6. 测定 COD 时, 采用()作催化剂。
(A) 银离子 (B) 微生物 (C) 铂 (D) 钯
7. 测定 BOD 时, 可采用()作催化剂。
(A) 银离子 (B) 微生物 (C) 铂 (D) 钯
8. 钡盐中毒性最小的是()。
(A) BaCl_2 (B) BaCO_3 (C) BaSO_4 (D) $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$
9. () 废水易于用生化法处理。
(A) 工业废水 (B) 生活污水 (C) 有机农药 (D) 重金属
10. () 多采用氧化还原法处理。
(A) 有机污染物 (B) 细菌污染 (C) 放射性污染 (D) 重金属离子
11. () 多采用沉淀法进行处理。
(A) 有机污染物 (B) 细菌污染 (C) 生活污水 (D) 重金属离子
12. 废水中对人类危害最大的是()。
(A) 酸性污水 (B) 碱性污水 (C) 含盐污水 (D) 含氰化物的污水
13. 高效、低毒、少残留的农药是()。
(A) 有机氯农药 (B) 有机磷农药
(C) 氨基甲酸酯类农药 (D) 拟除虫菊酯类农药
14. 对环境危害最大的是()。
(A) 白色垃圾 (B) 电子废弃物 (C) 有害垃圾 (D) 放射性固体废物
15. 绿色化学概念中应()。

- (A) 杜绝污染源 (B) 处理废弃物
(C) 减少有害物质的排放 (D) 反应具有“原子经济性”

16. 鱼类在热水中难于生存, 其原因是()。

- (A) 在热水中鱼类的新陈代谢速率缓慢。
(B) 较高温度下, 鱼类耗氧量提高, 而 O_2 在水中的溶解度反而下降。
(C) 温度高时, 一些有毒物质易在鱼体内富集。
(D) 温度高时, 渗透压变小。

17. 制冷剂氟利昂能破坏大气层中的 O_3 , 这是由于以下哪一种元素引起的? ()

- (A) F (B) Cl (C) Br (D) I

四. 综合分析题

1. 举例说明重金属及其化合物对水体污染产生的危害。
2. 举例说明有机污染物对水体污染产生的危害。
3. “温室气体”有哪些? 引起臭氧层空洞的物质有哪些?
4. 大气中的臭氧对人类是有害还是有益? 说明破坏臭氧层的是氟里昂中的氯元素而不是氟元素。
5. 大气污染物的主要污染物是哪些? 有些什么危害?
6. 什么是光化学烟雾?
7. 平流层中臭氧层是如何被破坏的? 臭氧层的破坏为什么会引起国际上如此严重的关注?
8. 水污染的主要污染物有哪些?
9. 土壤污染物的主要来源是哪些?
10. 大气、水体、土壤等污染治理主要有哪些方法?
11. 什么叫温室效应? 它有什么危害?
12. 酸雨是怎样形成的? 它对人类有何危害?
13. 说明下述情况可能产生的后果。
 - (1) 空气中悬浮物浓度增加;
 - (2) 降低高层大气 O_3 浓度。
14. 说明下述变化将对空气污染水平产生什么影响。
 - (1) 使用电力汽车;
 - (2) 从氧化物矿而不是从硫化物矿中提炼金属(例如 ZnO 代替 ZnS);
 - (3) 发电厂从用煤改为使用核燃料;
 - (4) 用液体醚类代替汽油。

9.3 参考答案

一. 填空题

1. 重金属, 无机酸、碱、盐, 富营养, 有机物, 热污染
2. 生物需氧量, 化学需氧量, 重铬酸钾, 氧气
3. 磷, 氮, 藻类
4. 物理方法, 化学方法, 物理化学法, 生化法(生物法)
5. 中和法, 化学沉淀法, 氧化还原法, 混凝法
6. 小于 5.6, NO 、 CO_2 、 SO_2 , HNO_3 、 H_2CO_3 , H_2SO_4 、 H_2SO_3
7. 汞, 镉, 铬, 铅; 汞; 镉
8. 降解, 时间, 蓄积
9. 溶解氧
10. N, S, C, NO , SO_2
11. CO_2 , 对流, 全球气温上升
12. 吸收太阳光的紫外线辐射, 光化学, $O_3 + O \cdot \rightarrow 2O_2$

13. 微生物, 隔绝氧气

14. $0.05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

15. $2\text{CN}^- + 5\text{Cl}_2 + 8\text{OH}^- = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 10\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$

16. H_2SO_4 , CaSO_4 。

二. 判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \checkmark 4. \checkmark 5. \checkmark 6. \times 7. \checkmark 8. \checkmark 9. \checkmark 10. \checkmark

11. \times 12. \times 13. \times 14. \checkmark 15. \times

三. 选择题

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

四. 综合分析题(略)

第 10 章 化学与材料

10.1 典型试题及解析

例 10-1. 填空题

- (1) 三大合成材料是指_____、_____和_____。
- (2) 聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等为_____塑料, 耐热性差, 易变形; 而酚醛塑料、氨基塑料、环氧树脂等都属于_____塑料, 耐热性好, 不容易变形。
- (3) 天然橡胶的主要成分是_____; 硅橡胶是_____聚合物; 氟橡胶是_____的共聚物。
- (4) 橡胶分子链中存在_____, 会被氧化而导致老化, 往往要用_____进行_____处理, 但应避免_____, 使橡胶分子链_____太多, 减少甚至丧失弹性。
- (5) 冶金工业上把金属分为_____金属和_____金属两大类, 前一类包括_____, 后一类包括_____。
- (6) 贮氢合金中, 一种金属能_____, 另一种金属与_____, 第一种金属的作用是_____, 第二种金属的作用是_____。
- (7) 两性氧化物有_____; 可作磨料的物质有_____; 酸性耐火材料的主要成分为_____; 中性耐火材料的主要成分为_____; 可作盐浴剂的氯化物有_____; 具有半导体性质的化合物有_____; 目前临界温度最高的超导材料为_____; 应用最多的气体激光材料为_____。
- (8) 热固性塑料中产量最大的一个品种是_____, 是以氨基化合物与_____聚合而成的一类高分子化合物。脲醛塑料 UF 俗称_____, 是由_____与_____为原料_____而成的树脂。聚酰胺纤维俗称_____。
- (9) 橡胶的分子链中存在_____, 易被氧化; 用_____可以使橡胶分子链间适当发生_____, 双键打开, 形成网状结构, 这样既减小被氧化的可能, 又减少塑性变形, 改善橡胶的性能。所以橡胶往往要进行_____。

解: (1) 塑料, 合成纤维, 合成橡胶

(2) 热塑性, 热固性

(3) 聚异戊二烯, 硅氧烷, 偏氟乙烯

(4) 双键, 硫黄等硫化剂, 硫化, 硫化过度, 交联

- (5) 黑色, 有色, 铁、锰、铬及其合金, 除黑色金属以外的所有金属及其合金
- (6) 大量吸进 H_2 , 氢的亲合力要小, 控制 H_2 的吸藏量, 控制吸氢、放氢的可逆性。
- (7) Al_2O_3 , ZnO ; Al_2O_3 , Cr_2O_3 ; SiO_2 ; Al_2O_3 ; $NaCl$, KCl ; $GaAs$ 等 IIIA 和 V A 族化合物; $Ca-Cu-Ba(T_c=123K)$; $He-Ne$
- (8) 氨基塑料, 甲醛, 电玉, 甲醛, 尼龙 (或 Nylon)
- (9) 双键, 硫, 胶连, 硫化处理

例 10-2. 试比较碱金属和铜族元素间的异同。

[分析] 本题应从原子结构上寻找答案。碱金属的价层电子构型为 ns^1 (除 $1s^1$ 的 H 外), 而铜族元素的价层电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$ ($n>4$), 构型上的异同就决定了两族元素性质间的异同。

解: 碱金属和铜族元素的相同处, 是两族元素在一般情况下, 都具有 +1 的氧化态。

不同处是: (1) 铜族元素的原子和离子半径要比相应的碱金属小 (如第四周期中 K 的原子半径为 203 pm, 而 Cu 仅为 117 pm), 第一电离能则 Cu 比 K 大得多 (745.6 与 418.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之差)。

(2) 碱金属的活泼性是从上而下递增; 而铜族元素则与此相反, 从上而下递减 (即铜最活泼, 银、金相继次之)。

(3) 碱金属氧化数为 +1, 而铜族元素均有多种氧化数 (如铜可有 +1, +2; 金有 +1, +3 等)。这是因为 $(n-1)d^{10}$ 上的部分电子亦可参与成键之故。

(4) 碱金属的化合物中的键型为离子键, 而铜族元素化合物中则有相当程度的共价性。

(5) 铜族元素易形成配合物 [如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 和 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 等], 碱金属则较难。

例 10-3. 下列各对金属最可能形成哪类合金? 举例说明。

- (1) 具有相近的原子半径, 相同的价电子数和同种晶格类型的金属之间。
- (2) 原子的电负性相差很大, 原子半径相差甚远的金属之间。
- (3) 一金属和另一较小的非金属。
- (4) 原子半径相差极大、电负性相近的金属之间。

[分析] 本题属于判断、分析合金类型。

解: (1) 生成取代固溶体。合金中可无序地分散着溶剂原子和溶质原子。例如 Cu 与 Ni 的合金, Cu 与 Ni 有相近的原子半径, 且均为面心立方晶格, 彼此可完全溶解。

(2) 金属化合物合金。有较大的电负性差值所决定, 例如 MgCu_2 和 Mg_2Pb 等。

(3) 间隙固溶体合金。溶剂原子占有晶格所有位置, 故溶质原子只能占其间隙, 因此它们的半径都必须较小方可, 如 C、B、N 和 H 等元素。C 溶入 $\gamma\text{-Fe}$ 中形成的间充固溶体称为奥氏体。

(4) 低熔点合金。电负性相近而半径差大导致两金属间只能有限地溶解, 以致晶体可在固化时分离。Pb 和 Sn 形成的就是低熔点合金。

例 10-4. 简述钛合金的优缺点。

解: 钛合金的优点很多, 以至人们称之为“第四代金属” (继青铜、钢铁和铝等前三代金属之后) 或“未来的金属”。

(1) 钛及钛合金密度小, 强度高, 故其“比强度” (强度与密度之比) 是目前所有工业金属中最高的。

(2) 有突出的耐蚀性, 与金、银等贵金属相近。这是因为钛合金有优异的钝化性能, 即在其表面会有一层薄而致密、牢固的氧化膜生成, 且在受到破坏后可自行修复。

(3) 液态的钛几乎可溶解所有的金属, 形成固溶体或金属化合物等合金。若干合金元素 (如 Al、V、Zr 等) 的加入, 可很好地改善钛的使用性能。例如以 Ti-Al-V 合金为代表的超塑性合金, 其最大伸长可达 2000%, 而一般合金塑性加工的伸长率最大不超过 30%。

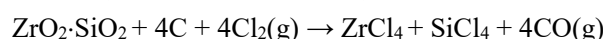
由于上述优异特性，钛和钛合金在工业和国防部门中获得广泛的应用。例如，火箭、导弹、航天飞机、船舶和化工部门中的耐蚀容器的材料等，都要用到钛和钛合金。

缺点是：(1) 冶炼困难，限制了钛和钛合金的进一步的应用；(2) 少量的杂质，特别是氧(在钛和钛合金内部以氧化物形式存在)、氮、碳等杂质存在时会降低其塑性，增加脆性。

例 10-5. 简述氧化锆陶瓷粉料的制备方法。

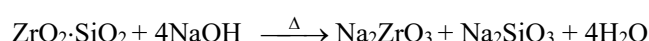
解：氧化锆陶瓷粉料是一种十分重要的陶瓷原料，是可发生“相变增韧”的化合物。其制备方法大体如下。

(1) 热分解法：锆英石($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 或 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$)在碳存在下，直接氯化，反应式如下：

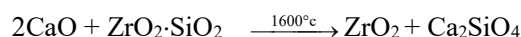


所得的 ZrCl_4 在不同温度下冷凝与 SiCl_4 分离；加水水解形成 ZrOCl_2 ，煅烧即得 ZrO_2 。

(2) 氢氧化物热分解法：在 600°C 以上， NaOH 与锆英石反应生成锆酸钠，与硅酸钠分离，前者经水解生成水合氢氧化锆；用硫酸纯化，再加氨水调节 pH 值，经煅烧即得纯 ZrO_2 。



(3) 石灰熔融法：石灰和锆英石反应生成氧化锆和硅酸钙，后者可用盐酸浸出除去。反应式如下：



(4) 等离子体法：锆砂(ZrSiO_4)注入高温等离子弧中($2100 \sim 2300^\circ\text{C}$)发生离解， SiO_2 为液相， ZrO_2 仍为固相，呈晶体粉状($0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$)，更易于分离。

(5) 稳定和部分稳定氧化锆粉的制备：由于实际需要，烧结产品应有最佳的机械性能和电性能，须采用含有不同量稳定剂(CaO 、 MgO 和 Y_2O_3 等)的氧化锆原料粉末。加入足够量的稳定剂的 ZrO_2 粉，称稳定氧化锆，不足量形成的 ZrO_2 则为部分稳定的氧化锆。

制造方法通常是水解 ZrOCl_2 和某稳定剂(如 YCl_3)的混合物，得到混合氢氧化物沉淀，再煅烧即得混合氧化物。这种共沉淀的方法，可制得稳定剂均匀分布的氧化锆。只是反应前须控制 ZrOCl_2 和稳定剂间的化学计量比。

此外，制备完全稳定和部分稳定的氧化锆的方法还有溶胶-凝胶法(Sol-Gel)和化学气相沉积法等。

制备过程中，要注意：一是稳定剂要在原子尺度上均匀分布；二是避免氧化锆粉体的团聚，适当加入某些表面活性剂，可获得分散的超细粉。

例 10-6. 简述氮化硅陶瓷的优良性质和应用领域。

解：氮化硅 Si_3N_4 是一百年前就已发现的化合物，但作为工程结构陶瓷材料不过四十多年的历史，主要是由于它具有若干优良的性能。

(1) 室温强度、高温强度和硬度都高，比强度(强度与密度比)高，比模量(模量与密度比)也高。

(2) 热膨胀系数低，有卓越的抗热震性和良好的抗蠕变性能，可经受高温低温、骤冷骤热反复上千次变化而不破坏。

(3) 表面可形成钝化的二氧化硅保护层，因此抗氧化性能好，有良好的热稳定性(分解温度约 1000°C)，和化学稳定性、高温抗腐蚀性能。

(4) 低的摩擦系数、良好的抗磨损性能；表面张力大，对许多金属不浸润。

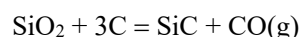
(5) 高的绝缘强度，是十分理想的绝缘材料。

氮化硅陶瓷可应用的范围极广，凡涉及高温、抗氧化、耐蚀、绝缘等领域都需要氮化硅陶瓷。例如，气体涡轮机发动机中的定子叶片、热流通道的元件、增压机转子；内燃发动机零件；汽车热反应器和先进的燃烧室；化工生产中用作腐蚀性环境中的高温结构材料；火箭喷嘴；炉子管道和坩埚；焊接绝缘零件；轴承和切割工具；雷达的天线屏蔽器和热保护系统；

核材料的支架和隔板以及裂变材料和中子吸收器的载体，等等。总之，氮化硅是一种很有前途的高温陶瓷材料。

例 10-7. 简述碳化硅陶瓷的制备、性能和应用。

解：碳化硅 SiC 陶瓷也是一种重要的结构陶瓷材料。工业上，碳化硅是用石英砂(SiO₂)与焦炭直接在电弧炉中加热至 1900 °C 还原而得的：



高纯、细散的碳化硅制备，可采用：(1) 气凝二氧化硅的碳还原合成法；(2) 三氯甲基硅烷或聚碳硅烷在高温下(1300 °C)的热分解法；(3) 硅烷与碳氢化物的反应合成法，等等。

碳化硅主要有 α -型和 β -型两种晶型， α -型 SiC 是高温稳定型， β -型在加热时将逐步转化为 α -型。

碳化硅陶瓷很难烧结，需借添加剂、压力或渗硅反应，才能获得致密材料。

(1) 反应烧结碳化硅：用 α -SiC 粉和石墨混合压制成型、加热，再通入液相 Si 或气相 Si 反应而成的烧结体。

(2) 热压碳化硅：纯 SiC 的热压需在 2500 °C 和 5×10^6 kPa 下才能致密。借助添加剂(如 B+C, B₄C, B+Al, Al₂O₃ 等)，在一般热压条件下即可致密。

(3) 常压烧结碳化硅：添加剂(如 B+C, Al+C, BaO+C 和 Al₂O₃+C 等)作用，可实现常压烧结而得 SiC 的烧结体。

碳化硅陶瓷有许多优良性能，例如：

(1) 高温强度高，在 1400 °C 时，其抗弯强度与室温时相差不大，而其它结构陶瓷在 1200 °C 时，强度已显著降低，是所有陶瓷材料中高温强度最高的。

(2) 导热极性好，仅次于氧化铍陶瓷。

(3) 热稳定性、抗蠕变能力好。

(4) 低摩擦系数，有很好的耐磨性。

(5) 化学稳定性和耐蚀性以及耐放射性能好。

因此，碳化硅陶瓷在国民经济各部门获得广泛应用。例如，在飞机、宇宙火箭部门中利用其低的惯性负荷和耐热冲击性制作涡轮叶片，燃气轮机叶片和火箭喷嘴；在石油工业中利用其耐磨耗热的特点，制作喷嘴、轴承，密封材料和阀片；在微电子工业中利用其高热导、高绝缘性，制作封装材料和基片及用于制造电阻发热元件—硅碳棒、硅碳管等；在汽车和拖拉机制造业中利用其高强度、低摩擦性，制作燃烧器部件和涡轮增压器；在原子能工业中利用其耐放射性，制作轴套和密封材料；在化学工业中广泛用作热交换器、热偶保护管和轴承、密封材料、泵部件，等等。

例 10-8. 比较氧化物、碳化物和氮化物陶瓷材料组成和结构上的异同。

解：氧化物陶瓷包括氧化铝、氧化锆陶瓷，碳化物陶瓷主要是 SiC 陶瓷，氮化物陶瓷则为 Si₃N₄ 陶瓷，它们的共同点是主要在高温下使用(故也称高温结构陶瓷)，都具有高温下强度和硬度高、蠕变小、抗氧化、耐腐蚀、耐磨损和耐烧蚀等优异性能，在涉及高温等场合，往往是唯一的可选材料。

Al₂O₃ 和 ZrO₂ 陶瓷中的化学键型主要是离子键，属于离子晶体，性能特点是：熔点、沸点高，强度大，硬度高，固态纯物质不导电，熔化后或溶于水中后可导电，但性脆，机械加工性能差。经性能调整、改善后，Al₂O₃ 陶瓷可有多方面的应用；ZrO₂ 陶瓷则可作为相变增韧材料和固体电解质使用。

SiC 陶瓷是典型的以共价键结合的原子晶体，因此，具有熔点、沸点高，硬度大(莫氏硬度为 9.5 级)，绝缘性能好，耐蚀性好，但性脆、机械加工性能差等特点。

Si₃N₄ 是以共价键结合为主兼有部分离子键成分，原子间的结合力强，因此，有高的弹性模量和分解温度；原子的配位数小，且氮、硅的相对原子质量很小，故其密度小即比模量

(弹性模量/密度)很高,有优异的抗热震性、抗氧化性和抗高温腐蚀性等。缺点是性脆,机械加工困难。

例 10-9. 简述功能高分子材料的类型。

解: 功能高分子材料应用范围广,涉及面大,按其功能可大致分为以下几类:

- (1) 离子交换树脂: 通用离子交换树脂、螯合树脂、氧化还原树脂和吸附树脂等。
- (2) 光敏高分子: 感光树脂(负性感光树脂和正性感光树脂)、光致变色高分子、光降解高分子、光导高分子等。
- (3) 导电高分子: 高分子半导体、高分子超导体、高分子驻极体等。
- (4) 高分子催化剂和试剂: 金属配位高分子、电解质高分子、模拟酶、固定化酶和高分子试剂等。
- (5) 医用高分子: 医用(如修复材料、人工脏器)高分子和高分子药物等。
- (6) 高分子膜分离: 渗透膜和反渗透膜,超滤膜和微过滤膜,离子交换膜和气体分离膜等。
- (7) 磁性高分子: 结构型高分子磁性体和复合型磁性高分子。

例 10-10. 高聚物降解极慢(有人计算,在土壤中完全降解需 300~400 年),造成“白色污染”,可有何措施来解决这一严重问题?

解: 为消除“白色污染”,逐步发展可降解型塑料,是解决这一严重问题的根本途径。

目前,工业中下列 4 种类型的可降解型塑料,最为引人注目。

(1) 光降解型塑料: 这类塑料是在吸收紫外光时,键能减小甚至断裂,长链分裂为短链,高聚物的物理性能下降;短链在空气中进一步氧化,产生自由基断链,最终降解为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和水。以 CO 或乙烯基酮类为光敏单位与烯烃类单体共聚,可合成含羰基的聚乙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯以及聚酰胺类光降解聚合物。

(2) 添加光敏剂的光降解型塑料: 在塑料加工时,加入少量光敏剂也可使一般塑料变为光降解塑料。该过程比共聚法简单、成本较低,工艺过程与普通塑料相似。光敏剂有无机(如铜、锰、铁、钴、镍和铬等的化合物)和有机(如二苯甲酮、蒽、萘和蒽醌等)两大类。如聚乙烯中引入光敏剂后,进行光降解反应,当平均相对分子质量为 500~2000 时,即可被微生物吞食分解。

(3) 生物降解塑料: 合成塑料经生物降解后,成为微生物正常新陈代谢过程中所产生的物质。其中较突出的有:

- ① 淀粉共聚物: 天然高分子中提取的脱乙酰甲壳素和纤维素等均可制成生物降解塑料。
- ② 乳胶共聚物: 单体是 L-乳酸,借化学合成方法制造的生物降解塑料。
- ③ 可食性塑料: 如主要成分为麦芽三糖的普鲁兰树脂和主要成分为蛋白质、多糖的可食性保鲜膜等。

(4) 细菌合成塑料: 选择适当菌种,以葡萄糖、醋酸、甲醇和乙二醇等为碳源,由细菌吸入碳源,即可合成各类聚酯,如聚 3-羟基丁酸共聚物等。

目前,各类可降解塑料由于成本等各种原因,尚不能完全代替通用和工程塑料,但发展的前景是十分光明的。

例 10-11. 研究高聚物的老化作用有哪些理论意义和实际价值? 举出若干生活中高聚物老化的实例。

解: 研究高聚物老化的理论意义在于:

- (1) 进一步弄清高聚物老化的反应机理,深入探讨其在光、热、空气、湿气等作用下的反应历程。
- (2) 针对性地采取各种防老化的措施。

(3) 研究高聚物的各种防老化措施的优缺点和进一步改进防老化措施的方法。

实际价值在于：(1) 防老剂的使用；(2) 研究光降解的高聚物。

日常生活中的高聚物老化的实例很多。如聚乙烯、聚氯乙烯塑料制品在天冷时变脆、破裂；橡胶制品发粘、变硬、龟裂；纤维制品泛黄、强度降低等。

例 10-12. 判断题

(1) 聚合物一般都是通过加热成型的，因此成型后的聚合物材料也可通过再加热后重新成型。

解：错误

[分析] 聚合物分为热塑性和热固性两大类，热塑性聚合物可多次加热后重新成型，而热固性聚合物一旦成型后所形成的结构十分牢固，受热后不再熔化，当温度很高时，该结构受到破坏后可引起聚合物分解。

(2) 聚乙烯是由乙烯聚合而成，聚丙烯是由丙烯聚合而成，那么聚碳酸酯一定是有碳酸酯聚合而成。

解：错误

[分析] 工程塑料品种繁多，大多是根据聚合物的单体加以命名的，但有时也可根据俗称和习惯等命名。聚碳酸酯实际上是由 2, 2-二羟基丙烷(称双酚 A)和光气(COCl_2)缩聚而成，是一种优良的工程塑料。

