

中科院系统考研参考书

综合化学

—— 要点、习题、例题
张懋森 等编

中国科学技术大学出版社



中科院系统考研参考书

综 合 化 学

——要点·例题·习题

(第二版)

张懋森 王 弘
尹香莲 朱胃远 编
苏洪钊

中国科学技术大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

综合化学/张懋森等编. —第二版. —合肥:中国科学技术大学出版社,1999.8

ISBN 7-312-01075-X

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 38369 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)

合肥远东印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:12.5 字数:330 千

1999 年 8 月第 2 版 1999 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—6000 册

ISBN 7-312-01075-X/O · 218 定价:16.00 元

再 版 前 言

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

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

虽几经校对,仍难免疏漏,还望读者不吝指正。

再版书中的有机化学部分为许毓所校,谨此致谢。

再版联系人:尹香莲

地址:合肥市中国科学技术大学研究生院

邮编:230026

目 录

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

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

第一章 概 述

1. 综合化学考试的目的、要求

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

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

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

2. 综合化学考试的特点

自从 1984 年国家教委普遍推行综合化学考试以来,试题一般具有下列特点:

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

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

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

(4)**内容不深** 有的考生函问:“综合化学中,为什么有些题目

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

3. 怎样复习迎考“综合化学”

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

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

4. 实行综合考试的影响

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

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

第二章 无机化学

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

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

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

2.1 无机化学基本理论

1. 原子和分子结构

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

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

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

【例 1】下列哪一组数值是原子序数 19 的元素的价电子的四个量子数?

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

【例 3】 下列分子中, 哪种分子具有偶极矩?

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

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

2. 化学反应速度和化学平衡

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

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

解: 应为(A)。根据反应速度的定义:

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

【例 2】 下列反应:

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

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

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

3. 电离平衡和沉淀平衡

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

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

【例 1】在下列物质中,哪一个属于强电解质?

- (A)碳酸钙 (B)醋酸铅
(C)蚁酸 (D)氢硫酸

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

【例 2】在下列溶液中,哪一种溶液电度最大和 pH 值最高?

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

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

【例 3】醋酸在下列哪种溶剂中,电离常数最大?

(A)液氨 (B)液态 HF (C) H_2O (D) CCl_4

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

【例 4】 Ag_2CrO_4 的溶解度是 0.0216gL^{-1} ,下列哪一个值为其浓度积 K_{sp} ?

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

解:应为(D)。在平衡计算中浓度用摩尔浓度,故须将所给的数据换算成 mol dm^{-3} 。又 Ag_2CrO_4 在水中完全电离,其 $[\text{Ag}^+] = 2[\text{CrO}_4^{2-}]$,所以

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

4. 氧化还原·电化学

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

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

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

的氧化型物质是越弱的氧化剂。

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

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

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

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

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

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



【例 2】 下列电对中, E^0 值最大的是:

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

解: (D)。根据奈斯特方程;

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

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

5. 配合物及配合平衡

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

它平衡之间的