例 10-13. 多项选择题

(1) 关于高聚物下列说法正确的是()。

(A) 聚合物都是一类组成复杂的物质。

(B) 同一种聚合物相对分子质量相同。

(C) 在体型高聚物中 C 与 C 之间是共价键，链与链之间也是共价键。

(D) 在线型高聚物中 C 与 C 之间是共价键，链与链之间是范德华力和氢键。

(E) 体型高聚物为块状，而线型高聚物为线状。

解：C, D

[分析] 聚合物结构虽然复杂，但其组成有时则很简单，如聚乙烯、聚丙烯都是由同种分子聚合而成的大分子；聚合物的相对分子质量是由聚合度确定的，同一种聚合物聚合度有差异，因而相对分子质量也有差异，所以聚合物的相对分子质量实际上是平均分子量；体型高聚物 C 与 C 之间以共价键形成长链，而链与链之间也以共价键相交联，而呈网状结构，这种结构相当牢固，因而称为体型高聚物。线型高聚物 C 与 C 之间以共价键形成长链，而链与链之间是以范德华力或氢键相连接。由于链与链之间的作用力较弱，因此这类聚合物多为柔性较强的高聚物，称为线型高聚物；体型或线型高聚物是指高聚物结构，材料的块状和线状是指外形，不是同一概念。

(2) 高聚物的物理性质关系正确的是()。

(A) 线型高聚物一般均具有较好的弹性。

(B) 体型高聚物都不具有弹性。

(C) 高聚物也可能完全结晶。

(D) 高聚物中结晶度越大的强度也越大

(E) 分子链上含有极性基团的聚合物结晶程度较差。

解：A, D

[分析] 线型高聚物由于链与链之间作用力较弱，所以其变形性一般都较大，弹性较好；体型高聚物中链与链之间交联度较少的，也具有弹性。高聚物由于分子链的特殊性，不可能完全结晶，只有结晶程度大小之分，结晶度越大的高聚物强度也较大。高聚物的结晶程度与分子对称性以及链节基团的极性有关，链节基团的极性越强，分子间力越大，结晶度也越好。

例 10-14. 为什么塑料中要加入增塑剂？

解：塑料中加入增塑剂是为了调节塑料的软硬程度。增塑剂可以降低塑料里的分子之间的吸引力，使塑料分子运转灵活，加工出来的塑料很软而且富有弹性；如果加的增塑剂量比较少，加工出来的塑料就很硬。

例 10-15. 应用工程塑料喷涂金属表面比喷漆具有哪些优点？

解：应用工程塑料喷涂金属表面，比喷漆更有先进性，因为喷塑是把塑料粉剂加热到熔点，喷射出来，熔敷在金属表面，其附着力强，无溶剂污染空气，安全卫生，美观耐久；而喷漆是液体，需要依靠溶剂的帮助，使漆料粘附在金属表面上，附着力差，易剥落，而且溶剂一般都有毒，污染环境并容易引起火灾。

10.2 试题

一. 填空题

1. 反磁材料是_____，顺磁材料是_____，铁磁性材料是_____。
2. 工程陶瓷主要品种有_____、_____、_____和_____，其中的化学键是_____和_____。
3. 压电陶瓷所具有的压电效应，与晶体的结构有关，应具备的两个条件是：一是_____，二是_____。
4. 所有复合材料都有_____和_____两大组分，前者起_____作用，后者起作用。
5. 钛及钛合金密度小，强度_____，其比强度是不锈钢的 3.5 倍，铝合金的 1.3 倍，是目前所有工业金属材料最_____的。
6. 水泥是一种水硬性_____材料，按其化学成分可以分为_____、_____、_____和磷酸盐水泥，其中_____是产量最大、应用最广的一种，它以_____、_____磨成粉料后经煅烧成熟料，并与适量硬化剂石膏混合磨细而成。熟料的主要成分为_____、_____及铝酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 。
7. 在黄铜(Cu-Zn 合金)晶体的晶格节点上是_____粒子，这是因为形成_____固溶体。
8. 从高聚物结构(几何形状)看，高聚物可分为_____和_____两种结构，适合于做橡胶的应为_____高聚物，而适合于做结构材料的应为_____高聚物。
9. 金属的合金材料中两种不同的金属间的作用力是_____，合金具有的优点。
10. 适合于做橡胶的高聚物应当是 t_g 较低的_____高聚物。
11. 能在 200~300℃ 高温下使用的特种橡胶是_____橡胶和_____橡胶。
12. 导电高分子化合物是因为分子中存在_____键，_____在共轭系统中可自由流动。
13. 有机玻璃的化学名称为_____，其外观为_____。
14. 被称为塑料王的高聚物是_____。
15. 六大通用塑料是_____、_____、_____、_____、_____、_____。
16. 陶瓷的共同特征是耐_____、耐_____，大部分为_____ (绝缘体或半导体)，少部分具有_____ (绝缘体或半导体)性质。
17. 玻璃钢是由_____纤维与合成树脂制成的增强材料，其中_____起增强作用，起黏结作用。
18. 金属陶瓷中_____作为黏结相，这是因为_____比_____易于加工或者说熔点低。其中添加的陶瓷可分为四类，分别为_____化物、_____化物、_____化物

和_____化物。

19. 天然橡胶的主要成分是_____。

20. 石英玻璃成分为_____, 普通玻璃制造过程中加入一些金属氧化物可制备_____, 是由环氧树脂与玻璃纤维复合而得到的强度类似钢材的增强塑料, _____的成分为聚甲基丙烯酸甲酯。

二. 判断题

1. 材料分类的主要依据是化学键类型的不同。()
2. 金属材料易受腐蚀而高温强度好。()
3. 非晶态金属中, 绝大多数是不同类型的合金。()
4. 一切玻璃的共同弱点就是脆性。()
5. 气体传感材料主要是利用被吸附气体的氧化还原性。()
6. 高聚物的皮革态韧而硬, 应是晶态的表现。()
7. 共聚反应是指一种或几种单体共同经加聚反应而成的产物。()
8. 高聚物导电性能差, 易产生十分有害的“静电效应”。()
9. 橡胶是在使用的温度范围内处于高弹态的高聚物。()
10. 金属陶瓷兼有金属的韧性和陶瓷的高硬度、耐高温和抗氧化的特性。()

三. 选择题

1. 下列金属中硬度最大的是()。
(A) K (B) Cu (C) Cr (D) Zn
2. 下列金属中, 熔点最高的是()。
(A) Fe (B) W (C) Ni (D) Mo
3. 在下述高分子化合物中, 可制作高频绝缘材料的是()。
(A) 聚苯乙烯 (B) 聚氯乙烯 (C) 聚四氟乙烯 (D) 酚醛树脂
4. 在下述高分子化合物中, 可用作喷气式发动机部件的精密密封材料, 还可用于制造轴承的耐高温、导热系数大、强度大的材料是()。
(A) 聚四氟乙烯 (B) 聚对羟基苯甲酸甲酯
(C) 聚己二酸己二(醇)酯 (D) 聚甲基丙烯酸甲酯
5. 陶瓷传感器目前的研究热点是()。
(A) 显示化 (B) 多功能化 (C) 集成化 (D) 机械化
6. 水泥中最主要的成分是()。
(A) 硅酸二钙 (B) 硅酸三钙 (C) 铝酸三钙 (D) 铁铝酸四钙
7. 不属于线型高聚物的特性是()。
(A) 塑性好 (B) 弹性佳
(C) 在溶剂中溶解或“溶胀” (D) 加热到某一温度熔化前已分解
8. 不属于聚甲醛的特性是()。
(A) 机械性能与铜、锌相似 (B) 自润滑性好
(C) 耐酸碱 (D) 耐磨性好
9. 下列高聚物中, 结晶性较好的是()。
(A) 聚乙烯 (B) 聚苯乙烯
(C) 聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃) (D) 聚酰胺
10. 用于合金钢中的合金元素可以是()。
(A) 钠和钾 (B) 钼和钨 (C) 锡和铅 (D) 钙和钡
11. 在净化水中用作絮凝剂的高聚物是()。
(A) 聚酰胺 (B) 聚丙烯酰胺 (C) 聚丙烯 (D) 聚丙烯酸甲酯

12. 既可制成合成纤维又可制成工程塑料的高聚物是()。
- (A) 聚甲基丙烯酸甲酯 (B) 聚丙烯腈 (C) 聚酰胺 (D) 聚丙烯酸钠
13. 关于高聚物下列说法正确的是()。
- (A) 高聚物可以蒸馏。 (B) 高聚物仅限于有机聚合物。
(C) 高聚物没有气态。 (D) 有机高聚物可溶于任何有机溶剂。
14. 下列说法正确的是()。
- (A) 纯金属比它的合金材料熔点高。
(B) 低碳钢的硬度比高碳钢大。
(C) 焊锡是锡和锌的合金材料。
(D) 金属化合物都是金属和非金属组成的。
15. 下列导电材料中不属于复合材料的是()。
- (A) 铜导线 (B) 导电塑料 (C) 导电涂料 (D) 导电粘合剂

四. 综合分析题

- 简述聚甲基丙烯酸甲酯的特性和用途。
- 简述聚四氟乙烯具有优异的电绝缘性能、耐 HF 腐蚀、耐高温的原因。
- 金属和陶瓷各有哪些特性？金属陶瓷又有哪些特性？金属陶瓷的陶瓷相和金属相各是什么物质？
- 说明结构陶瓷的应用。
- 试从化学键的特点分析，为什么 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 和 SiC 是重要的工程陶瓷？
- 氮化硅可作高温结构陶瓷，请回答氮化硅如何制备，写出反应方程式。
- 高分子化合物一般都是绝缘性物质，什么样的高分子才能够导电？
- 高分子材料为什么会老化？
- 防止高分子材料的老化有哪些主要方法？
- 简述环氧树脂具有极好的粘结性能，被人们称为“万能胶”的理由。

10.3 参考答案

一. 填空题

- 不被磁场吸引的物质，微弱地被磁场所吸引的物质，被磁场强烈地吸引的物质。
- 氧化铝陶瓷，碳化硅陶瓷，氮化硅陶瓷，氧化锆陶瓷，离子键，共价键。
- 晶格上粒子要带正、负电荷，粒子的排列为非中心对称。
- 基体材料，增强材料，粘结，增强。
- 高，高。
- 胶凝，硅酸盐水泥，铝酸盐水泥，硫酸盐水泥，硅酸盐水泥，粘土，石灰石，硅酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ，硅酸二钙 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。
- Cu 和 Zn，取代
- 线型，体型，线型，体型
- 金属键与部分共价键，几种金属
- 非晶态
- 硅(橡胶)，氟(橡胶)
- 共轭大 π ， π 电子
- 聚甲基丙烯酸甲酯，无色透明
- 聚四氟乙烯
- 聚乙烯，聚氯乙烯，聚苯乙烯，聚丙烯，酚醛树脂，氨基树脂
- 玻璃，玻璃纤维，合成树脂
- 热，腐蚀，绝缘体，半导体
- 聚异戊二烯
- 金属，金属，陶瓷，氧，氮，碳，硼
- SiO_2 ，有色玻璃，玻璃钢，有机玻璃

二. 判断题

1. √ 2. × 3. √ 4. × 5. √ 6. × 7. × 8. × 9. √ 10. √

三. 选择题

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

四. 综合分析题

提示:

1. 聚甲基丙烯酸甲酯是常见的高分子化合物, 俗称有机玻璃。它可用甲基丙烯酸甲酯本体聚合制得。其平均相对分子量从几十万到上百万, 密度为 $1.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 为无机玻璃的一半, 透光率很高, 能透过普通光线 90%~92%, 紫外线 73%~76%(普通无机玻璃只透过 0.6%)。除醇、烷烃之外, 可溶于其他许多有机溶剂及单体本身中; 它的长分子链上有许多非极性的甲基和极性的羧甲基, 这使大分子之间既有一定空间位阻, 又有一定相互作用力; 还具有很大的熔融粘度。

用机械加工或挤压、注塑、压制等成型方法可制成有机玻璃的各种制件, 如平板、管、棒状材料, 用于飞机的座舱盖、坦克望孔、光学透镜、电器和仪表的护罩外壳、大型建筑物天窗、指示牌及各种日用品等。

3. 金属陶瓷是一种由金属或合金与陶瓷所组成的复合材料。金属与陶瓷各有优缺点, 一般来说, 金属及其合金的延展性好, 但在高温下易氧化; 陶瓷则脆性大, 但耐高温、耐腐蚀性强。金属陶瓷是把二者结合成整体, 使其具有高硬度、高强度、耐腐蚀、耐磨损、耐高温、膨胀系数小和具有韧性等优点。

金属陶瓷中的陶瓷相通常是由高级耐火氧化物和难熔化合物组成, 它大致可分成四类:

- ①氧化物 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 BeO 等;
- ②碳化物 TiC 、 SiC 、 WC 等;
- ③硼化物 TiB_2 、 ZrB_2 、 CrB_2 等;
- ④氮化物 TiN 、 BN 、 Si_3N_4 、 TaN 等。

金属相的金属可由金属氧化物还原而得。

9. (1) 严格控制各类高分子材料的使用温度, 防止由于热裂解而引起材料老化变质。

(2) 在高分子材料的配料中加入防老剂。防老剂是一种能够抑制光、热、氧、臭氧和重金属离子等对高聚物产生破坏作用的物质。根据防老剂的作用机理和功能, 可以分为抗氧剂、光稳定剂和热稳定剂等。

第 11 章 化学与能源

11.1 典型题解析

例 11-1. 液体燃料有哪些性质?

解: ①挥发性—轻馏分越多, 挥发性越大; 挥发性大, 易着火、阻塞油路。

②抗爆性—用辛烷值表示。无铅汽油中加入甲基叔丁基醚(MTBF)来提高汽油抗爆性。

③氧化性—表现为颜色变黄, 产生黏稠沉淀胶质。

例 11-2. 煤炭中通常含有哪些元素? 用作燃料时, 哪些是有益的, 哪些是有害的, 为什么?

解: 煤的主要成分为碳、氢、氧三种元素, 还有少量的氮、硫、磷和一些稀有元素, 还会有泥砂等矿物性杂质和水分。在燃烧过程中碳、氢、氧三种元素燃烧放热, 是有益的; 氮、

硫、磷可能形成氧化物或气体，如 SO_2 等，则造成污染，是有害的。若能进行分离提取，则稀有元素也是有益的。

例 11-3. 煤直接用在燃料燃烧有什么缺点？

解：煤直接燃烧的缺点是速度慢，利用效率低，产生大量 CO_2 能加剧温室效应，S 和 N 在煤燃烧时，生成 SO_2 和 NO_x 污染环境，还会产生煤灰和煤渣等固体垃圾。

例 11-4. 汽油辛烷值的含义是什么？其高低与什么有关？

解：汽油中自燃点低的烃类成分越多，越容易产生爆震现象，汽油的抗震性就差。而直链烷烃的自燃点最低，支链烷烃和环烷烃次之，芳香烃最高。人们用辛烷值衡量汽油抗震性的高低。将抗震性最差的正庚烷的辛烷值定为零，而抗震性较好的异辛烷的辛烷值定为 100。把汽油的抗震性与这两种烃的不同成分的混合物相比较，就得到该汽油的相对辛烷值。

汽油辛烷值的高低表征了汽油抗震性的高低，它与汽油所含组分直接相关，汽油的成分中所含支链烷烃或者芳香烃越多，其辛烷值越高。

例 11-5. 直馏汽油的质量较差，不能直接用作动力燃料，而且其在石油中所占比例较少，不能满足人们对液体燃料的需求，试问如何提高汽油的质量和产量？

解：汽油的沸程是 $80\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ，对应于 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ 的烃类混合物。直接从原油中通过分馏得到的汽油为直馏汽油，其数量仅为原油的 10% 左右，而且抗震性差，辛烷值在 $20\sim 70$ 之间，不能满足飞机、汽车的燃料要求。催化重整可提高汽油辛烷值，也能得到一部分化工原料。加氢精制可提高油品质量。还可采用加入含氧化合物的方法获得高辛烷值的清洁汽油。这些含氧化合物包括甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、醇类、酸酯类及金属有机化合物等。

通过石油的裂化可以将较长链的分子打断变成 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ 的烃类化合物，从而提高汽油产量。通常热裂化在 $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下进行，主要是获得化工原料。而催化裂化是采用催化剂进行裂化，可以获得高质量汽油。

例 11-6. 煤的洁净利用有何意义？试述洁净煤技术及其进展。

解：煤的洁净利用的意义在于减少环境污染问题，是解决能源与环境问题的主导技术之一。洁净煤技术是一项庞大复杂的系统工程，包含从煤的开发到利用的所有技术领域，主要研究开发项目包括煤炭的加工、转化、燃烧和污染控制等。具体方法有煤的汽化、合成气和水煤浆燃烧等。

例 11-7. 5.00 g 焦炭燃烧使 1.00 kg 的水从 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $47\text{ }^\circ\text{C}$ ，计算 1 kg 此焦炭的燃烧热值。已知：水的热容是 $4.18\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ 。

解：(1) 5.00 kg 焦炭燃烧放热量：

$$\Delta H = m \times c \times \Delta t = 1.00\text{ kg} \times 4.18\text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \times 37\text{ K} = 154.7\text{ kJ}$$

(2) 1 kg 焦炭的燃烧值：

$$154.7\text{ kJ} \div 5.00\text{ g} \times 1.00 \times 10^3 = 3.09 \times 10^4\text{ kJ}$$

例 11-8. 拉萨 5 月份平均总太阳辐射能为 $823824\text{ kJ/m}^2\cdot\text{月}$ ，现已自动跟踪的太阳能电池进行光伏转换，其效率为 15%，问 20 m^2 太阳能电池理论上可每天电解制氢多少千克(假设电流效率 90%，电解电压为 1.80 V)

解：(1) 20 m^2 太阳能电池每天形成的电能：

$$\frac{823824\text{ kJ/m}^2\cdot\text{月}}{30\text{ 日/月}} \times 20\text{ m}^2 \times 0.15 = 82382.4\text{ kJ}$$

(2) 电解制氢量：

设电能以表示 $W_{\text{电}}$ ，电量为 Q ，电解电压为 E ，通过电解槽的电量为：

$$Q = W_{\text{电}}/E = 82382.4 \times 10^3 / 1.80\text{ V} = 4.5768 \times 10^7\text{ C}$$

电解制氢量：

$$\frac{4.5768 \times 10^7 C \times 0.9}{96485 C \times 2 / 1 \text{ mol H}_2} \times 2.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2 = 430.3 \text{ g}$$

11.2 试题

一. 填空题

1. 一次能源是指_____；二次能源是指_____；可再生能源是指_____；清洁能源是指_____。煤炭、石油、天然气、核能等都属于一次性_____的常规能源；水电则属于_____能源。
2. 煤是远古时期繁茂植物的残骸埋入地下经长时间的_____、_____和_____作用逐步形成。煤的化学成分可用_____代表。
3. 我国一次能源以_____为主，这一基本状况近期不会明显改变，因此我国大气污染以_____和_____为主。
4. 燃料汽油抗爆震指标是_____。_____的抗震性为 100，_____的抗震性为 0；柴油的抗震性以_____表示。
5. 下列物质按沸点递增的顺序排列为_____。
①柴油 ②凡士林 ③渣油 ④沥青 ⑤煤油 ⑥溶剂油
6. 从植物到优质煤的成煤过程中，各阶段煤的类型里碳氢比由低到高的顺序是_____。
①褐煤 ②无烟煤 ③泥煤 ④植物 ⑤烟煤
7. 秸秆、柴草是我国农村的主要生活能源，燃烧柴草的装置是炉灶，它经历了_____、_____、_____和_____四个阶段，1994 年我国又开始推广_____，2001 年开始推广全气化燃烧装置，促进了能源的合理利用，减轻了对生态环境的破坏。
8. 石油中的烃类有_____烃、_____烃、_____烃三类，一般不含有_____烃，但可由大分子烃裂解获得。
9. 石油在常压下蒸馏得到_____、_____和_____ (按沸点由低到高次序填写)，它们可作液体_____。
10. 同类型烃，其_____越大，蒸发性越小。
11. 高温条件下，润滑油颜色变黑，这是由于_____的结果。
12. 碱性锌锰电池是第三代锌锰电池，它克服了传统锌锰电池_____的缺点，其特征是_____。

二. 判断题

1. 煤、石油、水力能、风能均属于一次能源，而汽油、煤油、氢能、发酵酒精则是二次能源。()
2. 远古时期沉积在海底湖泊的动植物残骸，经千百年的转化过程，由于环境条件的不同，分别形成了石油和天然气，分储于不同构造的地层内。()
3. 天然气的主要成分是丙烷，加压可液化储于钢瓶中，各组分的含量通常随相对分子质量的增大而含量递减。()
4. 氢能作为传统能源的替代能源，最廉价的大批量生产方法是高温水煤气法。()
5. 太阳能是地球上主要能源的总来源。()
6. 煤的干馏是将煤置于隔绝空气的密闭炼焦炉内加热，使煤中有机物逐步分解，得到

- 气态的焦炉气、液态的煤焦油和固态的焦炭。()
7. 以生物质发酵获得的酒精作为汽车燃料, 可减少石油能源的依赖, 以减轻污染。()
8. 石油馏分经催化加氢可除去杂环化合物中的硫、氮、氧等杂质, 从而提高油品质量。()
9. 人们所用的液化石油气、燃料油和润滑油等是原油炼制后得到各种半成品或组分, 按用途和质量要求调配而成。()
10. 生物质燃料来源于大自然, 可自然降解回归自然, 因此是清洁能源。()
11. 汽油、煤油等液体燃料和润滑油都能被氧化。()
12. 能引起环境污染的电池主要有铅蓄电池、镉镍电池、氧化汞电池, 由于锌、锰元素对环境的危害很小, 因此锌锰电池是无污染电池。()

三. 选择题

1. 沼气发酵随原料和条件的不同, 所得沼气的成分也有所变化, 各成分中最主要的是() (约 10%) 和() (约 30%)。
- (A)CO (B)CH₄ (C)H₂S (D)H₂O (E)CO₂ (F)N₂
2. 下列物质中不属于生物质能的是()。
- (A)绿色植物 (B)化石燃料 (C)生活垃圾 (D)放射物质
3. 太阳能是指()的能量。
- (A)由太阳发出的 (B)由太阳发出并辐射给地球
- (C)由太阳发出并由地球表面接受 (D)太阳照射到地球表面并由地球反射
4. 太阳能电池材料有单晶硅、多晶硅、非晶硅、砷化镓等, 其理论效率最低的是()。
- (A)单晶硅 (B)多晶硅 (C)非晶硅 (D)砷化镓
5. 煤焦油是黑色粘稠油状流体, 成分十分复杂, 他们是医药、农药、染料、助剂的原料, 组分中基本不含的是()。
- (A)乙烯 (B)甲烷 (C)苯 (D)酚 (E)菲 (F)萘 (G)蒽 (H)甲苯
6. 下列操作中不属于生物质液化范畴的是()。
- (A)生物质干馏的挥发分合成汽油 (B)生物质干馏的液体产物精馏
- (C)植物种子轧油 (D)生物质发酵制甲醇、乙醇
- (E)生物质厌氧发酵得沼气和沼液 (F)生物质残骸经漫长地质作用成为石油
7. 金属除油清洗剂有多种, 下面()不能作金属清洗剂。
- (A)卤代烃溶剂 (B)表面活性剂水溶液 (C)汽油 (D)纯水
8. 润滑油和沥青的获得, 是通过对石油()。
- (A)常压蒸馏 (B)减压蒸馏 (C)加热裂解 (D)有机合成
9. 焦炉气是煤干馏的重要产物, 所含可燃气的热值高, 其中可燃组分以()和()为最多。
- (A)CO (B)CH₄ (C)H₂S (D)H₂ (E)C_xH_y
10. 电解制氢在 NaOH 或 KOH 水溶液中进行, 氢氧化物的作用是()。
- (A)参与电解反应 (B)提高导电性 (C)中和生成的 H⁺
- (D)稳定电解电压 (E)沉淀由 CO₂ 生成的 Na₂CO₃
11. 国际上(包括我国)已使用无铅汽油, 油中的抗震剂多用()。
- (A)二甲醚 (B)苯酚 (C)正丁醇 (D)甲基叔丁基醚 (E)丁酮

四. 综合分析题

1. 什么是再生能源和非再生能源? 举例说明。

2. 能源的利用和能量守恒定律有何联系?
3. 石油和煤相比, 它们的成因和成分有何异同?
4. 石油炼制工业主要包括哪些过程?
5. 美国、日本把节约的能源列为继煤、石油、自然能(水力、风能、地热、太阳能等)核能之后的“第五常规能源”, 这对我国的能源建设有何启示?
6. 什么是太阳能? 试述目前人类利用太阳能的几种主要途径。
7. 简述液体燃料蒸发时对储运和在发动机中使用时的影响。

11.3 参考答案

一. 填空题

1. 存在于自然界可直接获得而无需改变其形态和性质的能源; 由一次能源经加工、转换或改质而得到的另一类型能源产物; 不会随着人们的使用而减少的能源; 使用消费后不会对环境生态造成污染的能源。非再生; 再生。

2. 高温、高压、细菌; $C_{135}H_{96}O_9NS$ 。
3. 燃煤, 硫氧化物, 悬浮颗粒物。
4. 辛烷值, 辛烷, 正庚烷, 十六烷值。
5. ⑥<⑤<①<②<③<④。
6. ④③①⑤②。
7. 原始炉灶, 旧式炉灶, 改良炉灶, 节能炉灶, 半气化燃烧装置。
8. 烷, 环烷, 芳香, 烯。
9. 汽油, 煤油, 柴油, 燃料。
10. 相对分子质量。
11. 氧化。

12. 漏液; 电解液由原来的中性电解液变为离子导电性更好的碱性电解液, 负极锌由原来的锌片变为锌粉, 使反应面积成倍增长, 放电电流大幅度提高, 重负电荷性能特别好。

二. 判断题

1. √ 2. × 3. × 4. × 5. √ 6. √ 7. √ 8. √ 9. √ 10. × 11. √ 12. ×

三. 选择题

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

四. 综合分析题(略)

第 12 章 化学与生活

12.1 典型试题及解析

例 12-1. 填空题

- (1) 常用燃料有____、____、____、____。煤气生产过程中加入一些有臭味的物质(如硫醇等), 是为了____。天然气主要成分为____。
- (2) 食物中的苦味主要由____产生, 鲜味由____产生。糖精的化学名称为____, 味精的主要成分为____, 天然油脂中的重要成分为____。
- (3) 蛋白质的营养价值取决于所含____的____、____及____上的差异。
- (4) 食物中的蛋白质所含____越接近人体的蛋白质中的____, 它的就越高, 称为____。

(5) 纤维素_____（不能或能）成为人类的主食，关键在于人体中_____。纤维素是单体通过缩合而成的天然高分子化合物，其化学组成和_____一样。

(6) 脂肪的营养价值取决于_____、_____、_____。植物油中营养价值最高的是_____。

(7) 洗涤剂的主要成分是_____，洗衣粉泡沫多少和去污力_____（有或无）直接联系。

(8) 香水由香精、_____和水按一定的比例配制而成。

(9) 直接染料与纤维分子之间以_____和_____相结合，酸性染料所含的磺酸基、羧基与蛋白纤维分子中的氨基以_____相结合，活性染料通过与纤维成_____而使纤维着色。

(10) 糖类包括_____、_____、_____等，虽然人体_____纤维素，但是_____对人体的_____过程具有重要_____的影响。

解：(1) 煤气，液化气，天然气，煤，能够及时发现煤气泄漏，甲烷

(2) 某些无机盐和生物碱，氨基酸，邻磺酰苯酰亚胺钠，谷氨酸钠，甘油三酸酯

(3) 氨基酸，种类，数量，排列顺序

(4) 氨基酸，氨基酸，营养价值，“生理价值越高”

(5) 不能，不含纤维素酶，葡萄糖，淀粉

(6) 脂肪的消化吸收率，必需脂肪酸的含量，脂溶性维生素的含量，大豆油

(7) 表面活性剂，无

(8) 酒精

(9) 范德华力，氢键，离子键，共价键

(10) 糖、淀粉、维生素，不能消化，食物纤维，消化，而有利

例 12-2. 为何说天然气较为安全的燃气之一？

解：天然气不含一氧化碳，也比空气轻，一旦泄漏，立即会向上扩散，不易积聚形成爆炸性气体，安全性较高。

例 12-3. 为什么加入强碱能帮助厨房中油腻的洗涤槽池水流通畅？

解：碱能使不溶于水的油脂皂化为可溶性的脂肪酸钾（钠）盐及甘油，从而易于漂洗，保持水流通畅： $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OOCR})_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{RCOOK}$

例 12-4. 酸性食物用铁锅还是砂锅煮较好？为什么？

解：用砂锅较好，因为在烧煮酸性食物时，铁锅表面的氧化物容易与酸作用脱落下来，使食物变味： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

例 12-5. 为什么在高压锅中比在开口锅的沸水中煮熟食物需要的时间要短？

解：开口锅的沸水压力为一个大气压，最高温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，而高压锅内的蒸气压力约 12.74 N/cm^2 ，最高温度可达到 $124\text{ }^\circ\text{C}$ ，增加一点压力，就很容易把食物烧熟和煮烂，既节省燃料，又缩短做饭时间。

例 12-6. 为何做面包时要在面粉中加入酵母？

解：淀粉 $\xrightarrow[\text{(水解)}]{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ （葡萄糖） $\xrightarrow{\text{酵母中的酒化酶}}$ $2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

CO_2 在面包中生成气泡并使它发起来，烘烤时， CO_2 进一步膨胀，使面包更松软多孔。

例 12-7. 烧烤、烟熏食品和发霉食物对人体分别产生什么样的严重危害？

解：烧烤、烟熏类食品中含有大量的多环芳烃，最具代表性的是苯并芘，它几乎不溶于水，用热水、碱水都无法洗掉，可以诱发胃癌。粮食、油料作物或发酵制品等在储存过程中若发霉，会产生黄曲霉菌，其代谢产物黄曲霉素是迄今知道的最强的致癌物，急性中毒甚至会造成死亡。

例 12-8. 完成下列定影过程的反应式： $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow$

解： $\text{AgBr}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$

例 12-9. 脱毛剂配方中含有碱性 Na_2S 溶液（如 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{S}$ ，其 pH 约为 13），试述脱毛剂的脱去毛发的化学原理。

解：脱毛剂配方中的 Na_2S 使毛发中蛋白质链中的化学键被破坏，通过水解使蛋白质降解成为能被擦掉的可溶性氨基酸和小的肽分子。脱毛剂对皮肤有侵蚀作用，故不应频繁使用。

例 12-10. 试述洗涤剂的去污原理。

解：洗涤作用是由于表面活性剂降低了表面张力而产生润湿、渗透、乳化、分散、增溶等多种作用综合的结果。洗涤剂的去污能力与所含的表面活性剂分子结构密切相关：分子一端为疏水基，能溶于油污（有机物）中；另一端为亲水基，不溶于油污。当把有油污的衣服投入洗涤剂水溶液中，表面活性剂中疏水基部分溶入油污中，使油污表面易润湿并使油污与它附着的衣物逐渐松开，而亲水基部分因不溶于油污而露在油污表面，使油污表面对水有很强的亲和力，在揉搓、搅动等机械作用下，油污便以微小乳浊液滴的形式脱离衣物进入水中，达到去污目的。

例 12-11. 洗洁精是不是越粘稠说明洗涤去污成分越多？为什么？

解：洗洁精生产过程中为改善产品外观，通常还加入没有洗涤作用的增稠剂聚乙烯醇或羧甲基纤维素，所以不能以其粘稠程度来衡量质量。

例 12-12. 是否温度越高，加酶洗衣粉的去污效果越好？为什么？

解：否。酶制剂特别对于血渍、汗渍、奶渍、肉汁等有分解破坏作用，利于迅速清除污垢，加酶洗衣粉所加的酶制剂多为碱性脂肪酶和碱性蛋白酶，所以一般能耐 $\text{pH}=8\sim 10$ 的碱性， $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下可很好发挥作用，但温度高于 $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ 酶就失去活性。

例 12-13. 火焰染色剂为什么可以使焰火呈现五彩缤纷的色彩？

解：火焰染色剂中的阳离子属于碱金属或碱土金属，这些金属的原子半径较大，外层电子能量较低，在高温火焰的作用下易于从基态激发到激发态，激发态电子极不稳定，在短时间内跃迁回低能态，在此跃迁过程中有能量释放，所以就会有焰色反应。不同金属的电子能级不同，因此颜色各不相同。碱金属或碱土金属的能级差正好对应于可见光范围，于是人可以看到五彩缤纷的色彩。

例 12-14. 脂肪有哪些生理功能？

解：氧化功能；促进脂溶性维生素的吸收；调节生理功能。

例 12-15. 怎样消除玻璃中的绿色？

解：向玻璃熔浆里加进一定比例的 MnO_2 作氧化剂，把绿色的亚铁离子氧化成黄色的三价铁离子，四价锰被还原为紫色三价锰离子。黄色和紫色在光学上是互补色，按一定的比例相混可以变成白光，玻璃就变成无色透明的了。

例 12-16. 为什么对肝病患者要供给充足的糖？

解：肝脏中有肝糖，肝糖原储备充足时，肝脏对某些化学物质如 CCl_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、As 等有较强的排解功能，对细菌感染引起的毒血症也有较强的解毒作用。因此，保证身体的糖供给，尤其对肝病患者供给充足的糖十分重要。

例 12-17. 室内装修的“隐形杀手”是什么？

解：当前，室内环境存在着数千种有害物质，其中仅有机污染物就有千种以上，天然放射性核素上百种。而对室内装修，最常见又是最危险的有十多种：氡、放射性、甲醛、苯、聚氯乙烯、挥发性有机物、重金属和可吸入悬浮颗粒等，其中最主要的是：氡、放射性、甲醛、苯和氨等。氡又是其中最重要的杀手。

例 12-18. 室内有害气体的来源有哪些？

解：(1) 来自建筑物本身—建筑施工中使用的混凝土外加剂和氨为主要原料的混凝土，防冻剂主要挥发氨气和氨。

(2) 装修和装修材料—如胶合板、细木工板、中密度纤维板和刨花板等人造板材主要挥

发甲醛。如贴墙布、贴墙纸、化纤地毯、泡沫塑料、油漆和涂料等会挥发苯。

(3) 来自室内使用的家具——一些厂家为了追求利润，使用不合格的人造板材及劣质胶水，制造工艺不规范，结果顾客买回家去，等于买回了一个小型废气排放站。花钱造了“毒气室”！

例 12-19. 建筑涂料中常用的白色颜料有哪些品种？

解：在建筑涂料中常用的白色颜料有：钛白、氧化锌、锌钡白。

钛白(二氧化钛 TiO_2)是一种广泛使用、无毒、稳定的颜料，有两种晶型存在，即金红石型和锐钛型。前者较后者折光指数高，耐光性强、稳定性好，适用于作外墙涂料。氧化锌(ZnO)俗称锌白，在碱性涂料中，有时会使涂料增稠，使用时要特别注意。氧化锌具有一定的防毒效果。锌钡白俗称立德粉，是硫化锌(ZnS)与硫酸钡(BaSO_4)的共沉淀产品。由于经日光长久暴晒易变色、耐候性不好、易脱粉、不宜用于外墙涂料。

例 12-20. 为什么食用甲壳类食物不宜同时服用维生素 C？

解：食用水生甲壳类食物，同时又服用维生素 C，可引起死亡。

因为甲壳类食物，特别是小虾和对虾含有高浓度的五价砷化合物。五价砷化合物是无毒的，但若服用大剂量的维生素 C，会使五价砷转化为剧毒的砒霜。砒霜中毒，可以致死。因此，食用甲壳类食物不宜同时服维生素 C。

例 12-20. 为什么用化肥生发的豆芽不宜食用？

解：一些个体户生发豆芽时，为加速豆芽的生长，往往施用一些化肥，这不仅会使豆芽的质量变坏，失去鲜嫩的美味，而且还给人体健康带来危害。因为生发豆芽所使用的化肥，如硫酸铵、硝酸铵、尿素等都是含氮化合物。这些氮类肥料，在细菌的作用下，可以转变为亚硝胺。亚硝胺是一种强致癌物，可使人得胃癌、食道癌、肝癌。因此，用化肥生发的豆芽不宜食用。买豆芽时要注意，豆芽如果粗壮发水，色泽不正，有氨臊味者，大多是化肥生发的。

例 12-21. 为什么要提倡吃鱼？

解：营养科学研究证明，没有腿的鱼比两条腿的禽好，两条腿的禽比四条腿的兽类好。生活在北极圈的爱斯基摩人因为自古以来长年吃鱼，是全世界冠心病发病率最低的民族。日本人是全世界平均寿命最高的、也是智商最高的民族，据分析均与爱吃鱼类等水产品有关。鱼肉内蛋白质含量约占 15%~20%以上，其中除了含有人体不能合成的八种氨基酸，还含有儿童必需的组氨酸。鱼肉肌纤维短，因此，肉质细嫩，比禽畜的肉更易消化，人体吸收率高达 85%~90%。鱼肉是钙和维生素 B₂、尼克酸的良好来源，尤其还鱼，含有很丰富的碘。海鱼脂肪具有较长的碳链和不饱和脂肪酸，它们是二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)，与人体血小板的功能有关。血小板正常与否，是心血管发病的一个重要因素。当 EPA、DHA 进入人体时，可减少血小板血栓素的生成，稳定血小板的功能，并使血脂降低，从而改善血液的黏度和血液流动性，也减少了血栓的危险性，所以多吃海鱼可以防治动脉硬化、心血管疾病。鱼是老少兼宜的优质蛋白质食物，从心血管疾病早期预防出发，提倡从青少年期养成爱吃鱼的习惯。有些人吃鱼怕腥，腥是鱼死后分解出三甲胺引起的。而三甲胺溶于酒，烧煮鱼加酒，待酒精挥发腥味也会随之消失，从而成为美味佳肴。

12.2 试题

一. 填空题

1. 新鲜的肉呈粉红或鲜红色是由于_____的存在，但当肉在空气中暴露时间过长时，其中的_____离子被空气氧化，成为_____色的_____离子，使肉的颜色变暗加深。

2. 铁锈渍的成分是_____, 一般为棕色或棕黑色, 常用_____来除去衣物上的铁锈, 该过程的反应方程式为: _____。
3. 工业酒精被不法分子当作食用酒精制作假酒而被人饮用后, 会产生_____中毒, 该化合物本身无毒, 而代谢产物有毒, 即代谢产生的_____和_____对人体产生伤害。
4. 化学烫发的基本原理是先用巯基乙酸等破坏原来头发组成蛋白链之间存在的键, 使头发变得柔软并易改变为设计的形状, 头发卷曲成型后再用溴酸钾等_____使头发之间形成新的_____键, 使变软的头发恢复弹性和刚性, 以达到_____目的。室温使用的烫发剂主要成分为_____。
5. 阳离子型洗涤剂的代表物是_____, 其去污能力较阴离子型的_____, 但多具有杀菌能力, 常用作_____。
6. 能够对机体_____或_____产生影响的化学物质称为_____。
7. 一般认为能损害人类健康的化学物质称为_____。药物或多或少都是有一定_____。药物与毒物之间_____, 药物与食物_____区分。
8. 涂料组成中没有颜料和填料的透明体称为_____, 加有颜料和填料的不透明体则称为_____ (磁漆、调合漆、底漆); 加有大量填料的稠厚浆状体称为_____。

二. 判断题

1. 洗涤作用是由于表面活性剂降低了表面张力而产生润湿、渗透、乳化、分散、增溶等多种作用综合的结果。 ()
2. 糖类和脂肪可以制造出人体所需要的蛋白质。 ()
3. 玻璃是无定形的过冷液体。 ()
4. 微晶玻璃是普通玻璃通过淬火处理得到的。 ()
5. 第一个被发现的人体不可缺少的微量元素不是金属, 而是一种非金属碘。 ()
6. 脂肪与油在结构上的区别为脂肪的脂肪酸碳链中有双键。 ()
7. 磺胺类药物的抗菌作用源于含有邻氨基苯磺酰胺基团。 ()

三. 简答题

1. 为什么烧鱼时加醋或加酒可以去掉腥味, 而同时加酒和醋则有特殊的香味?
2. 为何味精不能和酸 (如醋)、碱一起使用, 否则不起调鲜味的作用?
3. 糖精比糖更甜, 是否因此营养价值更高?
4. 为何肥皂不适合在硬水中使用?
5. 为何一般的合成洗涤剂 (洗衣粉) 中都加入三聚磷酸钠?
6. 蚕丝、羊毛是什么纤维? 具有什么特性?
7. 有机氯杀虫剂可以灭杀许多昆虫, 但我国已于 1983 年停止生产和使用, 试说明原因。
8. 人体缺碘或碘过量对健康有何影响?
9. 什么是生物碱? 可待因、阿司匹林 (化学名为乙酰水杨酸) 各有什么医疗作用和毒副作用?
10. 什么是食品添加剂? 对食品添加剂的主要要求是什么
11. 有害的添加剂来自哪些情况?

四. 用最简便的方法鉴别:

- (1) 聚乙烯和聚氯乙烯
- (2) 人造羊毛和羊毛
- (3) 尼龙丝与蚕丝

12.3 参考答案

一. 填空题

1. 血红素，亚铁（或 Fe^{2+} ），红棕色的三价铁（或 Fe^{3+} ）
2. 氧化铁，草酸， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (溶于水，无色) + $3\text{H}_2\text{O}$
3. 甲醇，甲醛，甲酸
4. 二硫（或双硫），氧化剂，二硫（或双硫），固定发型，巯基醇酸胺
5. 季铵型表面活性剂，差，消毒剂
6. 某种生理功能，生物化学过程，药物
7. 毒物，毒性的，无明显界限，难以截然
8. 清漆，色漆，腻子

二. 判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \checkmark 4. \checkmark 5. \checkmark 6. \times 7. \times

提示：2. 天然橡胶的主要成分是聚异戊二烯。

6. 脂肪与油在结构上的区别为油的脂肪酸碳链中一般有双键。

7. 磺胺类药物的抗菌作用源于含有对氨基苯磺酰胺基团。

三. 简答题

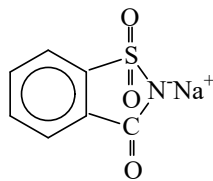
1. 鱼腥味来自鱼身上的甲胺及其同系物二甲胺、三甲胺，尤其是三甲胺，它们均易溶于醋中的乙酸、酒中的乙醇，煮鱼时加醋或加酒使三甲胺等溶解，进而加热挥发以去除腥味。

若同时加入酒和醋，在高温和铁锅催化下，更快生成有香味的乙酸乙酯：



2. 味精是一种氨基酸盐——谷氨酸一钠盐，若加酸则生成谷氨酸，仅有酸味而无鲜味；若加碱则生成谷氨酸二钠盐，仅有苦味而无鲜味。

3. 否。糖精的甜度约为 500，但它不是糖，也不是天然有机化合物，而是人工合成的有



机化合物，其主要成分是糖精钠：

糖精只提供甜味，不会长期滞留人体内，

因此糖精既无毒害，也营养价值。而糖是碳水化合物，除了具有甜味外，还能对人体提供热量，因此糖的营养价值高。

4. 硬水中含有较多的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，会使肥皂中的高级脂肪酸钠生成不溶性絮状沉淀，使肥皂失效，而且这些不溶性盐会粘结于纤维空隙难以洗去，干后使织物变脆易于折断，天气潮湿时又因钙、镁盐易潮解而易发霉，对衣物造成损害。

5. 合成洗涤剂中加入三聚磷酸钠 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的作用主要有：①螯合硬水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，使它们不致沉积到衣物上；②对无机粒子或油脂具有分散、乳化、胶溶作用，增强洗涤剂洁净作用；③起泡作用；④水溶液为弱碱性，尤其利于对酸性污垢的除去有利；⑤有强缓冲作用（pH 值 10~11.5），使洗涤剂水溶液的 pH 值保持在适当范围内；⑥吸湿性差，不易潮解，因而使洗涤剂不易吸潮结块。但在洗涤时不易漂洗，造成磷污染环境，导致水体富营养化。

6. 蚕丝、羊毛均属于天然纤维中的动物纤维，蚕丝由蛋白质构成，光泽明亮，质地柔软，弹性好，吸湿性和透气性好，不怕酸，但却不耐碱，易受虫蛀；羊毛蛋白质中还含有 S 元素，羊毛纤维耐磨、光滑、不透水、保暖、弹性好、热塑性好，同蚕丝一样耐酸不耐碱，对光敏感，易受虫蛀。

7. 有机氯杀虫剂虽然对昆虫灭杀效果好，但长期使用后昆虫会产生耐药性；且这一类杀虫剂不易分解，在环境中累积后会造成严重污染，破坏生态系统；其成分还会在生物体内

富集，从而威胁人类健康；所以这一类杀虫剂已经停产。

8. 缺碘的影响：甲状腺肿、智力障碍、心悸、动脉硬化。碘过量的影响：甲状腺亢进。

9. 生物碱是存在于生物体内的碱性含氮有机化合物。

可待因是吗啡的单甲醚衍生物，它比吗啡的成瘾性小些，是一种强力止痛药。阿司匹林通用性较强，不仅可以止痛，而且可以抗风湿、抑制血小板凝结(预防手术后的血栓形成和心肌梗死)，还是较好的退热药。阿司匹林明显的副作用是对胃壁有伤害。当未溶解的阿司匹林停留在胃壁上时会引起产生水杨酸反应(恶心、呕吐)或胃出血。现在已有肠溶性阿司匹林，可保护胃部不受伤害。

10. 联合国粮农组织(FAO)对食品添加剂所下的定义是：“为了改善食品的外观、质地或贮存性能而加入到食物中的少量非营养性物质。”但人们并不排除既能达到上述目的，又有营养价值的添加剂。一般认为，食品添加剂是出自各种特定的目的(如延长食品的保存时间、增强食品的感官性状：色、香、味、形等)，而加进到食物中的天然物质或合成物质。目前使用的食品添加剂大多是化学合成物质。

对食品添加剂的主要要求是：

① 不含毒性杂质，不破坏食品营养成分和质量及风味。

② 进入人体后，最好能参与人体的正常新陈代谢，或能被正常的解毒过程解毒后排出体外，或因不被消化吸收而排出体外。

③ 食品添加剂在达到一定的工艺效果后，若能在以后的加工、烹调过程中消失或破坏，避免摄入人体，则更为安全。

④ 要有助于食品的生产、加工、制造或贮存等过程，具有保存食品营养素、防止腐败变质，增强感官性状，提高产品质量等作用，并应在较低的使用量的条件下有显著的效果。

⑤ 不得使用食品添加剂来掩盖和贮存食品的缺陷或作为伪造的手段。

可见，对食品添加剂的要求中，最重要的是无毒无害。

11. 有害的添加剂来自两种情况：

(1) 不顾国家标准，使用禁用品种或超量使用添加剂。

(2) 无益加入的添加剂。

如农产品或畜产品在生产过程中，某个时期加进去或加工过程中无益掺混进去的，其中包括：动物或昆虫残体；抗菌素、植物生长调节剂和动物生长刺激素；有毒的微生物或寄生生物；放射性物质、有毒的金属及其化合物；农药残留物；外来的有毒化学物质(包括蒸发液体和溶剂)及加工过程中的残留物等。

四. 解：可通过燃烧来鉴别。

(1) 聚乙烯易燃，离开火焰后仍继续燃烧，表面熔融滴落并发出石蜡气味。聚氯乙烯难燃烧，离开火焰立即熄灭，表面软化并有盐酸刺激气味。

(2) 羊毛接近火焰时，先卷缩，有烧毛发的臭味，烧成的灰卷缩成黑色膨胀易碎的颗粒。人造羊毛则不然。

(3) 蚕丝燃烧与羊毛燃烧相似；尼龙丝则不然。

第 13 章 化学与生命

13.1 典型试题及解析

例 13-1. 填空题

- (1) 研究发现,长期使用我国的铁锅炒菜做饭,可有效地减少缺铁性贫血的发生。其原因是_____。如果在炒菜时加入适量的食用醋,效果会更好,理由是_____。
- (2) 生命现象的基本特征是_____。_____是生命的物质基础。
- (3) 糖类化合物在人体内代谢最终生成_____和_____,同时释放_____。由一种单糖构成的多糖称为_____,由两种或两种以上单糖构成的多糖称为_____。
- (4) 单糖与双糖_____ (有或无) 旋光性, _____ (可或不) 溶于水, 多糖_____ (可或不) 溶于水。淀粉有_____和_____两类,用碘溶液进行检测时,前者呈_____色,后者则变为_____色。淀粉是葡萄糖的高聚物,水解到二糖阶段为_____,完全水解后为_____。
- (5) _____又名几丁质,是自然界中含量仅次于纤维素的一种_____,同时也是地球上数量最大的含_____有机化合物。
- (6) _____是自然界中最丰富的多糖,由于_____,其分子链之间平行排列,紧密结合,形成纤维束,纤维束拧在一起形成的绳状结构再排列起来就形成了纤维素。纤维素结构与直链淀粉结构间的差别在于_____。
- (7) 蛋白质的基本组成单位是_____,有_____种,均为_____,_____是氨基酸分类的依据。蛋白质不完全水解的产物是_____。
- (8) 除了_____的 R 基为 H 外,其他氨基酸的 α 碳原子都是_____,具有旋光特异性。含硫的氨基酸为_____和_____。成人必需氨基酸包括_____,_____,_____,_____,_____,_____,_____和_____八种。对婴儿来说,_____也是必需氨基酸。
- (9) 高浓度中性盐可使蛋白质分子脱水并中和其所带电荷,从而降低蛋白质的溶解度并沉淀析出的性质称为_____。蛋白质受到某些物理或化学因素作用时,引起生物活性丧失、溶解度降低以及其它性质改变的现象称为蛋白质的_____。
- (10) 蛋白质的一级结构指的是_____。维持蛋白质分子中 β -折叠的化学键是_____。任何蛋白质一级结构中的氨基酸序列,根本是取决于_____。
- (11) 维生素根据其溶解性分为_____和_____两大类。维生素对于维持人体的健康十分重要,人体需要的维生素量_____ (较多或较少),此外,人体自身_____ (能或不能) 合成维生素。若维生素不能满足人体生命活动的需要时会引起新陈代谢紊乱,并引发多种疾病,严重时危及生命,这类疾病统称为_____。
- (12) 酶的活性中心是指_____。酶促反应中,决定反应特异性的是_____。_____病与 6-磷酸葡萄糖脱氢酶有关。
- (13) 核酸是_____生物合成不可缺少的物质,又是_____的物质基础。组成核酸的基本单位是_____。维持 DNA 双螺旋横向稳定性的力是_____。碱基_____几乎仅存在于 RNA 中,碱基_____几乎仅存在于 DNA 中。DNA 上某段碱基顺序为 ATCGGC,其互补链的碱基顺序是_____。
- (14) _____指 DNA 分子上一个或多个脱氧核糖核苷酸的异常变化。DNA 分子内发生较大片段交换的一种突变方式称为_____。按功能不同, RNA 分为_____,_____及_____三类,其中_____起传递遗传信息的作用,_____有携带氨基酸的作用,_____不单独存在。
- (15) 细胞在一定的生理或病理条件下,遵循自身的程序,在基因严格调控下发生的主动的细胞自杀现象称为_____,亦称_____。
- (16) 人体中最多的自由基是_____。生物体内的抗氧化防御体系的氧自由基消除机制大致可分为_____和_____。
- (17) 超氧化物歧化酶是一种具有特定_____功能的蛋白质。
- (18) 幼年甲状腺机能不足容易造成_____病;缺碘地区可引起_____。_____分泌不足会引起糖尿病。
- (19) _____为最早用于临床的抗生素。_____抗生素为目前最安全的抗生素之一,红霉

素为其代表,对_____者常以本品治疗。_____抗生素可沉积于发育中的骨骼和牙齿中,反复使用可导致骨发育不良,牙齿黄染,牙釉质发育不良。治疗感染性疾病应有针对性地选用_____,以避免或减少对正常菌群的影响。

(20) 毒品指鸦片、海洛因、冰毒、吗啡、大麻、可卡因等能够使人形成瘾癖的_____药品和_____药品。根据来源,毒品可分为_____、_____和_____三大类。根据毒品对人中枢神经的作用,鸦片类毒品是_____剂,苯丙胺类是_____剂,麦司卡林是_____剂。

解:

- (1) 用铁锅炒菜做饭会使少量单质铁进入人体,与胃酸反应后转变成可被吸收的铁。
- (2) 醋酸与少量单质铁反应,更易生成可被人体吸收的铁。
- (3) 新陈代谢,蛋白质
- (4) 二氧化碳,水,能量,同多糖,杂多糖
- (5) 有,可,可,直链淀粉,支链淀粉,蓝,红棕,麦芽糖,葡萄糖
- (6) 甲壳素,多糖,氮
- (7) 纤维素,分子间氢键作用,D-葡萄糖单位之间的连接方式不同
- (8) 氨基酸,20, α -氨基酸,侧基R不同,肽
- (9) 甘氨酸,手性碳原子,半胱氨酸,甲硫氨酸,赖氨酸,蛋氨酸,亮氨酸,异亮氨酸,苏氨酸,缬氨酸,色氨酸,苯丙氨酸,组氨酸
- (10) 盐析,变性作用
- (11) 蛋白质分子内氨基酸的排列顺序,氢键,DNA上的碱基顺序
- (12) 水溶性维生素,脂溶性维生素,很少,不能,维生素缺乏症
- (13) 结合底物并催化其转变成产物的部位,酶蛋白,蚕豆
- (14) 蛋白质,生物遗传,单核苷酸,碱基对之间的氢键,尿嘧啶,胸腺嘧啶,GCCGAT
- (15) DNA损伤,重排,信使RNA(mRNA),转运RNA(tRNA),核蛋白体RNA(rRNA), mRNA, tRNA, rRNA
- (16) 细胞凋亡,程序性细胞死亡
- (17) 氧自由基,酶抗氧化剂,非酶抗氧化剂
- (18) 生物催化
- (19) 呆小,地方性甲状腺肿,胰岛素
- (20) 青霉素类,大环内酯类,青霉素过敏,四环素类,窄谱抗生素
- (21) 麻醉,精神,天然毒品,半合成毒品,合成毒品,抑制,兴奋,致幻

例 13-2. 判断下列说法是否正确,应如何改正。

- (1) 生命现象的基本特征是新陈代谢。
- (2) 铁、铜、锌、锰、硒、碘、钼等是微量元素。
- (3) 锂、铷、铯、金、钡、铋、铟等元素为微量元素。
- (4) 人类或动植物的三大能源即脂肪、蛋白质和糖类。
- (5) 淀粉是葡萄糖的高聚体,水解到二糖阶段为麦芽糖,完全水解后得到葡萄糖。
- (6) 不同蛋白质的区别在于作为结构单元的氨基酸的种类、数量及排列顺序上的差异。
- (7) 食品中的蛋白质所含氨基酸种类越多,其营养价值越高。
- (8) 动物脂肪中几乎不含维生素。
- (9) 动物体摄入体内的糖类均以糖原形式贮存。
- (10) 氨基酸是两性物质,它在溶液中的带电情况,随溶液的pH值而变化。
- (11) 非必需氨基酸即人体不需要、不一定必需摄取的氨基酸。
- (12) 环境pH大于pI时蛋白质分子带正电荷;pH小于pI时蛋白质带负电荷;pH等于pI时蛋白质所带净电荷为零,此时溶解度最大。

- (13) 蛋白质变性作用涉及共价键的断裂。
- (14) 盐析作用并不引起蛋白质变性，可用于蛋白质分离。
- (15) 核酸的一级结构指核苷酸的排列顺序。核酸的二级结构是指多聚核苷酸链内或链间相互作用折叠卷曲而成的构象。
- (16) tRNA 携带 DNA 遗传信息，在蛋白质合成中起传递遗传信息的作用。
- (17) 氧自由基的化学性质极为活泼，所以对生物体有害。
- (18) 维生素 B 族和 C（抗坏血酸）是脂溶性维生素。维生素 A、维生素 D、维生素 E、维生素 K 水溶性维生素。
- (19) 某一种激素只能对某些组织细胞或某些代谢过程，甚至只能对某一种酶的活性发生调节作用，即各种激素作用的特异性。
- (20) 治疗感染性疾病应尽可能选用广谱抗生素，以达到更好的杀菌效果。

解：

- (1) 正确。
- (2) 正确。
- (3) 错。

改正：锂、铷、铯、金、钽、铈、铀等尚未确定其生物功能的元素为中性元素。

- (4) 正确。
- (5) 正确。
- (6) 正确。
- (7) 错。

改正：食品蛋白质所含氨基酸越接近人体蛋白质中的氨基酸，其营养价值越高。

- (8) 正确。
- (9) 错。

改正：动物体摄入体内的糖类大部分转变成甘油三酯贮存在脂肪组织中，只有小部分以糖原形式贮存。

- (10) 正确。
- (11) 错。

改正：非必需氨基酸并不是说人体不需要这些氨基酸，而是说人体可以自身合成或由其它氨基酸转化而得到，不一定必需从食物直接摄取不可的氨基酸。

- (12) 错。

改正：环境 pH 大于 pI 时蛋白质带负电荷，pH 小于 pI 时蛋白质带正电荷，pH 等于 pI 时蛋白质溶解度最小

- (13) 错。

改正：蛋白质变性作用的实质是由于维持蛋白质高级结构的次级键遭到破坏而造成天然构象的解体，但未涉及共价键的断裂。

- (14) 正确。
- (15) 正确。
- (16) 错。

改正：mRNA 携带 DNA 遗传信息，在蛋白质合成中作为合成蛋白质的模板，起传递遗传信息的作用。

- (17) 错。

改正：生物体内的氧自由基是不断产生、不断利用又不断被消除的过程，只有当氧自由基不断增加至消除不掉时，才会对生物体有害。

- (18) 错。

改正：维生素 B 族和 C（抗坏血酸）是水溶性维生素。维生素 A、维生素 D、维生素 E、维生素 K 脂溶性维生素。

(19) 正确。

(20) 错。

改正：抗生素抗菌谱越广，受杀灭或抑制的正常菌群越多，治疗感染性疾病应根据病原菌有针对性地选用窄谱抗生素，以避免或减少对正常菌群的影响。

例 13-3. 选择题

- (1) 吸入或食用下列物质不会引起人体中毒的是()。
- (2) (A) CO (B) CH₃OH (C) NaCl (D) NaNO₂
- (3) 人体血液中钾元素若含量偏高，会引起心脏衰竭甚至死亡；若含量偏低，又会影响肌肉和神经功能，这时就需要补充钾。最可能作医用含钾化合物的是()。
- (4) (A) KNO₂ (B) K₂CO₃ (C) KCl (D) KOH
- (5) 有些食物近似的 pH 如下：葡萄 3.5~4.5，苹果 2.9~3.3，牛奶 6.3~6.6，鸡蛋清 7.6~8.0。当人体胃酸过多时，适合食用的食物是()。
- (6) (A) 葡萄 (B) 苹果 (C) 牛奶 (D) 鸡蛋清
- (7) 日常生活中人们常喝纯净水，市场上出售的纯净水有一些是蒸馏水。对于这一类纯净水的下列说法正确的是()。
- (8) (A) 能够导电 (B) 含人体所需矿物质和多种微量元素
(C) pH = 0 (D) 清洁纯净，但不适于长期饮用
- (9) 人体缺铁可以用下列何种物质补充()。
- (10) (A) 乳酸亚铁 (B) FeCl₃ (C) FeCl₂ (D) Fe(OH)₃
- (11) 维持蛋白质二级结构的主要化学键是()。
- (12) (A) 盐键 (B) 疏水键 (C) 肽键 (D) 氢键
- (13) 关于蛋白质分子三级结构的描述，其中错误的是()。
- (14) (A) 天然蛋白质分子均有这种结构。
- (15) (B) 具有三级结构的多肽链都具有生物学活性。
- (16) (C) 三级结构的稳定性主要是次级键维系。
- (17) (D) 亲水基团聚集在三级结构的表面。
- (18) (E) 决定盘曲折叠的因素是氨基酸残基。
- (19) 具有四级结构的蛋白质特征是()。
- (20) (A) 分子中必定含有辅基。
- (21) (B) 每条多肽链都具有独立的生物学活性。
- (22) (C) 在两条或两条以上具有三级结构多肽链的基础上，肽链进一步折叠，盘曲形成。
- (23) (D) 依赖肽键维系四级结构的稳定性。
- (24) (E) 由两条或两条以上具有三级结构的多肽链组成。
- (25) 蛋白质变性是由于()。
- (26) (A) 氨基酸排列顺序的改变 (B) 氨基酸组成的改变
- (27) (C) 肽键的断裂 (D) 蛋白质空间构象的破坏
- (28) (E) 蛋白质的水解
- (29) 变性蛋白质的主要特点是()。
- (30) (A) 粘度下降 (B) 溶解度增加
- (31) (C) 不易被蛋白酶水解 (D) 生物学活性丧失
- (32) (E) 容易被盐析出现沉淀

(33) 毒品严重危害人与社会，冰毒的化学式为 $C_{10}H_{15}N$ ，以下叙述正确的是()。

(34) (A) 不完全燃烧时会生成 CO (B) 完全燃烧时的生成物只有两种

(35) (C) 相对分子质量为 135 (D) 是一种无机化合物

(36) 抗体是在抗原影响下机体产生的()。

(37) (A) 多糖 (B) 蛋白质 (C) 脂肪 (D) 核酸

解：(1) C (2) C (3) D (4) D (5) A (6) D

(7) B (8) E (9) D (10) D (11) A (12) B

例 13-4. 为什么有些元素是生命必需元素？

解：这些元素不仅是生物分子的组成成份，而且有特异性的功能。如 Ca、P 作为结构材料构成骨骼和牙齿；C、O、H、N、S 构成生物大分子；有的金属离子组成金属酶； Ca^{2+} 与氨基酸中的羧酸结合起到传递某种生命信息的作用； K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 等起到维持体液中水、电解质平衡、酸碱平衡的作用。此外，微量元素虽然总含量低，但与人体健康密切相关，有些疾病的发生与微量元素的平衡失调有关。

例 13-5. 构成生命的基本物质是哪几类有机化合物？

解：构成生命的基本物质的有机化合物是糖、脂类、蛋白质、核酸四类。

例 13-6. 米饭或馒头的主要成份是淀粉，但在咀嚼米饭或馒头时，为何会感觉到有甜味？

解：淀粉本身无甜味，但在人体中酶的作用下，与水反应，最终生成有甜味的葡萄糖。

例 13-7. 有毒金属元素的促排剂一般应满足何种条件？

解：有毒金属元素的促排剂一般应满足以下条件：①螯合剂及其与金属离子形成的配合物必须对人体无毒；②金属离子与螯合剂形成配合物的稳定性必须大于该金属与体内生物大分子形成配合物的稳定性；③金属离子与螯合剂形成的配合物应为水溶性，便于排出体外。

但必须注意有些螯合剂缺乏选择性，在排除有毒金属离子的同时，也可能螯合其它一些生命所必需的金属元素而一起排出体外。如以 EDTA 促排铅时，常会导致血钙水平的降低，引起痉挛，需改用 $Na_2[CaEDTA]$ 即可顺利排铅而保持血钙不受影响。

例 13-8. 医学上 $BaCO_3$ 和 $BaSO_4$ 中的一种可以作为钡餐，用以在透视胃时诊断胃是否发生病变，而另一种则不能，而且误食后还会使人发生重金属中毒。试说明原因。

解：硫酸钡不溶于水，也不溶于酸，故可以作为钡餐。碳酸钡不能作钡餐，因其可以与胃酸（盐酸）反应，生成可溶于水的钡离子，故有毒性。

例 13-9. 酶是生物催化剂，它与一般化学催化剂的作用特点有何不同？

解：酶是一类由生物细胞产生、以蛋白质为主要成分、具有催化活性的生物催化剂，其催化作用特点主要有以下方面：①催化效率高，催化活性远远高于普通化学催化剂；②具有高度选择性（反应专一性、底物或结构专一性、立体专一性、几何专一性）；③反应条件温和，活化能低，对周围环境变化敏感。

例 13-10. 简述蛋白质盐析与变性现象的不同之处。

解：向蛋白质溶液中加入某些浓的无机盐溶液可使蛋白质的溶解度降低而析出，称为盐析；盐析是可逆过程，加水后可溶解。

蛋白质受到加热、外加酸碱、某些重金属盐、有机物、射线等因素影响发生凝结而沉淀的过程称为变性。蛋白质变性后丧失可溶性，失去生理活性，是不可逆过程。与盐析有本质的区别。

例 13-11. 具体写出蛋白质的一至四级结构分别代表什么？

解：蛋白质的一级结构专指多肽链中氨基酸（残基）的连接方式和排列顺序，一级结构的主要连接键是肽键，还有少量的二硫键。

蛋白质的二级结构是指蛋白质分子中某一段肽链的局部空间结构，也是该肽链主链骨架原子的相对空间位置，并不涉及氨基酸残基侧链的构象。

蛋白质的三级结构是指整条肽链中全部氨基酸残基的相对空间位置,也就是整条肽链所有原子在三维空间的排布位置。维持其结构形成与稳定的主要次级键有:疏水键、氢键,离子键、Van der Waals 力等。三级结构包括主链、侧链构象,是主链构象二级结构基础上,由于侧链 R 基团相互作用,进一步折叠盘曲构成。

蛋白质的四级结构是指各具独立三级结构的多肽链亚基的空间排布及亚基接触部位的布局 and 相互作用,是蛋白质最高层次空间结构,亚基单独存在时不具生物活性,只有按特定组成与方式装配形成四级结构时,蛋白质才具有生物活性。

例 13-12. 简述物质代谢的特点。

解: ①整体性:体内各物质包括糖、脂肪、蛋白质、水、无机盐、维生素等的代谢不是孤立,而是同时进行,且彼此相互联系、相互转变、相互依存而构成统一的整体。②各组织、器官的物质代谢各具特色。③机体存在精细的代谢调节机制,不断调节各种物质的代谢强度、方向和速度以适应内、外环境的变化。④各种代谢物均有各自共同的代谢池。⑤ATP 是机体能量利用的共同形式。⑥参与还原合成代谢的还原酶多以 NADPH 为辅酶而提供还原当量。

例 13-13. 简述复制与转录的异同点。

解: 相同点:都以 DNA 为模板,遵循碱基互补配对原则,都在细胞核内进行。

不同点:转录以 DNA 单链为模板而复制以双链为模板;转录用的无引物而复制以一段特异的 RNA 为引物;转录和复制体系中所用的酶体系不同;转录和复制的配对的碱基不完全一样,转录中 A 对 U,而复制中 A 对 T,而且转录体系中有次黄嘌呤碱基的引入。

例 13-14. 简述使用抗生素应掌握的原则。

解: 严格掌握适应症,根据抗生素的抗菌谱、疾病的临床诊断及细菌学检查等选择用药。能用窄谱的就不用广谱的,能用低级的就不用高级的,应严格控制联合用药,可用可不用的尽量不用。另外,还应根据患者的病情、体质、肝肾功能等确定适宜的使用方法,剂量要适当,疗程要足够。

例 13-15. 为什么对肝病患者要供给充足的糖?

解: 肝糖原储备充足时,肝脏对某些化学物质如 CCl_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、As 等有较强的排解功能,对细菌感染引起的毒血症也有较强的解毒作用。因此,保证对身体的糖供给,尤其是对肝病患者供给充足的糖十分重要。

例 13-16. 人体酮酸中毒是如何产生的?

解: 摄入人体的糖类释放的热能有利于蛋白质的合成和代谢,并能减少蛋白质的消耗所产生的热能损失。如果饮食中糖类不足,便需要更多的脂肪来满足人类热量的消耗。脂肪在氧化时会积累中间产物酮酸,若酮酸积累过量就会引起酮酸中毒。一般饮食中糖、蛋白质、脂肪比例恰当就不会发生酮酸中毒。

例 13-17. 什么是生物碱?可卡因、阿司匹林各有什么医疗作用和毒副作用?

解: 生物碱是指一类来源于生物界(以植物为主)的含氮有机化合物。多数生物碱分子具有较复杂的环状结构,且氮原子在环状结构内,大多呈碱性,一般具有生物活性。但有些生物碱并不完全符合上述生物碱的含义,如麻黄碱的氮原子不在环内,咖啡不显碱性等。

可卡因、阿司匹林都是有效的止痛药。阿司匹林通用性较强,不仅可以止痛,还可以抗风湿、抑制血小板凝结,还是较好的退烧药,其明显的副作用是未溶解的阿司匹林对胃壁有伤害,会引起水杨酸反应(恶心、呕吐)或胃出血。可卡因若长期服用则有成瘾性,目前在国际和国内都是严厉禁止的毒品。

13.2 试题

一. 填空题

1. 碘是人体必需的重要微量营养元素之一。为消灭碘缺乏症，人们食用的碘盐中添加的碘盐的成份为_____。
2. 植物体内分布最广又呈游离状态的低聚糖是_____。自然界中最丰富的多糖是_____。麦芽糖是_____在 α -淀粉糖转化酶作用下的水解产物。
3. 淀粉有_____和_____两类。用碘溶液检测时，_____呈显蓝色，而_____与碘接触时则变为红棕色。煮熟的糯米及其制品比普通的粳米、籼米制品粘得多，是因为糯米中所含_____比较多，其平均分子量较高，熟化后形成_____；其结构呈树枝状，熟化时体积膨胀，其支链也随之展开，分子间_____增大，宏观表现为粘稠度增大。
4. 肝糖原分解的直接产物为_____。降低血糖的激素是_____。肾脏分泌的 NH_3 是血氨的来源之一，其中的氨来自_____。
5. 人体活动主要的直接供能物质是_____。肌肉中能量的主要贮存形式是_____。
6. 由非糖物质乳酸、丙酮酸、甘油、生糖氨基酸等转变成糖原或葡萄糖的过程称为_____，该过程只在肝脏、肾脏发生。
7. _____循环又称 Cori 循环，指将肌肉内的糖原和葡萄糖通过糖酵解生成_____，进入血中运输至肝脏，在肝内乳酸异生成葡萄糖并弥散入血，释入血中的葡萄糖又被肌肉摄取利用，构成的循环过程。
8. 不饱和脂肪酸营养价值比饱和脂肪酸高，是因为前者含有_____，在人体内还可以捕捉_____，发生加成反应，起清除体内垃圾的作用。
9. 组成蛋白质的氨基酸有_____种，且都_____，_____是氨基酸分类的依据。结合蛋白按其_____不同分为核蛋白、磷蛋白、金属蛋白等。谷类蛋白质的限制氨基酸是_____。
10. 蛋白质是两性电解质，其酸碱性质取决于_____。_____是蛋白质结构中的主键。当所处环境 pH 大于 pI 时蛋白质带_____电荷，pH 小于 pI 时蛋白质带_____电荷，pH 等于 pI 时蛋白质所带净电荷为_____，此时_____最小。
11. 不同蛋白质的含氮量颇为相近，平均含量为_____ %。在蛋白质分子中，一个氨基酸的 α 碳原子上的_____与另一个氨基酸 α 碳原子上的_____脱去一分子水形成的键称为_____，它是蛋白质分子中的基本结构键。
12. 蛋白质二级结构的基本形式有：_____、_____、_____、_____。
13. _____的结构单体是核苷酸，一个核苷酸包括_____、_____和_____。核苷是一种糖苷，由_____和_____缩合、以_____键相连接而成。核苷酸水解得到的碱基有_____和_____。
14. _____有两类。
15. 核酸的一级结构指_____的排列顺序。核酸的二级结构是指_____链内或链之间通过_____、_____、_____等相互作用折叠卷曲而成的构象。
16. _____是遗传信息的载体，主要存在于细胞核内。_____与蛋白质合成密切相关，主要分布在细胞质中。
17. DNA 可自身复制，也可转录成_____，再翻译成_____，这种遗传信息的传递和表达方式，即为_____，RNA 也可以反转录生成 DNA，是对该法则的补充。
18. 生物体内的_____主要包括超氧化物歧化酶、过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶等。
19. 南瓜、桃、杏、橘子等橙色植物中包含的抗氧化剂主要是_____。菠菜、韭菜等绿色植物中包含的抗氧化剂主要是_____和_____。蕃茄、西瓜等红色植物中包含的抗氧化剂主要是_____。
20. 某激素作用的器官称为该激素的_____，被作用的细胞称为_____，在细胞上特定结合某激素的成分，称为该激素的_____。性激素包括_____和_____两类，化学本质均属_____。下丘脑激素是由神经细胞分泌的_____激素。

21. 根据药理学原理,大麻、古柯叶、柯卡因、鸦片、吗啡、海洛因等是_____药品,苯丙胺、巴比妥、安定等是_____药品。冰毒的化学成分是_____,大麻类毒品主要活性成分是_____,K粉成分为_____。

二. 判断题

1. 生命必需元素对人体是绝对无害的。 ()
2. 植物体内分布最广又呈游离状态的低聚糖是蔗糖。 ()
3. 维生素、蛋白质、脂类、碳水化合物和无机盐类共同提供生命所需能量并构成组织。 ()
4. 甲壳素在自然界中含量仅次于纤维素的一种蛋白质,同时也是地球上数量最大的含钙有机化合物。 ()
5. 组成蛋白质的基本单位是肽链。 ()
6. 单纯蛋白质分子中只含一种氨基酸,结合蛋白质分子中含多种氨基酸。()
7. 奶、蛋、鱼、肉中的蛋白质属于完全蛋白质;肉皮中的胶原蛋白是不完全蛋白质。 ()
8. 蛋白质变性是不可逆过程。 ()
9. 核酸是细胞核内一类酸性物质,也是生物体中最基本、最重要的生命物质。()
10. 在多核苷酸链中,脱氧核糖核苷酸的排列顺序称为DNA的一级结构。由于脱氧核糖核苷酸的差异主要是碱基不同,因此也称为碱基序列。 ()
11. DNA主要存在于细胞核内。RNA主要分布在细胞质中。 ()
12. 超氧化物歧化酶是一种具有特定生物催化功能的氨基酸。 ()
13. 呆小病是由于幼年甲状腺机能过量造成的。 ()
14. 维生素是人体必须营养素,所以需要通过食物大量补充。 ()
15. 胰岛素分泌不足会引起血糖含量升高,过多的葡萄糖由尿中排出,称为糖尿病。 ()
16. 青霉素类抗生素为最早用于临床的抗生素。四环素类抗生素可导致骨骼及牙釉质发育不良。 ()
17. 随着新型抗生素的不断出现,细菌对抗生素的耐药性也不断升级,日益成为临床治疗中的难题。 ()
18. 鸦片是半合成毒品,海洛因是天然毒品,冰毒是合成毒品。 ()
19. 鸦片类毒品能抑制中枢神经系统,具有镇静和放松作用;苯丙胺类能刺激中枢神经系统,使人产生兴奋;麦司卡林能使人产生幻觉,导致自我歪曲和思维分裂。 ()
20. 根据毒品的存在状态,可分为软性毒品和硬性毒品。软性毒品如K粉、摇头丸、大麻等,硬性毒品如海洛因等。 ()

三. 选择题

1. 糖类碳水化合物主要通过以下何种反应提供能量()。
(A) 分解反应 (B) 氧化反应 (C) 取代反应 (D) 加成反应
2. 以下是葡萄糖高聚体的是()。
(A) 淀粉 (B) 蛋白质 (C) 己糖 (D) 果糖
3. 蛋白质水解主要产生()。
(A) 盐和水 (B) 组成它的氨基酸和多肽
(C) 弱酸和强碱 (D) 有机高分子化合物
4. 组成蛋白质的氨基酸主要有()。
(A) 50种 (B) 30种 (C) 20种 (D) 10种
5. 构成蛋白质的氨基酸是()。

(A) α -氨基酸 (B) β -氨基酸 (C) L-氨基酸 (D) D-氨基酸

6.不会引起蛋白质变性作用的是()。

(A) pH 改变 (B) 重金属离子 (C) 搅拌 (D) 辐射

7.多肽链的 α -螺旋和 β -折叠属于蛋白质的()。

(A) 一级结构 (B) 二级结构 (C) 三级结构 (D) 四级结构

8.核酸的组成成分为()。

(A) 碱基、磷酸、戊糖 (B) 多核苷 (C) 碱基 (D) 核苷

9.不属于国际奥委会所规定的禁用药物的是()。

(A) 麻醉镇痛药 (B) 利尿药 (C) 抗生素 (D) 肽激素

10.克山病、大骨节病是由于人体缺乏微量元素()引起。

(A) 碘 (B) 硒 (C) 钙 (D) 锌

11.下列物质中属于毒品的有()。

(A) 赖氨酸 (B) 黄曲霉素 (C) 海洛因 (D) 冰毒

12.下列说法中正确的是()。

(A) 癌基因是生物体本身不具有的。

(B) 通过基因工程技术可将抑癌基因引入生物体内抑制细胞癌变。

(C) 因胆固醇能引起高血压、动脉粥样硬化等疾病，因此它对人体没有价值。

(D) 氟可以防止龋齿，所以食用越多越好。

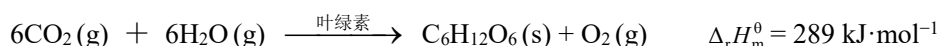
(E) 硒能治疗克山病和大骨节病，所以人应尽可能多补充它。

四. 简答题

1. 铬元素是否对人体有害？
2. 为什么米、面等粮食煮熟后可以用作浆糊？
3. 生吃鸡蛋是否更有营养？
4. 简述 DNA 分子双螺旋结构模型的要点。
5. 说明 DNA 分子在生物体内的合成方式。
6. 为何甲状腺机能亢进的人通常较为消瘦？
7. 抗生素与消炎药或感冒药是否等同？
8. 不同抗生素是否可以同时使用？
9. 为什么小孩容易患龋齿病？有何预防措施？
10. 简述微量元素锌在人体内的作用。
11. 哪些会引起人类癌症？举出三个日常生活中常见的致癌化学物质。
12. 酶催化反应有什么特点？

五. 计算题

植物的光合作用是生命世界最重要、最基本的化学反应之一，是绿色植物在太阳光下，凭借自身的叶绿素将空气中的 CO_2 和 H_2O 转变成碳水化合物，同时放出 O_2 。该过程可以用下列热化学方程式表示：



试计算每生成 1.00 kg 碳水化合物需要吸收多少太阳能？

13.3 参考答案

一. 填空题

1. 碘酸钾（或 KIO_3 ）
2. 蔗糖，纤维素，淀粉
3. 直链淀粉，支链淀粉，直链淀粉，支链淀粉，支链淀粉，高分子溶液，运动阻力
4. 葡萄糖，胰岛素，胺类物质的分解
5. ATP，磷酸肌酸
6. 糖异生
7. 乳酸，乳酸
8. 双键，自由基
9. 20, α -氨基酸，侧基 R 的不同，辅基，赖氨酸
10. 肽链上的可解离的 R 基团，肽键，负，正，零，溶解度
11. 氮，16，氨基，羧基，肽键
12. α -螺旋， β -折叠， β -转角，无规卷曲
13. 核酸，一个碱基，一个核糖，一个磷酸根，戊糖，碱基，糖苷，嘌呤碱，嘧啶碱
14. （组成核酸的）核苷酸，多聚核苷酸，氢键，离子键，范德华力
15. DNA，RNA
16. RNA，蛋白质，中心法则
17. 酶抗氧化剂
18. 胡萝卜素，维生素 C，维生素 E，番茄红素
19. 靶器官，靶细胞，受体，雄性激素，雌性激素，类固醇，神经
20. 麻醉，精神，甲基苯丙胺，四氢大麻酚，氯胺酮。

二. 判断题

- | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. × | 2. √ | 3. × | 4. × | 5. × | 6. × | 7. √ | 8. × |
| 9. √ | 10. √ | 11. √ | 12. × | 13. × | 14. × | 15. √ | 16. √ |
| 17. √ | 18. × | 19. √ | 20. × | | | | |

提示：1. 必需元素和有害元素无绝对界限，不足和过量均会发生疾病，关键在于是否具有适当的数量、化合价、结合态及存在位置。

3. 维生素不同于蛋白质、脂类、碳水化合物和无机盐类，不提供能量，一般不构成组织，多数必须由食物供给。

4. 甲壳素是自然界中含量仅次于纤维素的一种多糖，同时也是地球上数量最大的含氮有机化合物。

5. 组成蛋白质的基本单位是氨基酸。氨基酸通过脱水缩合形成肽链。

6. 单纯蛋白质分子中只含氨基酸残基，结合蛋白质分子中除氨基酸外还有非氨基酸物质（辅基）。

8. 蛋白质变形有些可逆，有些是不可逆的。当变性条件不剧烈时，变性是可逆的，除去变性因素后，变性蛋白可重新回复到原有的天然构象，恢复或部分恢复其原有生物活性。

12. 超氧化物歧化酶是一种具有特定生物催化功能的蛋白质。

13. 呆小病是由于幼年甲状腺机能不足造成的。

14. 机体对维生素的需求很少，每天仅以毫克或微克计算，但维生素不能在体内合成或合成量不足，所以必须由食物来适量补充。

18. 鸦片是天然毒品，海洛因是半合成毒品，冰毒是合成毒品。

20. 根据毒品对人的危害程度，分为软性毒品和硬性毒品。软性毒品如 K 粉、摇头丸、大麻等，硬性毒品如海洛因等。

三. 选择题

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

四. 简答题

1. 不一定。同一元素不同价态对生物体的生理功能的影响不同，+6 价 CrO_4^{2-} 有毒，而 Cr^{3+} 则是人体必需的，通常用还原剂将 +6 价的 CrO_4^{2-} 还原为 +3 价的 Cr^{3+} 。

2. 以淀粉为主要成分的米、面等粮食煮熟后，淀粉颗粒体积膨胀乃至完全破裂，直链淀粉和支链淀粉的高分子均分散在溶液中，其直链或支链在溶液中充分展开，分子间相对运动的阻力因支链相互交叉甚至绞在一起而增大，宏观表现为粘稠度增大，因此可以用作浆糊。

3. 否。禽蛋中蛋清蛋白的分子是螺旋链状的紧密结构, 故生吃不易消化。另外, 生蛋中不可避免存在一些细菌, 很不卫生。只有把蛋煮熟, 既消灭了细菌, 又使其中的蛋白质变性, 结构松弛, 易与胃酸和酶作用, 也更易于消化吸收。

4. DNA 分子双螺旋结构模型于 1953 年提出, 据此模型, DNA 以两股核苷酸链存在, 在双链之间存在着根据其碱基性质的严格的两两配对关系, 即碱基互补原则: 一条链上的碱基 A 与另一条链上的碱基 T 之间通过两个氢键配对, 而 G 和 C 之间通过三个氢键配对。DNA 双螺旋模型为从分子水平上揭示生命现象的本质奠定了基础, 是生命科学的重要里程碑。

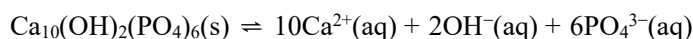
5. DNA 合成有三种方式: ①DNA 复制。细胞增殖时, DNA 通过复制使遗传信息从亲代传递到子代, 是细胞内 DNA 最主要的合成方式。②修复合成。DNA 受到损伤后进行修复, 需要进行局部的 DNA 的合成, 用以保证遗传信息的稳定遗传。③反转录合成。以 RNA 为模板, 由反转录酶催化合成 DNA, 是 RNA 病毒的复制形式。

6. 这是因为过量甲状腺素具有解偶联作用, 使物质氧化过程中产生的能量不能合成 ATP, 却变成热能而散失。由于体内缺乏可利用的能量, 蛋白质、糖元的合成受影响, 但氧化旺盛, 耗氧增加, 不仅不能促进蛋白质的合成, 反而促进蛋白质的分解, 故甲状腺机能亢进的病人, 其基础代谢率常高于正常值, 人通常较为消瘦。

7. 否。抗生素与消炎药或感冒药不同。抗生素适用于细菌引起的炎症, 对无菌性炎症无效。同理, 抗生素也不宜用于治疗病毒性感冒。若滥用, 则会杀死体内正常有益细菌, 引起菌群失调, 导致其他疾病。

8. 可以。抗生素联用是为了提高疗效, 降低毒性, 延缓或减少耐药性的产生。但不合理联合用药不仅不会增加疗效, 反而可能降低疗效, 增加不良反应或细菌耐药性。因此, 联合用药应予以严格控制, 同时应避免联合使用毒性相同的抗生素。

9. 牙釉质的主要成分是羟基磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, 在口腔中存在如下平衡:



小孩往往喜欢糖果, 糖吸附在牙齿上被细菌作用氧化成乳酸, 产生 H^{+} , 中和以上平衡式中的 OH^{-} , 使平衡右移, 羟基磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6(\text{s})$ 溶解, 腐蚀牙齿。一旦牙齿被酸腐蚀溶解, 形成小洞, 吃饭及其他食品时就更容易使残渣残留在洞内, 进而加速侵蚀, 久而久之, 形成龋齿。

氟是人体内的一种微量元素, 也是牙齿的组成部分, 能被牙釉质中的羟基磷灰石吸附, 形成致密坚硬的氟磷灰石保护层, 抵抗酸对牙齿的腐蚀。氟缺乏会减弱牙齿釉质的抗腐蚀能力, 是产生龋齿的主要原因, 小孩吃糖是导致龋齿形成的诱因。因此, 在低氟地区, 小孩应适当补充微量元素氟。少吃糖果, 并注意养成良好的口腔卫生习惯。形成小的龋洞时及时进行窝沟封闭, 才能有效防止龋齿发生。

10. 锌是人体内不可缺少的微量元素之一, 是构成人体多种蛋白质所必需的元素, 它与酶的构成有关系, 200 种以上的酶中含有锌元素。锌参与糖类、脂类、蛋白质及核酸的合成与降解过程, 缺锌会导致代谢紊乱及病理变化。

锌与维生素的代谢有关。锌可维持血浆中的维生素 A 的水平, 血清和头发中的锌减少时, 维生素 A 的含量限制降低。补锌还可以减少维生素 C 的排出量, 提高机体抗病能力。锌还是参与生物免疫的重要元素。它能调节金属酶的功能, 保持生物膜的完整性, 参与 DNA、RNA 及蛋白质的合成等。缺锌导致胸腺发育不良, 胸腺激素分泌减少, 影响淋巴细胞的成熟, 造成机体免疫功能的缺陷, 还使参与细胞免疫和体液免疫的脾脏的质量下降。补锌则增强脾脏功能, 提高血清抗体水平, 使机体的抗肿瘤和抗感染能力得到提高。锌能影响细胞分裂、生长和再生, 促进生长和发育, 还能改善食欲及消化功能。对生长发育期的儿童和青少年至关重要。

11. 引起人类癌症的因素很多, 有物理的(包括紫外线、X 射线、电离辐射)、化学的和生物的(包括某些化学试剂, 病毒感染)。日常生活中常见的致癌化学物质现已定论的有 30 多种, 如黄曲霉素、亚硝胺、多环芳烃中的 2, 3-苯并芘等。

12. 酶催化反应的特点是催化效率高, 有强大的催化能力; 高度专一性, 反应机理复杂。

五. 计算题

$$E = 1.61 \times 10^3 \text{ kJ}$$

综合性试题

综合性试题(一)

一. 判断题

1. 在缓冲溶液中, 只要每次加少量强酸或强碱, 无论添加多少次, 缓冲溶液始终具有缓冲能力。 ()
2. 共价单键一般是 σ 键, 而共价双键一定有一个 π 键。 ()
3. 在电池反应中, 电动势越大的反应速率越快。 ()
4. 一切非极性分子中的化学键都是非极性键。 ()
5. 在 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 配合物中, Cu^{2+} 的配位数是 2。 ()
6. 标准态下, 反应式 $\text{C}(\text{金刚石}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应热能表示的 CO_2 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15K)。 ()
7. 加入催化剂能使反应速率加快, 其平衡常数也随之增大。 ()
8. 四种基本晶体中都有独立存在的小分子。 ()
9. 室温下导电性最好的元素是 Ag。 ()
10. 光化学烟雾的主要原始成分是 NO_x 和烃类。 ()

二. 选择题

1. 高温自发, 低温不自发的反应是()。

(A) $\Delta_r H^\ominus > 0, \Delta_r S^\ominus > 0$ (B) $\Delta_r H^\ominus > 0, \Delta_r S^\ominus < 0$
 (C) $\Delta_r H^\ominus < 0, \Delta_r S^\ominus > 0$ (D) $\Delta_r H^\ominus < 0, \Delta_r S^\ominus < 0$
2. 已知 Ag_2O 的 $\Delta_f H_{298}^\ominus = -30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{298}^\ominus = 122 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\Delta_f G_{298}^\ominus =$ ()。

(A) $-96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C) $36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) 无法知道
3. 反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在标准条件下, 某温度时, 自发向右进行, 若反应的 $|\Delta_r H^\ominus| = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $|\Delta_r G^\ominus| = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则关于该反应表述正确的是()。

(A) $\Delta_r H^\ominus > 0, \Delta_r G^\ominus < 0$ (B) $\Delta_r H^\ominus < 0, \Delta_r G^\ominus > 0$
 (C) $\Delta_r H^\ominus > 0, \Delta_r G^\ominus > 0$ (D) $\Delta_r H^\ominus < 0, \Delta_r G^\ominus < 0$
4. 下列物质中, 热稳定性最好的是()。

(A) H_2CO_3 (B) MgCO_3 (C) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (D) K_2CO_3
5. 下列各原子轨道不合理的是()。

(A) $\Psi_{(100)}$ (B) $\Psi_{(210)}$ (C) $\Psi_{(220)}$ (D) $\Psi_{(211)}$
6. 在 H 的卤化物中, 熔沸点最低的是()。

(A) HF (B) HCl (C) HBr (D) HI
7. 已知反应 $\text{Ag}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{AgCl}(\text{s})$, $\Delta_r H^\ominus = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准条件下, 其自发进行的温度条件是()。

$$(A) T > \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \quad (B) T < \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$$

(C) 任何温度自发 (D)任何温度非自发

8. 下列物质分子中存在氢键的是 ()。

(A) CH₄ (B) HCl (C) CH₃CH₂OH (D)CH₃Cl

9. 下列物质中, 水解度最大的是()。

(A) FeCl₃ (B) BaCl₂ (C) ZnCl₂ (D)BCl₃

10. 下列物质中酸性最强的是()。

(A) H₃PO₄ (B) H₃AsO₄ (C) H₂SO₄ (D)HClO₄。

11. AgCl 在下列溶液中, 溶解度最大的是()。

(A)纯水中 (B) 0.1 mol·dm⁻³NaCl 溶液中
(C) 0.1 mol·dm⁻³BaCl₂ 溶液中 (D)0.1 mol·dm⁻³NH₃ 水溶液中

12. 减小溶液的 pH 值, 下列电对电极电势增大的是()。

(A) φ_{Cl_2/Cl^-} (B) φ_{Br_2/Br^-} (C) φ_{O_2/OH^-} (D) φ_{F_2/F^-}

13. 在原电池 (-) Cu|Cu²⁺ || Ag⁺ |Ag (+) 中, 若在银半电池中加入氨水, 该原电池的电池电动势将()。

(A)增大 (B)减小 (C)不变 (D)不确定

14. 欲配制 pH=9.0 的缓冲溶液, 最好选用的一组物质是()。

(A) HAc—NaAc $pK_{a(HAc)}=4.7$ (B) HNO₂—NaNO₂ $pK_{a(HNO_2)}=3.4$

(C) NH₃—NH₄Cl $pK_{b(NH_3)}=4.7$ (D)H₂PO₄⁻—HPO₄²⁻ $pK_{a2(H_3PO_4)}=7.2$

15. 下列金属离子的极化力从大到小排列顺序正确的是()。

(A) Zn²⁺ > Ba²⁺ > Mg²⁺ (B) Mg²⁺ > Ba²⁺ > Zn²⁺
(C) Zn²⁺ > Mg²⁺ > Ba²⁺ (D) Mg²⁺ > Zn²⁺ > Ba²⁺

三. 填空题

1. 反应 CO₂(g) + C(s) = 2CO(g), $\Delta H > 0$, 当反应达到平衡时, 往系统里加入 CO₂, 平衡_____移动, 压缩容器体积, 增大系统的总压, 平衡_____移动, 升高温度, 平衡_____移动, 保持容器体积不变, 通入惰性气体(Ar)使系统总压增加, 平衡_____移动。

2. 一元弱酸 HCN 溶液, 加水稀释, HCN 的解离度将_____, 溶液的 $c(H^+)$ 将_____, HCN 的解离常数_____。

3. 在弱电解质溶液中, 加入与弱电解质具有相同离子的强电解质, 会使弱电解质的解离度_____, 这个现象叫_____。

4. 物质 H₂O 和 H₂PO₄⁻ 的共轭酸是_____, 共轭碱是_____。

5. 某反应 2A + B = C 为基元反应, 其反应速率表达式是_____, 反应级数是_____。

6. 丹尼尔电池(-)Zn | ZnSO₄(1 mol·dm⁻³) || CuSO₄(1 mol·dm⁻³) | Cu(+)中, 增加 Zn²⁺浓度, 其电池电动势 E 将_____; 在 CuSO₄ 溶液中通入 H₂S 气体, E 将_____; 工作半小时, E 将_____。

7. 金属的电化学腐蚀类型有_____, _____, _____。其中因金属表面氧气分布不均匀而引起的腐蚀叫_____腐蚀。

8. 在酸碱质子理论中, _____是质子的给予体, _____是质子的接受体。这种共扼酸碱对, 是相互依存, 相互转化的关系, 共扼酸的酸性越强, 其共扼碱的碱性_____, 其电离常数 K_a^0 和 K_b^0 的乘积为_____。

9. 缓冲溶液的 pH 值, 首先决定于缓冲体系中弱酸或弱碱的_____或_____的大小, 其次

才与_____或_____的比值有关。所以,配制缓冲溶液时,首先应当选择缓冲体系,使得_____或_____与欲配溶液的 pH 值相近。

10. 恒温恒压条件下,放热反应的_____小于零;标准态, 298.15K 时,稳定单质的_____和_____等于零;在 0 K 时,纯净完美晶体的_____等于零;自发进行的反应的_____小于零。

11. 在原电池正极发生的反应是_____,在电解池的阳极发生的反应是_____。用铜作电极电解 Na_2SO_4 水溶液,阳极反应是_____;阴极反应是_____。电解反应是_____。

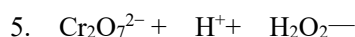
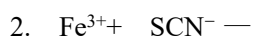
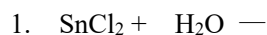
12. CO_2 分子是非极性分子,通式相同的 SO_2 分子是_____分子。

13. 下列物质: BF_3 、 AlF_3 、 SiCl_4 、 CHCl_3 中属于极性分子的是_____。

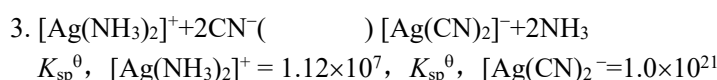
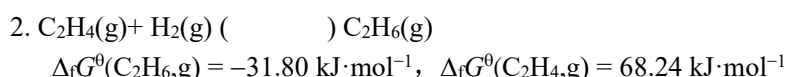
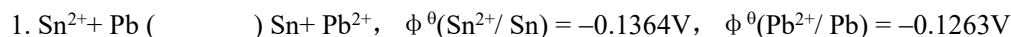
14. 填表 (原子序数: Hg 80; N 7; Ni 28)

化合物	中心原子或离子 杂化方式	分子或离子 空间构型	极性或非 极性分子
HgCl_2			
NH_3			
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\mu_m=3.2)$			

四. 完成并配平下列反应方程。



五. 判断下列反应在标准态下进行的方向,并简要说明原因。



六. 计算题

1. 计算下列溶液的 pH 值。

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液。

(2) $20 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ 和 $20 \text{ cm}^3 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ 溶液混合 [$K^\theta(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$]

2. 已知反应 $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} = \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$, $\phi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\theta = -0.28\text{V}$, $\phi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\theta = -0.23\text{V}$, 若将其组

成原电池。

(1) 写出原电池符号;

(2) 求该反应的平衡常数;

(3) 若 $c(\text{Co}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。计算该电池的电池电动势。

3. 求 298K 时,在 1.0 dm^3 氨水中完全溶解 0.1 mol AgCl 固体 (体积不变),所需 NH_3 的起始浓度。已知: $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$, $K_{\text{稳}}^\theta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.1 \times 10^7$

参考答案

一. 判断题

1. × 2. √ 3. × 4. × 5. × 6. × 7. × 8. × 9. √ 10. √

二. 选择题

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

三. 填空题

- 向右, 向左, 向右, 不
- 增大, 减小, 不变
- 下降, 同离子效应
- H_3O^+ , H_3PO_4 ; OH^- , HPO_4^{2-}
- $v=kc^2(\text{A})c(\text{B})$, 3
- 下降, 下降, 下降
- 析氢腐蚀, 吸氧腐蚀, 差异充气腐蚀, 差异充气腐蚀
- 酸, 碱, 越弱, K_w^0
- $\text{p}K_a^0$, $\text{p}K_b^0$, $c(\text{酸})/c(\text{盐})$, $c(\text{碱})/c(\text{盐})$, $\text{p}K_a^0$, $14-\text{p}K_b^0$
- $\Delta_r H$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$, S , $\Delta_r G$
- 还原反应, 氧化反应, $\text{Cu}-2\text{e}^-=\text{Cu}^{2+}$, $2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2$, $\text{Cu}+2\text{H}_2\text{O}=\text{Cu}(\text{OH})_2+\text{H}_2$
- 极性
- CHCl_3
- 填表

化合物	中心原子或离子 杂化方式	分子或离子 空间构型	极性或非 极性分子
HgCl_2	sp 杂化	直线型	非极性
NH_3	sp³ 不等性杂化	三角锥型	极性
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\mu_m=3.2)$	sp³ 等性杂化	正四面体	非极性

四. 完成并配平下列反应方程。

- $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$
- $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n} \quad (n=1\sim6)$
- $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $3\text{CuS} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- = 3\text{S} \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

五. 判断下列反应在标准态下进行的方向, 并简要说明原因。

- $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb} \left(\leftarrow \right) \text{Sn} + \text{Pb}^{2+}$
 $\because \phi^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) < \phi^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$
 $\therefore \text{Pb}^{2+}$ 与 Sn 反应生成 Sn^{2+} 和 Pb , 即向左进行。
- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \left(\rightarrow \right) \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
 $\because \Delta_r G^0 = \Delta_r G^0(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - \Delta_r G^0(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_r G^0(\text{H}_2, \text{g})$
 $= -31.80 - 68.24 - 0 = -100.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$
 \therefore 反应向右进行。
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- \left(\rightarrow \right) [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3$
 $\because [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 与 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 配离子为同类型

∴反应向生成更稳定的配离子方向进行，即向右进行。

六. 计算题

1. 解: (1) $c/K^0 > 500$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K^0 \cdot c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

$$(2) \text{ 混合后, } c(\text{HAc}) = \frac{20 \times 0.2 - 20 \times 0.1}{20 + 20} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Ac}^-) = \frac{20 \times 0.1}{40} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K^0 - \lg \frac{c(\text{酸})}{c(\text{盐})} = -\lg 1.8 \times 10^{-5} - \lg \frac{0.05}{0.05} = 4.74$$

2. 解: (1) $(-) \text{Co} | \text{Co}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni} (+)$

$$(2) \lg K^0 = \frac{nE^0}{0.059} = \frac{2 \times (\varphi_+^0 - \varphi_-^0)}{0.059} = \frac{2 \times (-0.23 + 0.28)}{0.059} = 1.695$$

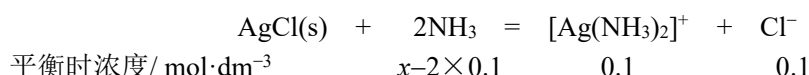
$$K^0 = 49.54$$

(3) 当 $c(\text{Co}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,

$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg c(\text{Co}^{2+}) = -0.28 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.01 = -0.339 \text{ V}$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0.23 - (-0.339) = 0.109 \text{ V}$$

3. 解: 设所需氨的起始浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$K^0 = K_{\text{稳}}^0([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot K_{\text{sp}}^0(\text{AgCl})$$

$$= 1.12 \times 10^7 \times 1.56 \times 10^{-10} = 1.75 \times 10^{-3}$$

$$\therefore 0.1 \times 0.1 \div (x-0.2)^2 = 1.76 \times 10^{-3}$$

$$\text{解得: } x \approx 2.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

综合性试题 (二)

一. 判断题

- 对于任意两种配离子, $K_{\text{稳}}^0$ 值较大的配离子在水溶液中更稳定。 ()
- 将氢原子的一个电子从基态激发到 4s 或 4f 轨道所需能量相同。 ()
- 稀有气体是由原子组成的, 属于原子晶体。 ()
- 色散作用只存在于非极性分子之间。 ()
- 所有正四面体型分子都是非极性分子。 ()
- 盐类水溶液电解产物的一般规律是: 若阳极是惰性电极(如石墨), 则首先是 OH^- 放电生成 O_2 , 其次才是简单离子 S^{2-} 或 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 等放电。 ()

7. 核外电子的能量只与主量子数有关。 ()
8. 根据反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的速率方程为 $v = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$, 则可以肯定此反应是基元反应。 ()
9. 除 CO_2 外, CH_4 、 CCl_2F_2 等也都是温室效应的贡献者。 ()
10. 一些有机物在水中自身很难分解, 因此称为难降解有机物。 ()

二. 选择题

- 下列分子中, 偶极矩为零的是()。
(A) H_2O (B) SO_2 (C) CO_2 (D) NH_3
- 下列分子中, 中心原子采取 sp^2 杂化的是()。
(A) NH_3 (B) BF_3 (C) CHCl_3 (D) H_2O
- 下列说法中, 正确的是()。
(A) 色散力仅存在于非极性分子之间
(B) 极性分子之间的作用力叫取向力
(C) 诱导力仅存在于极性分子与非极性分子之间
(D) 分子量小的物质, 其熔沸点也会高于分子量大的物质
- 下列物种中, 变形性最大的是()。
(A) Na^+ (B) I^- (C) Rb^+ (D) Cl^-
- 某原子 2p 轨道上有 2 个电子, 描述其中一个电子的运动状态的四个量子数是 (2, 1, 0, +1/2), 则描述另一个电子的运动状态的四个量子数是()。
(A) (2, 1, 0, -1/2) (B) (2, 1, -1, -1/2)
(C) (2, 1, 1, -1/2) (D) (2, 1, +1, +1/2)
- 用下列各组量子数来表示某一电子在核外的运动状态, 其中合理的是()。
(A) (3, 1, -2, +1/2) (B) (2, 0, 0, 0)
(C) (2, -1, +1, +1/2) (D) (3, 2, +1, -1/2)
- 一个原子的第四电子层可容纳的电子个数是()。
(A) 8 (B) 18 (C) 24 (D) 32
- NH_3 的几何构型及 N 原子的杂化轨道类型为()。
(A) 直线型, sp 杂化 (B) 平面三角形, sp^2 杂化
(C) 三角锥型, sp^3 杂化 (D) 正四面体型, sp^3 杂化
- 下列氧化物中酸性最强的是()。
(A) BeO (B) Mn_2O_7 (C) Cr_2O_3 (D) Fe_2O_3
- 下列物质属于表面活性剂的是()。
(A) 黄油 (B) 硬脂酸钠 (C) 硅油 (D) 聚酰胺
- 锅炉用水中含有 CaCO_3 和 CaSO_4 而易形成锅垢, 为此必须把 Ca^{2+} 除去, 常用方法是()。
(A) 加 Na_3PO_4 (B) 加 Na_2CO_3
(C) 先加 Na_3PO_4 再加 Na_2CO_3 (D) 先加 Na_2CO_3 再加 Na_3PO_4
- 金属表面因氧气分布不均匀而被腐蚀, 称为浓差腐蚀, 此时金属溶解处是()。
(A) 在氧气浓度较大的部位 (B) 在氧气浓度较小的部位
(C) 在凡是有氧气的部位 (D) 以上均不正确
- 不能表示反应处于平衡状态的是()。
(A) $\Delta_r G_m^\theta = 0$ (B) $Q = K^\theta$ (C) $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ (D) 若为氧化还原反应, $E = 0$
- $6\text{MnO}_4^- + 10\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O} = 6\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 22\text{H}^+$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, 则()。

- (A) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为最强的氧化剂 (B) Mn^{2+} 为最强的还原剂
(C) MnO_4^- 可氧化 Fe^{2+} (D) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可氧化 Mn^{2+}

15. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 中加入()后平衡向右移动。

- (A) NH_4Cl (B) NaOH (C) HCl (D) 以上答案都不对

三. 填空题

1. 用热力学函数符号表示下列状态的热力学特征。恒温恒压条件下, 放热反应的_____小于零; 标准状态, 298.15 K 时, 稳定单质的_____和_____等于零; 在 0 K 时, 纯净完美晶体的_____等于零; 自发进行的反应的_____小于零。

2. 原子序数为 7 的元素, 符号为_____, 核外电子分布式为_____, 它的最外层电子数是_____, 有_____个未成对电子。当它与 H 原子成键时采用_____杂化, 形成的分子的构型为_____形, 分子为_____性分子, 其偶极矩_____, 分子间的作用力有_____, _____, _____以及_____。

3. 对于 H 原子来说, 原子轨道的能级只与_____有关, 而对于多电子原子而言, 原子轨道的能级不仅与_____有关, 还与_____有关。

4. 可逆反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 的 $K^0=16$, $\Delta_r H < 0$, 若提高温度, 则 $k_{\text{正}}$ _____, $k_{\text{逆}}$ _____, K^0 _____。反应 $1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{I}_2(\text{g}) = \text{HI}(\text{g})$ 的 K^0 _____。

5. 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{SO}_4$ 的名称是_____, 外界是_____, 内界是_____, 配位体是_____, 配位原子是_____, 配位数是_____, 中心离子的电荷数是_____, 配离子的电荷数是_____。

6. Fe^{3+} 离子的电子结构为 $3s^2 3p^6 3d^5$ 。实验测定它形成的配离子 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩分别为 5.9 BM 和 1.7 BM。在 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 采用_____杂化轨道成键, 所形成的配离子为_____轨型。在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中, Fe^{3+} 采用_____杂化轨道成键, 所形成的配离子为_____轨型。二者的空间构型均为_____。两者比较, 配离子_____更稳定, 因此, 在标准条件下, 反应 $[\text{FeF}_6]^{3-} + 6\text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 6\text{F}^-$ 向_____方向进行。

7. 实验室配制 SnCl_2 溶液要加入适量的盐酸和少量的锡粒。加盐酸是为了_____; 加锡粒是为了_____。

8. 在共价化合物中, 键的极性大小与成键两元素的_____差值有关, 分子极性的的大小可用_____来量度。

9. 在 PbCl_2 饱和溶液中, 加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 固体, PbCl_2 的溶解度会_____, 这种现象叫做_____。

10. HPO_4^{2-} 的共轭质子酸是_____; 共轭质子碱是_____。

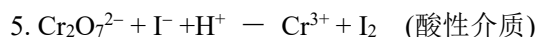
11. 在质子酸碱理论中, 给出质子的物质是_____, 接受质子的物质是_____, 酸碱反应的实质是_____。一个酸_____就变成了相应的碱, 酸和碱的这种相互依存, 相互转化的关系叫做_____关系。一般来说一个酸越强, 其相应的碱就_____。而酸碱反应的方向总是由_____的酸和碱反应生成_____酸和碱。

12. 在相同浓度的 Cl^- 和 CrO_4^{2-} 的混合溶液中, 逐滴加入稀 AgNO_3 溶液, 先生成色的_____沉淀, 后生成_____色的_____沉淀。这种现象叫做_____。

13. W/O 表示_____乳状液, _____为连续相, _____为分散相, 牛奶是_____型乳状液。

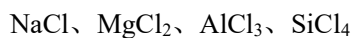
四. 用离子—电子法配平下列反应方程式

- $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (酸性介质)
- $\text{MnO}_2 + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (碱性介质)
- $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + \text{I}_2$ (酸性介质)



五. 简答题

1. 试判断下列化合物的熔点高低顺序, 并作简单说明。



2. 为什么乙酸和乙醇易溶于水, 而乙酸乙酯却微溶于水?

3. 为什么向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中加少量 NaOH 无沉淀发生, 但加入少量 Na_2S 溶液, 则立即产生黑色沉淀?

4. 周期系中哪一个元素的电负性最大? 哪一个元素的电负性最小? 周期系从左到右和从上到下元素的电负性变化呈现什么规律? 为什么?

六. 计算题

1. 20 cm^3 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液与等体积的 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 求溶液的 pH 值。已知: $K^0(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1.77\times 10^{-5}$

2. 将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) + \text{Br}^-(1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) + \text{H}^+(6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) + \text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 组成原电池。(已知: $\phi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.33\text{V}$, $\phi^0(\text{Br}^-/\text{Br}_2)=1.065\text{V}$)

(1) 写出两极反应和原电池符号;

(2) 计算原电池电动势 E ;

(3) 求反应的平衡常数 $K^0(298\text{K})$ 。

3. 将已知 298K 时, 饱和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶液的 $\text{pH}=9$, 求 $K_{\text{sp}}^0[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 。

参考答案

一. 判断题

1. \times 2. \sqrt 3. \times 4. \times 5. \sqrt 6. \times 7. \times 8. \times 9. \sqrt 10. \times

二. 选择题

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

三. 填空题

1. $\Delta_f H$; $\Delta_f H^0$; $\Delta_f G^0$; S; $\Delta_f G$ 。

2. N; $1s^2 2s^2 2p^3$; 5; 3; sp^3 ; 三角锥; 极; >0 ; 色散力; 诱导力; 取向力; 氢键。

3. 主量子数; 主量子数; 角量子数。

4. 增大; 增大; 减小; 4。

5. 硫酸一溴四氨一水合钴(III); SO_4^{2-} ; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]^{2+}$; NH_3 , H_2O , Br ; 6; +3; +2。

6. $sp^3 d^2$; 外; $d^2 sp^3$; 内; 正八面体; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; 右。

7. 防止 SnCl_2 水解; 防止 Sn^{2+} 被氧化而失效。

8. 电负性; 偶极矩。

9. 下降; 同离子效应。

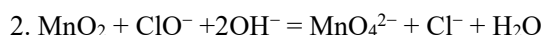
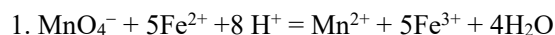
10. H_2PO_4^- ; PO_4^{3-} 。

11. 酸; 碱; 质子的传递过程; 给出质子; 共轭; 越弱; 较强; 较弱。

12. 白; AgCl ; 砖红; Ag_2CrO_4 ; 分步沉淀。

13. 油包水, 油, 水, 水包油(或 O/W)

四. 用离子—电子法配平下列反应方程式



3. $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{CrO}_2^- + 3\text{Br}_2 + 8\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{Br}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

五. 简答题

1. 答：熔点由高到低顺序为 $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{SiCl}_4$

NaCl 是离子晶体，熔点较高； SiCl_4 是分子晶体，熔点较低； MgCl_2 和 AlCl_3 是过渡型晶体，熔点介于两者之间。从 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 到 Si^{4+} ，随正电荷增加，离子半径减少，离子的极化力依次增加。也就是它们使 Cl^- 离子发生变形的程度依次增大，因而使 Cl^- 离子的原子轨道逐渐向正离子偏移，从而使离子键向共价键过渡，离子晶体也就转变为过渡型晶体，最后成为共价型分子晶体，所以上述氯化物的熔点由高到低顺序 $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{SiCl}_4$ 。

2. 答：乙酸和乙醇分子中都含 OH 基团，极性较大，结构与水相似，相似者互溶，所以溶解度大。乙酸乙酯分子中不含 OH 基团，结构上不相似，极性也小，故微溶于水。

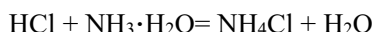
3. 答：由于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 很稳定， $K_{\text{不稳}}$ 很小，所以自由的 Cu^{2+} 离子浓度很低，不足以生成溶度积较大的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，但因 $K_{\text{sp,CuS}}$ 非常小，足以生成 CuS 的沉淀。

4. 答：电负性最大是氟；电负性最小的是铯和钫；电负性变化的整体趋势是：从左到右逐渐增大；从上到下逐渐减小；但这一趋势对于位于周期表 d 区后半段和 p 区某些元素是不符合的。这是因为在此区域尽管核电荷数增大，原子半径却增加得很少，有效核电荷数增大。

六. 计算题

1. 解：两种溶液等体积混合后，

$$c(\text{HCl}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\text{反应后: } c(\text{HCl}) = 0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\begin{array}{ccccccc} \text{平衡时浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} & & 0.05-x & & 0.05-x & & x \end{array}$$

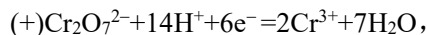
$$K^\theta(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{x(0.05-x)}{0.05-x} \approx \frac{0.05x}{0.05} = 1.77 \times 10^{-5}$$

$$\therefore x = 1.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

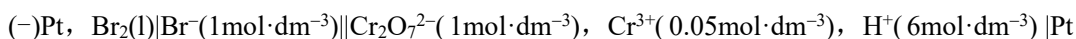
$$\text{pOH} = 4.75$$

$$\text{即 pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.75 = 9.25$$

2. 解：(1) 两极反应： $(-)\text{2Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2(\text{l})$,



原电池符号：



(+)

(2)

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = \varphi^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}{c(\text{Cr}^{3+})} \\ &= 1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{1 \times 6^{14}}{0.05} = 1.450 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\phi_{-} = \phi(\text{Br}^{-}/\text{Br}_2) = 1.065\text{V} \quad \therefore E = \phi_{+} - \phi_{-} = 1.450 - 1.065 = 0.385\text{V}$$

$$(3) \lg K^{\theta} = \frac{nE^{\theta}}{0.0592} = \frac{6(1.33 - 1.065)}{0.0592} = 26.858$$

$$\therefore K^{\theta} = 7.2 \times 10^{26}$$

$$3、\text{解：pH} = 9, \therefore \text{pOH} = 14 - 9 = 5, \therefore c(\text{OH}^{-}) = 10^{-5},$$

$$\therefore c(\text{Ni}^{2+}) = c(\text{OH}^{-})/2 = 5.0 \times 10^{-6}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) & = & \text{Ni}^{2+} & + & 2\text{OH}^{-} \\ \text{平衡时浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} & & 5.0 \times 10^{-6} & & 10^{-5} \end{array}$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}[\text{Ni(OH)}_2] = 5.0 \times 10^{-6} \cdot (10^{-5})^2 = 5.0 \times 10^{-16}$$

综合性试题 (三)

一. 判断题

1. 热、熵、吉布斯函数都是状态函数。 ()
2. 降低温度，放热反应的反应速率和反应程度都将降低。 ()
3. 可逆反应的平衡常数是互为倒数的关系。 ()
4. 化学反应过程所经历的步骤越少，其热效应越小。 ()
5. BF_3 和 NH_3 都是非极性分子。 ()
6. $\Delta S > 0$ 的反应是自发的。 ()
7. 反应焓变就是反应热。 ()
8. B、C、Si 的单质为原子晶体，溶沸点很高，它们形成氯化物后的溶沸点仍很高。()
9. 汽油的辛烷值分布在 1~100，且对应汽油的标号。 ()
10. 氨基酸不具有酸碱两性。 ()

二. 选择题

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc}$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$ 等体积混合， $c(\text{H}^{+})$ 为()。
 (A) K_{HAc}^{θ} (B) $K_{\text{w}}^{\theta} / K_{\text{HAc}}^{\theta}$ (C) $\sqrt{\frac{K_{\text{HAc}}^{\theta}}{2}}$ (D) $\sqrt{\frac{K_{\text{w}}^{\theta}}{2K_{\text{HAc}}^{\theta}}}$
2. 热力学标准状态规定温度为()。
 (A) 0 K (B) 273 K (C) 298 K (D) 无规定
3. 反应 $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{Z}$ 对 X 为二级反应，对 Y 为零级反应，当 X、Y 的浓度均增加 1 倍时，反应速率()。
 (A) 加快 1 倍 (B) 变为原来的 3 倍 (C) 变为原来的 4 倍 (D) 不变
4. 下列溶液中 pH 值最大的是()。
 (A) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc}$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$ 等体积混合溶液 (B) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc}$
 (C) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$ (D) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
5. $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$ ， $\Delta_r H^{\theta} > 0$ ，当温度升高时， K^{θ} ()。
 (A) 不变 (B) 增大 (C) 减小 (D) 无法判断
6. 反应在某条件下是放热反应，当加入催化剂而保持其它反应条件不变时，它的反应热应为()。
 (A) > 0 (B) < 0 (C) $= 0$ (D) 不能确定
7. pH 降低时，下列电极反应中氧化态氧化能力增大的是()。
 (A) $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$ (B) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

- (C) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (D) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$
8. 下列含氧酸酸性由大到小排列的顺序是()。
- (A) HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 (B) HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO
 (C) HClO , HClO_3 , HClO_2 , HClO_4 (D) HClO_4 , HClO_2 , HClO , HClO_3
9. 用来检验 Fe^{2+} 离子的试剂是()。
- (A) KSCN^+ (B) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (C) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (D) $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
10. 描述核外电子运动状态的物理量是()。
- (A) 概率密度 $|\Psi|^2$ (B) 波函数 Ψ (C) 主量子数和角量子数 (D) 电子云
11. 酸雨是指雨水的 pH 小于()。
- (A) 6.5 (B) 6.0 (C) 5.6 (D) 4.5
12. 某反应在 973K 时 K^θ 为 2.92×10^{-2} , 1173K 时 K^θ 为 1.04, 此反应为()反应。
- (A) 放热 (B) 吸热 (C) 无法判断
13. 在一定温度下的某化学反应下列说法正确的是()。
- (A) E_a 越大, 反应速率越快 (B) K^θ 越大, 反应速率越快
 (C) 反应物浓度越大, 反应速率越快 (D) $\Delta_r H^\theta$ 的负值越大, 反应速率越快
14. 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液、 H_2SO_4 溶液、 HAc 溶液以及 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖) 蒸气压最高的是()。
- (A) NaCl 溶液 (B) H_2SO_4 溶液 (C) HAc 溶液 (D) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液
15. 下列各种电池中属于“一次性电池”的是()。
- (A) 锌锰电池 (B) 铅蓄电池 (C) 银锌蓄电池 (D) 燃料电池

三. 填空题

1. 填表

化合物	晶格结点上的微粒类型	微粒间作用力类型	晶体类型
CaCl_2	Ca^{2+} , Cl^-		
HF			分子晶体
SiO_2		共价键	

化合物	中心原子杂化类型	空间构型	有无极性
BeCl_2		直线型	
NH_3			

配离子	中心离子杂化轨道类型	配离子的空间构型	外轨或内轨
$[\text{CuCl}_2]^-$	sp 杂化		
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$		平面正方形	

2. PbI_2 饱和溶液的溶解度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其溶度积为_____。
3. HCO_3^- 的共轭酸是_____, 共轭碱是_____; 质子理论认为酸碱反应的实质是两

个共轭酸碱对之间的_____的反应。

4. 一般认为催化剂参与了化学反应, 改变了反应的途径, 降低了_____, 增大了_____, 从而增加了反应速率。

5. 已知 $\phi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$, $\phi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-)=0.535\text{V}$, $\phi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})=0.14\text{V}$ 。氧化态物质的氧化性由强到弱的顺序为: _____。

6. 24 号元素 Cr 的外层电子构型是_____, 未成对电子数是_____。

7. 某元素的外层电子构型是 $2s^2 2p^3$, 则该元素的名称是_____, 属于周期表中周期, _____族, _____区。

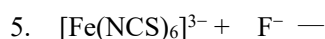
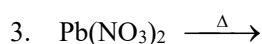
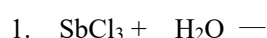
8. 金刚石为原子晶体, 而石墨为_____晶体。

9. 难降解有机物都具有_____, 一旦进入_____, 能长期存在。

10. 金属在大气环境中主要发生_____腐蚀。

11. 溶液沸点上升的根本原因是_____。

四. 完成并配平下列反应方程。



五. 简答题

1. 试用杂化轨道理论解释 SiF_4 的空间构型为正四面体型。

2. Fe^{3+} 离子的外层电子结构为 $3s^2 3p^6 3d^5$, 已知 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁距为 1.7 B.M., $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的磁距为 5.9 B.M., 试用配合物价键理论解释原因, 并说明二者构型, 比较二者的稳定性。

3. 下列氧化物的水合物的酸性顺序为 $\text{Cl}_2\text{O}_7 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O}$, 试用 ROH 规则 (或离子极化理论) 解释原因。

六. 计算题

1. 利用下表热力学数据, 通过计算说明常温常压下合成氨的可行性。并估算在标准条件下自发进行的最高温度和 400K 时合成氨反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^{\ominus} 。

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	-16.43
$\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	-46.43
$S_m^{\ominus}(298.15\text{K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	191.5	130.6	192.3

2. 25℃时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中 $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)=0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{NH}_3)=1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 使 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})=1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 计算平衡时溶液 $c(\text{NH}_3)=?$, $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)=?$

已知: $K_{\text{稳}}^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)=10^{7.05}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})=10^{13.46}$ 。

3. 在 40 cm^3 AgNO_3 浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 溶液中加入 $15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的氨水溶液 10 cm^3 , 计算混合溶液中的 Ag^+ 离子浓度和氨水的浓度。已知: $K_{\text{稳}}^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)=1.12\times 10^7$

参考答案

一. 判断题

1. × 2. × 3. √ 4. × 5. × 6. × 7. × 8. × 9. √ 10. ×

二. 选择题

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

三. 填空题

1. 填表

化合物	晶格结点上的微粒类型	微粒间作用力类型	晶体类型
CaCl ₂	Ca ²⁺ 、Cl ⁻ 离子	离子键	离子晶体
HF	HF 分子	共价键	分子晶体
SiO ₂	Si、O 原子	共价键	原子晶体

化合物	中心原子杂化类型	空间构型	有无极性
BeCl ₂	sp 杂化	直线型	无
NH ₃	sp ³ 不等性杂化	三角锥型	有

配离子	中心离子杂化轨道类型	配离子的空间构型	外轨或内轨
[CuCl ₂] ⁻	sp 杂化	直线型	外轨
[PtCl ₄] ²⁻	dsp ² 杂化	平面正方形	内轨

- 1.35×10⁻⁸
- H₂CO₃, HCO₃²⁻, 质子的传递
- 反应的活化能, 活化分子百分数
- Fe³⁺>I₂>Sn²⁺
- 3d⁵4s¹, 6
- 氮, 第二, V A, P
- 混合型
- 很大毒性, 水体
- 吸氧
- 溶液的蒸气压下降

四. 完成并配平下列反应方程。

- SbCl₃ + H₂O = SbOCl + 2HCl
- 2MnO₄⁻ + 5SO₃²⁻ + 6H⁺ = 2Mn²⁺ + 5SO₄²⁻ + 3H₂O
- 2Pb(NO₃)₂ = 2PbO + 4NO₂ + O₂↑
- Cr₂O₇²⁻ + 6Fe²⁺ + 14H⁺ = 2Cr³⁺ + 6Fe³⁺ + 7H₂O
- [Fe(NCS)₆]³⁻ + 6F⁻ = [FeF₆]³⁻ + 6SCN⁻

五. 简答题

- Si: 1s²2s²2p⁶3s²3p² → (激发) [Ne] 3s¹3p_x¹3p_y¹3p_z¹ → (杂化) [Ne] (sp³)₁¹ (sp³)₂¹ (sp³)₃¹ (sp³)₄¹, 即中心原子 Si 以 sp³ 杂化形式成键, sp³ 杂化分子构型为正四面体型。
- Fe³⁺ 离子的外层电子结构知其 3d 轨道共有 5 个电子, 由 [Fe(CN)₆]³⁻ 的磁距可知中心离子外层有 1 个单电子, 由于 3d 轨道共有 5 条, 所以在配离子 [Fe(CN)₆]³⁻ 中, 中心离子有 2

条 3d 空轨道, 其配位数为 6, 所以杂化类型为 d^2sp^3 , 为内轨型配合物, 构型为正八面体。对于 $[\text{FeF}_6]^{3-}$, 由磁距可知中心离子外层有 5 个单电子, 由于 3d 轨道共有 5 条, 所以在 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中, 中心离子没有 3d 空轨道, 其配位数为 6, 所以杂化类型为 sp^3d^2 , 为外轨型配合物, 构型为正八面体。由于内轨型配合物稳定性大于外轨型配合物, 所以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的稳定性大于 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的稳定性。

3. 上述氧化物为第三周期的主族元素高价态氧化物, 同一周期元素从左到右半径减小, 电荷增加, 极化力增加, 氧化物的水合物水解方式趋于酸性水解程度增大, 所以氧化物的水合物的酸性顺序为 $\text{Cl}_2\text{O}_7 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O}$ 。

六. 计算题

1. 解: (1) $\Delta_r G_m^\theta(298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\theta(298\text{K}) = -32.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

所以在常温常压下合成氨反应可自发进行。

(2) $\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\theta(298\text{K}) = -92.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) = \sum \nu_B S_{m,B}^\theta(298\text{K}) = 2 \times 192.3 - 191.5 - 3 \times 130.6 = -198.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

所以标准条件下自发进行的最高温度:

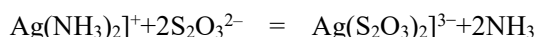
$$T \leq \frac{\Delta_r H_m^\theta(298\text{K})}{\Delta_r S_m^\theta(298\text{K})} = \frac{-92.86 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-198.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 467.3 \text{ K (或 } 194.1^\circ\text{C)}$$

(3) $\Delta_r G_m^\theta(400\text{K}) \approx \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\theta(298\text{K}) = -92.86 - 400 \times (-0.1987) = -13.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\lg K^\theta(400\text{K}) = \frac{-\Delta_r G_m^\theta(400\text{K})}{2.303RT} = \frac{-(-13.38 \times 10^3)}{2.303 \times 8.314 \times 400} = 1.747$$

所以 $K^\theta(400\text{K}) = 55.8$

2. 解: 设 $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



反应前浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.10	1.0	0	1.0
反应前浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	$1.0 - 2 \times 0.10$	0.10	$1.0 + 2 \times 0.10$
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	x	$0.80 + 2x$	$0.10 - x$	$1.2 - 2x$

$$K^\theta = \frac{K_{\text{稳}}^\theta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})}{K_{\text{稳}}^\theta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{10^{13.46}}{10^{7.05}} = 2.6 \times 10^6$$

$$\frac{(0.10 - x)(1.2 - 2x)^2}{x \cdot (0.80 + 2x)^2} = 2.2 \times 10^6$$

x 很小, 所以 $\frac{0.10 \times 1.2^2}{x \cdot 0.80^2} = 2.2 \times 10^6$, $x = 8.7 \times 10^{-8}$

$c(\text{NH}_3) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 8.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3. 解: 混合溶液中的 Ag^+ 离子浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

混合后, $c(\text{Ag}^+) = 0.10 \times 40 / (40 + 10) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{NH}_3) = 15 \times 10 / (40 + 10) = 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

	Ag^+	$+ 2\text{NH}_3$	\rightleftharpoons	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.08	3		0
反应后浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	$3 - 2 \times 0.08$		0.08
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	x	$2.84 + 2x$		$0.08 - x$

$$K_{\text{稳}}^\theta = \frac{0.08 - x}{x \cdot (2.84 + 2x)^2} \approx \frac{0.08}{x \cdot 2.84^2} = 1.12 \times 10^7$$

所以, $x = 8.9 \times 10^{-10}$

$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

综合性试题 (四)

一. 判断题

1. 根据离子极化理论, PCl_3 的水解度比 PCl_5 的熔点大。 ()
2. 在氨水溶液中加入几滴酚酞, 再加入少许 NH_4F 固体, 则溶液的颜色由红色变为无色。 ()
3. 温度升高, 化学反应速度加快的主要原因是温度升高, 反应物分子的热运动速度加快, 分子的碰撞频率增大。 ()
4. 氧化还原反应中两电对的 φ^θ 相差越大, 反应速率越快。 ()
5. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 稀释 1 倍后, HAc 的电离度增加, 解离常数降低。 ()
6. 与杂化轨道形成的键都是 σ 键。 ()
7. 气相反应体系中, 加入惰性气体增大体系压力, 不会改变体系的平衡状态。 ()
8. C 和 Si 都是 IVA 族元素, 所以 CO_2 和 SiO_2 都是分子晶体。 ()
9. p 轨道的角度分布图为“8”形, 这表明电子是沿“8”轨迹运动的。 ()
10. 蛋白质所提供的物质可以制造出人体必需的糖类和脂肪。 ()

二. 选择题

1. 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 853K 达到平衡时的气体分压: SO_2 为 22.4 kPa, O_2 为 33.0 kPa, SO_3 为 46.0 kPa, 则此温度下上述反应的平衡常数 K^θ 的数值为()。
(A) 0.0622 (B) 0.728 (C) 7.81 (D) 12.9
2. 下列物质热稳定性由大到小的顺序是()。
(A) $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 > \text{MgCO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3$
(B) $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 > \text{H}_2\text{CO}_3$
(C) $\text{MgCO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 > \text{H}_2\text{CO}_3$
(D) $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 > \text{MgCO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$
3. 下列各对物质所组成的溶液, 具有缓冲作用的是()。
(A) NH_4Ac 和 NH_4Cl (B) HCl 和 NH_4Cl
(C) H_2CO_3 和 NaHCO_3 (D) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH
4. 波函数的空间图形是()。
(A) 概率密度 (B) 原子轨道 (C) 电子云 (D) 概率
5. 下列物质间, 相互作用力最弱的是()。
(A) $\text{HF} - \text{HF}$ (B) $\text{Na}^+ - \text{Br}^-$ (C) $\text{Ne} - \text{Ne}$ (D) $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$
6. 下列分子中偶极矩为零的是()。
(A) CHCl_3 (B) NH_3 (C) H_2O (D) BF_3
7. 已知 298 K 时反应 $\text{ICl}(\text{g}) \rightleftharpoons 1/2 \text{I}_2(\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $K^\theta = 2.0 \times 10^{-3}$, 则反应 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ICl}(\text{g})$ 的 K^θ 为()。
(A) 4.0×10^{-3} (B) 4.0×10^{-6} (C) 5.0×10^5 (D) 2.5×10^5
8. CaCO_3 在下列浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液中溶解度最大的是()。
(A) NaCl (B) NH_4Cl (C) NaAc (D) NH_4Ac
9. 若 1 mol 分子式为 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 的化合物与 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 反应, 沉淀出 1 mol AgCl , 有几个氯原子直接与钴成键()。
(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3

10. 下列合金中,耐蚀性最好的是()。
- (A) 镍合金 (B) 不锈钢 (C) 铝合金 (D) 钛合金
11. 下列氯化物中,熔点最低的是()。
- (A) HgCl_2 (B) FeCl_3 (C) FeCl_2 (D) ZnCl_2
12. 下列分子中,既是非极性分子又含有 π 键的是()。
- (A) C_2Cl_4 (B) Cl_2 (C) CHCl_3 (D) CH_2Cl_2
13. 含钴硅胶干燥剂吸水失效时,呈()颜色。
- (A) 蓝色 (B) 蓝紫 (C) 紫红 (D) 粉红
14. 无水含钴硅胶干燥剂,呈()颜色。
- (A) 蓝色 (B) 蓝紫 (C) 紫红 (D) 粉红
15. 下列能源中属于“二次能源”的是()。
- (A) 潮汐能 (B) 核燃料 (C) 地震 (D) 火药

三. 填空题

- 同离子效应使弱电解质的解离度_____,使难溶电解质的溶解度_____。
- 配位化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的中心离子是_____,配体是_____,配位原子是_____,配位数是_____。
- 反应 $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\circ > 0$,体系处于平衡状态时,进行以下改变:
 - ①增大容器的体积(温度不变),则 H_2O 的物质的量_____;
 - ②升高反应温度,则 K_p _____。
- 分别设计一个实验,证明 H_2O_2 既具有氧化性又具有还原性,以反应方程式或离子方程式表示。作氧化剂为_____,作还原剂为_____。
- 原电池中正极进行_____(填氧化或还原)反应,电解池中_____极进行还原反应。
- 铁原子的核外电子排布式为_____,外层电子构型为_____, Fe^{3+} 的外层电子构型为_____。
- 当溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,为了防止产生 Ag_2SO_4 沉淀,则溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 应小于_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。已知 $K_{sp}^\circ(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.2 \times 10^{-9}$ 。
- 在下列六种化合物: NaCl 、 KCl 、 BaO 、 H_2O 、 SiF_4 、 SiI_4 中,其中熔点最高的是_____,晶体熔化时需克服_____力;熔点最低的是_____,晶体熔化时需克服_____力。
- 引起环境污染,有“五毒”之称的五种主要重金属,其化学元素符号是_____。
- 实验室中有机溶剂或化学药品起火时,应用_____灭火,不可用_____灭火。
- 已知 Co 的原子序数为 27, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 配离子的磁矩为 0B.M. ,则中心离子杂化轨道类型为_____,配离子的空间构型为_____,形成的配合物为_____ (外轨或内轨型)。
- NH_3 分子空间构型为_____型,其晶体属于_____晶体,晶格结点上的微粒为_____。
- 元素氧的核外电子排布式为_____, H_2O 分子中 O 原子采用_____杂化类型, H_2O 分子的空间构型为_____, H_2O 分子之间的作用力有_____,_____,_____,氢键。因为 H_2O 为_____分子且 O 原子电负性_____,原子半径_____,所以 H_2O 分子间易形成氢键,使 H_2O 的熔点比同族氢化物的熔点_____。
- 中国的大气污染以_____为主,主要污染物为_____和_____。
- 地球大气温度因温室气体的作用而升高,由此产生的效应称为温室效应,温室气体有_____,_____,_____,_____,_____等。

四. 完成并配平下列反应方程。

1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow$
2. $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + \text{I}^- \longrightarrow$
3. $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
4. $\text{KNO}_3 \xrightarrow{\Delta}$
5. $\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow$

五. 判断下列反应的方向 (用箭头表示, 反应条件为标准条件)

1. $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ (\quad) \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $K_{\text{sp}}^\theta = 1.8 \times 10^{-11}$, $K^\theta(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$

2. $\text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} (\quad) 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$
 $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta = 0.15\text{V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta = 0.77\text{V}$

3. $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-} (\quad) \text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-}$
 $K_{\text{spCaCO}_3}^\theta = 8.9 \times 10^{-9}$, $K_{\text{spCaSO}_4}^\theta = 1.96 \times 10^{-4}$

4. $\text{HAc} + \text{CN}^- (\quad) \text{HCN} + \text{Ac}^-$
 $K_{\text{HAc}}^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}}^\theta = 4.93 \times 10^{-10}$

5. $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) (\quad) \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$
 $\Delta_f G_{298}^\theta = 200.82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_{298}^\theta = 269.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

六. 计算题

1. 计算 298.15 K 时, AgI 在 $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCN 溶液中的溶解度。

$$(\quad K_{\text{sp,AgI}}^\theta = 1.5 \times 10^{-16}, K_{\text{稳Ag(CN)}_2}^\theta = 1.26 \times 10^{21})$$

2. 将反应 $2\text{Fe}^{3+}(0.001\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ 组成原电池 (未注明的物质浓度为标态浓度)。已知 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta = 0.77\text{V}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta = 0.34\text{V}$

- (1) 写出原电池符号;
- (2) 写出两极反应;
- (3) 求该反应的标准平衡常数;
- (4) 计算该电池的电池电动势。

3. 在 100 cm^3 $0.2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 MnCl_2 溶液中, 加入等体积的 $0.2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 问溶液中有无 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? 在 1 升此溶液中至少加入多少克固体 NH_4Cl (假设不改变溶液体积) 才不会生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

$$\text{已知: } M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, E_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^\theta = 1.8 \times 10^{-5}, K_{\text{spMn}(\text{OH})_2}^\theta = 1.9 \times 10^{-13}$$

参考答案

一. 判断题

1. \times 2. \checkmark 3. \times 4. \times 5. \times 6. \checkmark 7. \checkmark 8. \times 9. \times 10. \checkmark

二. 选择题

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

三. 填空题

- 降低, 减小
- Co^{3+} , NH_3 、 H_2O 、 Cl_2 , N、O、Cl, 6
- 减小, 增大
- 本题反应式凡合理即可, 如: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
 $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 还原, 阴
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, $3d^6 4s^2$, $3s^2 3p^6 3d^5$
- 1.2×10^{-5}
- BaO , 离子键, SiF_4 , 色散力
- Cd 、 Hg 、 Cr 、 Pb 、 As
- 湿布或砂, 水
- $d^2 sp^3$, 正八面体型, 内轨型
- 三角锥, 分子, NH_3 分子
- $1s^2 2s^2 2p^4$, sp^3 不等性, V 型, 诱导力, 取向力, 色散力, 极性, 大, 小, 高
- 煤烟型, 总悬浮颗粒, SO_2
- CO_2 , CH_4 , N_2O , 臭氧, 氟氯烃, 水蒸汽

四. 完成并配平下列反应方程。

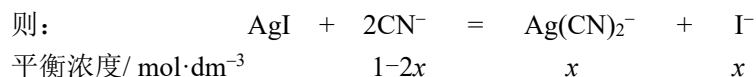
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2(\text{s})$
- $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HCl}$
- $2\text{KNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{KNO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
- $2\text{CrO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

五. 判断下列反应的方向

- $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ (\leftarrow) \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} (\leftarrow) 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$
- $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-} (\leftarrow) \text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-}$
- $\text{HAc} + \text{CN}^- (\rightarrow) \text{HCN} + \text{Ac}^-$
- $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) (\rightarrow) \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$

六. 计算题

- 解: 设 AgI 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCN}$ 溶液中的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$K^\theta = K_{\text{稳}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}^\theta \cdot K_{sp, \text{AgI}}^\theta = 1.26 \times 10^{21} \times 1.5 \times 10^{-16} = 1.89 \times 10^5$$

$$\text{即: } \frac{x^2}{(1-2x)^2} = 1.89 \times 10^5$$

$$\text{解得: } x = 0.4994 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

2. 解: (1) $(-)\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}(+)$

(2) 正极反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

负极反应 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$

(3)

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{2 \times (\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta)}{0.0592} = \frac{2 \times (0.77 - 0.34)}{0.0592} = 14.53$$

$$K^\theta = 3.39 \times 10^{14}$$

$$\begin{aligned} (4) \quad E &= \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = [\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta + 0.0592 \lg \frac{0.001}{1}] - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta \\ &= (0.77 - 3 \times 0.0592) - 0.34 = 0.252 \text{ V} \end{aligned}$$

3. 解: 混合后, $c_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{0.2 \times 100}{200} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{0.2 \times 100}{200} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_b^\theta \cdot c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$Q_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = c_{\text{Mn}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^2 = 0.1 \times (1.34 \times 10^{-3})^2 = 1.8 \times 10^{-7}$$

$$> K_{\text{spMn}(\text{OH})_2}^\theta = 1.9 \times 10^{-13}$$

故有沉淀生成。

设在 1 升次溶液中加入 $x \text{ g NH}_4\text{Cl}$, 才不会生成沉淀。

若不生成沉淀

$$c_{\text{OH}^-} \leq \sqrt{\frac{K_{\text{spMn}(\text{OH})_2}^\theta}{c_{\text{Mn}^{2+}}}} = \sqrt{\frac{1.9 \times 10^{-13}}{0.1}} = 1.38 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

则溶液中的平衡为:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} & = & \text{NH}_4^+ & + & \text{OH}^- \\ \text{平衡浓度/ mol} \cdot \text{dm}^{-3} & & 0.1 - 1.38 \times 10^{-6} & & \frac{x}{53.5} + 1.38 \times 10^{-6} & & 1.38 \times 10^{-6} \end{array}$$

$$\text{则: } \frac{(\frac{x}{53.5} + 1.38 \times 10^{-6}) \times 1.38 \times 10^{-6}}{0.1 - 1.38 \times 10^{-6}} \approx \frac{\frac{x}{53.5} \times 1.38 \times 10^{-6}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1 \times 53.5}{1.38 \times 10^{-5}} = 69.78 \text{ g}$$

综合性试题 (五)

一. 判断题

1. 难溶电解质溶度积越大, 表示其在水溶液中的溶解度越大。 ()

2. 在给定条件下, 正向自发进行的反应, 其逆反应不能进行。 ()
3. 若有两种酸溶液 HX 和 HY, 已知其 pH 值相等, 则这两种酸的浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)也一定相等。 ()
4. 同一主量子数的原子轨道并不一定属于同一能级组。 ()
5. 原电池反应中, 某电对的电极电势与电极反应的写法无关。 ()
6. 化学反应的级数等于反应物分子在化学反应方程式中的计量系数之和。 ()
7. 配合物中, 配位数是指配位体的数目。 ()
8. 为保护地下管道(铁制品), 可在其上面连接铜片。 ()
9. 质量相等的丁二胺 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]$ 和尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 分别溶于 1000g 水中, 所得两溶液的凝固点相同。 ()
10. 高聚物一般没有固定的熔点。 ()

二. 选择题

1. 某元素的价层电子构型为 $3d^24s^2$, 则该元素位于周期表中()。
 - (A) 第四周期、VIA 族、s 区
 - (B) 第四周期、VIB 族、s 区
 - (C) 第四周期、IVB 族、d 区
 - (D) 第四周期、IVA 族、d 区
2. 对于放热反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 自发进行的温度条件是()。
 - (A) 较高温
 - (B) 较低温
 - (C) 任意温度
 - (D) 无法判断
3. 下列物质晶格能最大的物质是()。
 - (A) NaBr
 - (B) NaI
 - (C) CaO
 - (D) MgO
4. 氯化钙、五氧化二磷等物质常用作固体干燥剂, 这是利用了由它们形成的水溶液下列性质中的()。
 - (A) 凝固点下降
 - (B) 沸点上升
 - (C) 蒸气压下降
 - (D) 渗透压
5. 298K 时, 对于反应 $2\text{AB}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g})$, 保持温度不变, 增大容器体积, 降低总压力, 则反应物的转化率()。
 - (A) 增大
 - (B) 减小
 - (C) 不变
 - (D) 不能确定
6. 同一聚集状态的物质 B 的熵值与温度有关, 其规律是()。
 - (A) $S(\text{高温}) < S(\text{低温})$
 - (B) $S(\text{高温}) > S(\text{低温})$
 - (C) $S(\text{高温}) = S(\text{低温})$
 - (D) 不确定
7. 在密闭容器中, 盛有 NO_2 气体, 在等温下建立下列平衡 $2\text{NO}_2(\text{红棕色}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{无色})$, $\Delta_r H^\theta < 0$, 若降低温度, 则颜色将()。
 - (A) 变深
 - (B) 变浅
 - (C) 不变
 - (D) 不一定
8. 配制 pH=5.0 的缓冲溶液, 选用最佳缓冲对为()。
 - (A) $\text{HNO}_2\text{--NaNO}_2$, $\text{pK}^\theta(\text{HNO}_2)=3.37$
 - (B) HAc--NaAc , $\text{pK}^\theta(\text{HAc})=4.75$
 - (C) HCN--NaCN , $\text{pK}^\theta(\text{HCN})=7.75$
 - (D) $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O--NH}_4\text{Cl}$, $\text{pK}^\theta(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=4.75$
9. 在下列氧化剂中, 其氧化性强弱与 $c(\text{H}^+)$ 无关的是()。
 - (A) H_2O_2
 - (B) O_2
 - (C) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
 - (D) Br_2
10. 下列原子轨道不可能存在的是()。
 - (A) 8s
 - (B) 2d
 - (C) 4f
 - (D) 8p
11. 石墨晶体中层与层之间的结合力是()。
 - (A) 金属键
 - (B) 共价键
 - (C) 范德华力
 - (D) 离子键
12. 关于高聚物的物理性质的关系的说法正确的是()。
 - (A) 线型高聚物一般具有较好的弹性。
 - (B) 线型高聚物都不具有弹性
 - (C) 高聚物也可能完全结晶
 - (D) 高聚物中结晶度越大的强度越小。

13. 表面活性剂的 HLB 值越大, 则()。
- (A) 易溶于水 (B) 不易溶于水 (C) 易溶于油 (D) 与溶解性无关
14. 下列配离子中属于内轨型配合物的是()。
- (A) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (B) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (正四面体型)
(C) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (平面正方形) (D) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ($\mu_m=5.9 \text{ B.M.}$)
15. +3 氧化数铬在过量强碱溶液中的存在形式主要为()。
- (A) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (B) CrO_2^- (C) Cr^{3+} (D) CrO_4^{2-}

三. 填空题

- 已知 M^{3+} 离子的 3d 轨道中有 5 个电子, M 原子的核外电子分布式为_____, 原子序数为_____, 属于第_____周期, _____族, _____区。
- 配位化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的内界是_____, 中心离子是_____, 配体是_____, 配位原子是_____, 配位数是_____。
- 根据离子极化理论, 离子的极化力和变形性主要取决于_____, _____、三个因素。
- 热力学体系一般可分为三种: _____体系、_____体系、_____体
- $\text{Cr}(\text{VI})$ 的含氧酸根在碱性介质中主要以 CrO_4^{2-} 形式存在, 颜色为黄色; 在酸性介质中主要以_____形式存在, 颜色为_____; 二者间由碱性转化为酸性的反应方程式为_____。
- 在几滴 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KMnO_4 碱性溶液中, 逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_3 溶液, 现象是_____, 离子反应方程式是_____。
- 亚硝酸盐在食品工业中常用作_____, 但近年来发现它对人体有_____作用, 故已严格限制其用量。
- 把下列物质按离子晶体、分子晶体、金属晶体或原子晶体分类:
 - 一种熔点为 1100°C 的固体, 室温下 50g 该固体可全溶于 100g 水中, 它属于_____晶体。
 - 高熔点固体, 不溶于水, 是热、电的良导体, 它属于_____晶体。
 - 在 25°C 、 10^5 Pa 下是一种气体, 它是_____晶体。
 - 一种可溶于苯, 但不溶于水的固体, 它是_____晶体。
 - 熔点为 2400°C , 固态和熔体均不能导电, 它是_____晶体。
- 由于燃料电池可直接把_____转换成_____, 在转换过程中没有_____, 因此它是一种_____装置。
- 几个综合性的大气污染问题是_____、_____、_____、_____。
- 填表

原子序数	价层电子构型	周期	族	区
16		三		
24				d

化合物	中心原子杂化类型	空间构型	有无极性
-----	----------	------	------

SiH ₄			无
NH ₃	sp ³ 不等性杂化		

配离子	中心离子杂化轨道类型	配离子的空间构型	外轨或内轨型
[Ni(CN) ₄] ²⁻		平面正方形	
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺			外轨

四. 完成并配平下列反应方程。

1. $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow$
3. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
4. $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n} + \text{F}^- \rightarrow$
5. $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

五. 简答题

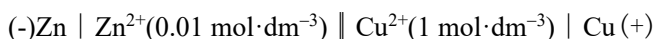
1. 碳的卤化物在常温下, CF₄ 呈气态, CCl₄ 呈液态, CBr₄ 和 Cl₄ 呈固态, 且熔点依次升高, 为什么?
2. 共价键的本质是什么? 原子形成共价键的条件是什么?
3. 钢铁表面裂缝处特别容易生锈。试用有关电化学腐蚀原理解释此种现象, 并写出两极反应式。
4. 判断下列物质熔点由高到低的顺序, 并简述理由: FeCl₃、FeCl₂、PCl₃、PCl₅

六. 计算题

1. 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 1173K 达到平衡时, 测得平衡常数 $K_c = 1.00$ 。

若在 100L 密闭容器中加入 CO 和水蒸气各 200 mol, 试求算在该温度下的 CO 转化率。

2. 298K 时, 原电池:



已知: $\phi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$, $\phi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$

- (1) 求该原电池电动势;
- (2) 写出原电求该原电池反应的 K^θ (298K);
- (3) 写在负极溶液中加入等体积 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨水, 计算此时原电池的电动势。
(已知: $K_{\text{稳}}^\theta([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2.87 \times 10^9$)。

3. 根据 PbI₂ 的溶度积 $K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbI}_2) = 1.39 \times 10^{-8}$, 计算(298K 时)

- (1) PbI₂ 在纯水溶解度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。
- (2) PbI₂ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 溶液中的溶解度。
- (3) PbI₂ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb(NO₃)₂ 溶液中的溶解度。

参考答案

一. 判断题

1. × 2. × 3. × 4. √ 5. √ 6. × 7. × 8. × 9. × 10. √

二. 选择题

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

三. 填空题

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$; 26; 四; VIII; d
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^+$; Co^{3+} ; NH_3 、 H_2O 、 Cl^- ; N、O、Cl; 6
- 离子电荷; 离子半径; 离子外层电子构型
- 敞开; 封闭; 孤立
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 橙(红); $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 紫红色褪去, 溶液变为绿色, 后又出现棕黑色沉淀;
 $2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
- 防腐剂; 致癌
- 离子, 金属, 分子, 分子, 原子
- 化学能, 电能, 经过热能转换, 理想高效的能源
- 光化学烟雾, 温室效应, 臭氧层空洞, 酸雨
-

原子序数	价层电子构型	周期	族	区
16	$3s^2 3p^4$	三	VIA	p
24	$3d^5 4s^1$	四	VIB	d

化合物	中心原子杂化类型	空间构型	有无极性
SiH_4	sp^3	正四面体	无
NH_3	sp^3 不等性杂化	三角锥	有

配离子	中心离子杂化轨道类型	配离子的空间构型	外轨或内轨型
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	dsp^2	平面正方形	内轨
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$sp^3 d^2$	正八面体	外轨

四. 完成并配平下列反应方程。

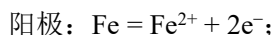
- $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{PbCrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$
- $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n} + 6\text{F}^- = [\text{FeF}_6]^{3-} + n\text{SCN}^-$
- $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$

五. 简答题

- 碳的卤化物固体属于分子晶体, 同类型分子晶体的熔点随相对分子质量的增大而增大。
- 共价键的本质是共用电子对。
原子形成共价键的条件是: (1) 原子中自旋方向相反的未成对电子互相接近时, 可相互

配对形成稳定的化学键。一个原子有几个未成对电子，便可和几个自旋相反的未成对电子配对成键。(2) 原子在形成分子时，共价键尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向形成，只有两个原子轨道同号才能进行有效重叠。

3. 裂缝处氧气分压小， $\phi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ 低，构成腐蚀电池时，此处成为腐蚀电池的阳极，发生氧化反应，铁被腐蚀而生锈。

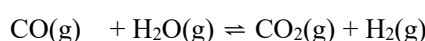


4. 熔点由高到低的顺序为： $\text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{PCl}_5 > \text{PCl}_3$

Fe^{3+} 极化力比 Fe^{2+} 强，其键的共价性更明显，所以熔点较低； PCl_5 比 PCl_3 分子量大，因而熔点较高。而同属离子晶体的 FeCl_2 和 FeCl_3 显然比分子晶体的 PCl_5 和 PCl_3 熔点高。

六. 计算题

1. 解：设反应达到平衡时，CO 已转化的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则有



起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	200/100	200/100	0	0
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2-x	2-x	x	x

把各物质的平衡浓度代入平衡常数表达式，则

$$K_c = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x^2}{(2-x)^2} = 1.00$$

解得 $x=1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，故 CO 的平衡转化率为：

$$\alpha = \frac{2-1}{2} \times 100\% = 50\%$$

2. 解：(1) $\phi_{(+)} = \phi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$

$$\begin{aligned} \phi_{(-)} &= \phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \phi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0.0592/2 \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+}) \\ &= -0.76 + 0.0592/2 \cdot \lg 0.01 = -0.76 + (-0.0592) = -0.819\text{V} \end{aligned}$$

$$E = \phi_{(+)} - \phi_{(-)} = 0.34 - (-0.819) = 1.159\text{V}$$

$$(2) \lg K^\theta = nE^\theta/0.0592 = 2 \times [0.34 - (-0.76)]/0.0592 = 37.16$$

$$\therefore K^\theta = 1.4 \times 10^{37}$$



$$\begin{aligned} \text{浓度}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad x \quad & 2.0 - 4 \times 0.005 + 4x \quad 0.005 - x \\ & = 1.98 + 4x \end{aligned}$$

$$K_{\text{稳}}^\theta([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = (0.005 - x)/[x \cdot (1.98 + 4x)^4] \approx 0.01/x \cdot 1.98^4 = 2.87 \times 10^9$$

$$\text{得：} x \approx 1.13 \times 10^{-13}$$

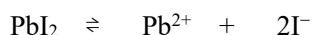
$$\therefore \phi_{(-)} = \phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \phi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0.0592/2 \cdot \lg c(\text{Zn}^{2+})$$

$$= -0.76 + 0.0592/2 \cdot \lg (1.13 \times 10^{-13})$$

$$= -0.76 + 0.0592/2 \cdot (-12.95) = -0.76 - 0.38 = -1.14\text{V}$$

$$E = \phi_{(+)} - \phi_{(-)} = 0.34 - (-1.17) = 1.48\text{V}$$

3. 解：(1) $K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbI}_2) = 1.39 \times 10^{-8}$



$$\text{平衡浓度}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \quad \quad s \quad \quad 2s$$

$$\therefore K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbI}_2) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-) = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 1.39 \times 10^{-8}$$

$$\therefore s = 1.51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ s $2s+0.010$

$$\therefore K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbI}_2) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-) = s \cdot (2s + 0.010)^2 = 1.39 \times 10^{-8}$$

$\therefore s$ 很小, $\therefore 2s + 0.010 \approx 0.010$

$$\therefore s = 1.39 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $s+0.010$ $2s$

$$\therefore K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbI}_2) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-) = (s + 0.010) \cdot (2s)^2 = 1.39 \times 10^{-8}$$

$\therefore s$ 很小, $\therefore s + 0.010 \approx 0.010$ $\therefore s = 5.89 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

综合性试题 (六)

一. 判断题

- 牺牲阳极保护法和外加电流保护法中, 被保护的都是阴极。 ()
- 在电解反应中, 用普通金属做电解电极时, 阳极发生的反应一定是金属阳极溶解。 ()
- 将缓冲溶液无限稀释时, 其 pH 值基本不变。 ()
- 水溶液中, Fe^{3+} 氧化 I^- 的反应, 因加入 F^- 会使反应的趋势变小。 ()
- 常利用稀溶液的渗透压来测定溶质的相对分子质量。 ()
- 原电池反应达到平衡时, 标准电池电动势等于零 ($E^{\ominus}=0$)。 ()
- 在一个气体反应的平衡体系中, 保持体积不变, 加入惰性气体, 使体系的总压增大一倍, 化学平衡不移动。 ()
- 如果分子的中心原子采用 sp^3 杂化轨道成键, 则分子的几何构型必为正四面体。 ()
- 某氧化还原反应的 $E^{\ominus}>0$, 则此反应的 $\Delta_r G^{\ominus}>0$, 那么该反应不能自动进行。 ()
- BF_3 和 NF_3 都属于 AB_3 型分子, 中心原子都是以 sp^2 杂化轨道成键的。 ()

二. 选择题

- 一个离子具有下列哪一种特性, 则它的极化能力最强()。
 - 离子电荷高, 离子半径大
 - 离子电荷高, 离子半径小
 - 离子电荷低, 离子半径小
 - 离子电荷低, 离子半径大
- 下列作用力中有饱和性和方向性的化学键是()。
 - 金属键
 - 共价键
 - 离子键
 - 分子间作用力
- 角量子数 l 描述核外电子运动状态的()。
 - 电子层
 - 电子自旋方向
 - 原子轨道形状
 - 原子轨道的空间伸展方向
- 都能形成氢键的一组分子是()。
 - NH_3 , HNO_3 , H_2S
 - H_2O , C_2H_2 , CF_2H_2
 - H_2O , HNO_3 , HF
 - HCl , H_2O , CH_4
- 下列物质中, 水解度最大的是()。
 - FeCl_3
 - BaCl_2
 - ZnCl_2
 - BCl_3
- 在标准 Cu 电极和标准 Zn 电极组成的原电池中, 如想使电动势增加, 则采取()。
 - 增大 Zn^{2+} 浓度
 - 减小 Cu^{2+} 浓度
 - 向 Cu^{2+} 溶液中加入氨水
 - 向 Zn^{2+} 溶液中加入氨水

7. 对于反应 $3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{O}_3(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -288.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 下列哪个条件有助于该反应向右进行()。
- (A) 高温低压 (B) 高温高压 (C) 低温高压 (D) 多加臭氧
8. O_2 的顺磁性是因为()产生的。
- (A) 分子中有双键 (B) 分子中有未成对电子
(C) 非极性分子 (D) 双原子分子
9. 影响化学平衡常数的因数是()。
- (A) 反应物浓度 (B) 催化剂 (C) 生成物浓度 (D) 温度
10. 下列有关离子变形的说法中, 不正确的是()。
- (A) 外层 8 电子构型的离子的变形性小于其他电子构型的离子
(B) 同一元素不同价态的负离子中, 所带电荷越多变形越小。
(C) 同种原子形成的阴离子中比阳离子变形性大。
(D) 离子半径大, 则变形性大(其它条件性同)。
11. 无定形高聚物的橡胶态与分子热运动的关系是()。
- (A) 分子链不能自由运动, 但链节可自由旋转。
(B) 分子链能自由运动, 但链节不可以自由旋转。
(C) 分子链和链节均可自由运动。
(D) 分子链的热运动和链节的旋转运动均受限制。
12. 由电对 Cu^{2+}/Cu 与 Zn^{2+}/Zn 组成原电池的 $E^\circ=1.10\text{V}$, 如铜半电池中加入少量的 NaOH 溶液, 则其电池电动势()。
- (A) 大于 1.10V (B) 小于 1.10V (C) 不变 (D) 等于 0V
13. 下列物质中, 水解度最大的是()。
- (A) Fe (B) FeCl_2 (C) FeCl_3 (D) Cr
14. 下列分子中, 偶极矩不为零的是()。
- (A) CCl_4 (B) H_2S (C) CO_2 (D) CS_2
15. 下列元素的原子的第一电离能最小的是()。
- (A) $1s^2$ (B) $1s^2 2s^2 2p^2$ (C) $1s^2 2s^2 2p^6$ (D) $3s^1$

三. 填空题

- 已知石墨为层状晶体, 在每一层中碳原子采用_____杂化方式以共价键相连, 未杂化的 p 轨道形成_____键, 在层与层之间靠_____而相互连接。。
- 离子极化的发生使键型由_____向_____转化; 化合物的晶型也相应由_____向_____转化。
- 根据 Arrhenius 公式可以判断: 反应的活化能越大, 反应速率越_____; 温度升高, 反应速率_____。
- 原子中电子分布符合的原则: _____、_____、_____。
- 电解 NaCl 水溶液, 在阴极将有_____生成。
- 非极性分子之间存在的分子间力是_____。
- 钢铁在酸性溶液中发生_____腐蚀; 在大气中通常发生_____腐蚀。
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的磁矩为 2.87 B.M., 根据价键理论推测, 中心离子采取_____杂化, 配离子空间构型为_____。
- 已知: $2\text{A}+\text{B}=2\text{C}$ 为基元反应, 此反应对 A 物质反应级数为_____, 总反应为_____级反应。
- 可用杂化轨道理论判断: BCl_3 中的 B 采用_____轨道成键, PCl_3 中的 P 采用_____轨道成键; 其中_____分子呈对称性结构, _____分子是极性分子。
- 若在下列各体系中, 分别加入约 1.0g NH_4Cl 固体, 并使其溶解后, 对所指定性质的影

响如何(填增大、减少或不变),并简单说明原因:

- (1) $10\text{ cm}^3 0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 氨水溶液的 pH_____, 原因是_____。
(2) 10 cm^3 含有 PbCl_2 沉淀的饱和溶液, PbCl_2 的溶解度_____, 原因是_____。

12. 电子衍射实验证实了德布罗意关系式: $\lambda = \frac{h}{mv}$, 充分说明了电子具有_____性。

13. 命名下列配合物

- (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (2) $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (3) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (4) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$

14. _____表面活性剂的亲水基为阴离子, _____表面活性剂的亲水基为阳离子, 亲水基中同时含有阴离子和阳离子的表面活性剂属_____。

15. 臭氧层存在于大气层的_____中, 能吸收绝大部分来自太阳的紫外线, 确保了地球生物的安全。制冷剂氟里昂的排放, 是造成_____的主要原因。

四. 简答题

1. 许多金属在空气中都会形成氧化膜, 哪些金属的氧化膜有保护作用, 使金属不继续被腐蚀, 为什么?

2. 比较并简单解释 BF_3 与 NF_3 分子空间构型。

3. 下列分子中只存在 σ 键的分子有哪些?

O_2 、 SiH_4 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 SiO_2 、 C_2H_2 、 NH_3

4. 元素原子的最外层仅有一个电子, 该电子的其量子数为: $n=4$, $l=0$, $m=0$, $m_s=+\frac{1}{2}$

(1) 符合上述条件的元素可以有几个? 原子序数各为多少?

(2) 写出相应元素的电子分布式, 并指出周期表所在的周期、族和区。

五. 名词解释

1. 不等性杂化
2. 波函数
3. 氢键
4. 盐效应
5. 溶度积规则

六. 计算题

1. 已知 298K 时, 原电池 $(-)\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) || \text{Ag}^+(1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) | \text{Ag}(+)$,
 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80\text{V}$, $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$

(1). 写出电池反应和两极反应。

(2). 计算原电池的电动势 E 。

(3). 计算电池反应的 $\Delta_r G$ 值。

(4). 计算反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

2. 已知: (1) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta_r H_1^\ominus = -393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r H_2^\ominus = -285.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta_r H_3^\ominus = -890.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

试求反应 (4) $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

3. 已知在 298K 时

(1) $2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ $K_1^\ominus = 4.8 \times 10^{-37}$

(2) $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ $K_2^\ominus = 8.8 \times 10^{-19}$

求反应 (3) $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{NO}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus 。

4. 试计算下列沉淀转化反应的 K^\ominus 值:

(1). $\text{PbCrO}_4(\text{s}) + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$

已知: $K_{\text{sp}}^\ominus, \text{PbCrO}_4 = 1.77 \times 10^{-14}$, $K_{\text{sp}}^\ominus, \text{PbS} = 3.4 \times 10^{-28}$;

(2). $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$

已知: $K_{sp}^{\ominus}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 9 \times 10^{-12}$, $K_{sp}^{\ominus}, \text{AgCl} = 1.56 \times 10^{-10}$ 。

参考答案

一. 判断题

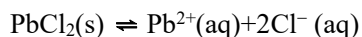
1. \checkmark 2. \checkmark 3. \times 4. \checkmark 5. \checkmark 6. \times 7. \checkmark 8. \times 9. \times 10. \times

二. 选择题

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

三. 填空题

1. sp^2 , 大 π , 分子间力
2. 离子键, 共价键, 离子晶体, 分子晶体
3. 小, 增大
4. 泡利不相容原理, 能量最低原理, 洪特规则
5. H_2
6. 色散力
7. 析氢腐蚀, 吸氧腐蚀
8. sp^3 , 正四面体
9. 2, 3
10. sp^2 杂化, 不等性 sp^3 杂化, BCl_3 , PCl_3
11. (1) 变小; NH_4^+ 同离子效应, 使氨水的解离度减小。
(2) 降低; Cl^- 同离子效应, 使下列溶解平衡逆向移动:



12. 波动

13. (1) 二氯化六氨合钴(II) (2) 四硫氰合钴(II)酸钾
(3) 四羟基合锌(II)酸钾 (4) 氯化一氯·五氨合钴(II)
14. 阴离子, 阳离子, 两性表面活性剂
15. 平流层, 臭氧层空洞

四. 简答题

1. 钛、铬、铜、镍、铝等金属表面易形成致密而连续的氧化物膜, 起到保护膜的作用。氧化膜要起到保护作用必须满足下列条件: ①氧化膜的体积与氧化时所消耗金属的体积相近; ②氧化膜的热膨胀系数和金属单质的热膨胀系数相差较小; ③氧化膜质地紧密、热稳定性好。氧化膜的形成使金属不能进一步同氧和水作用, 因而具有很高的稳定性, 可保护金属不继续被腐蚀。

2. BF_3 : 中心原子 B 原子 ($1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^1$) 采取 sp^2 等性杂化, 分子空间构型为: 正三角形。(分子无极性)。 NF_3 : 中心原子 N 原子 ($1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^3$) 采取 sp^3 不等性杂化, 分子空间构型为: 三角锥形。(分子有极性)。

3. 分子中只存在 σ 键的分子有: SiH_4 、 CH_4 、 SiO_2 、 NH_3

4. (1) 符合上述条件的元素有 3 个, 原子序数各为 19、24、29。

原子序数	19	24	29	
外层电子构型	3d ⁰ 4s ¹	3d ⁵ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ¹	
(2)元素	电子分布式	周期	族	区
₁₉ K	[Ar]4s ¹	第四周期	I A	s

$_{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^1$	第四周期	VIB	d
$_{29}\text{Cu}$	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$	第四周期	I B	ds

五. 名词解释

1. 不等性杂化：因杂化轨道所带电子数不同，造成杂化轨道能量、成分和形状略有不同的杂化称为不等性杂化。

2. 波函数：波函数是描述原子核外电子运动状态的数学函数式，是空间直角坐标 x 、 y 、 z (或极坐标 r 、 θ 、 φ) 的函数，用 Ψ 表示。波函数的每一个合理解都表示电子的一种可能的空间运动状态。

3. 氢键：氢原子与电负性大的 X 原子 (如 F、O、N 原子) 形成共价键时，由于键的极性很强，共用电子对强烈偏向 X 原子一边，使氢原子核几乎“裸露”出来，形成很强的正电场，能吸引另一个分子中电负性大、半径小的 X (或 Y 原子) 的孤电子对，形成氢键。

4. 盐效应：在弱电解质溶液中，加入不含有相同离子的强电解质，使弱电解质的质子转移平衡将向右移动，使弱电解质的解离度增大，这种现象称为盐效应。

5. 溶度积规则：离子积 $Q > K_{\text{sp}}^{\theta}$ ，生成沉淀；

$Q < K_{\text{sp}}^{\theta}$ ，无沉淀产生或有沉淀则会溶解；

$Q = K_{\text{sp}}^{\theta}$ ，达到沉淀溶解平衡。

六. 计算题

1. 解：(1) $(-) \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

$(+) \text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Ag}$

电池反应： $\text{Zn} + 2\text{Ag}^{+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

(2) $\varphi_{+} = \varphi^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.059\lg 1.0 = 0.80 \text{ V}$

$\varphi_{-} = \varphi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (0.059/2)\lg 0.20 = -0.78 \text{ V}$

$E = \varphi_{+} - \varphi_{-} = 0.80 - (-0.78) = 1.58 \text{ V}$

(3) $\Delta G = -nFE = -2 \times 96485 \times 1.58 \times 10^{-3} = -304.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) $E^{\theta} = \varphi_{+}^{\theta} - \varphi_{-}^{\theta} = 0.80 - (-0.76) = 1.56 \text{ V}$

$$\lg K^{\theta} = \frac{nE^{\theta}}{0.0592} = \frac{2 \times 1.56}{0.0592} = 52.70$$

$$\therefore K^{\theta} = 5.0 \times 10^{52}$$

2. 解： \because 反应(4) = (1) + 2×(2) - (3)，

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_{298}^{\theta}(4) &= \Delta_r H_{298}^{\theta}(1) + 2 \times \Delta_r H_{298}^{\theta}(2) - \Delta_r H_{298}^{\theta}(3) \\ &= -393.5 + 2 \times (-285.9) - (-890.0) = -75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3. 解： \because 反应(4) = 2×(2) - (1)，

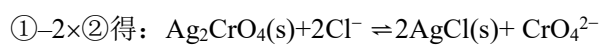
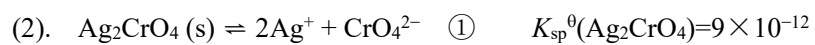
$$\therefore K^{\theta} = \frac{K_2^{\theta 2}}{K_1^{\theta}} = \frac{(8.8 \times 10^{-19})^2}{4.8 \times 10^{-37}} = 1.6$$

4. 解：(1). $\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$ ① $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbCrO}_4) = 1.77 \times 10^{-14}$

$\text{PbS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$ ② $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbS}) = 3.4 \times 10^{-28}$

①-②得： $\text{PbCrO}_4(\text{s}) + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$

$$K^{\theta} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbCrO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbS})} = \frac{1.77 \times 10^{-14}}{3.4 \times 10^{-28}} = 5.2 \times 10^{13}$$



$$K^\theta = \frac{K_{\text{sp}}^\theta(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\theta 2}(\text{AgCl})} = \frac{9 \times 10^{-12}}{(1.56 \times 10^{-10})^2} = 3.7 \times 10^8$$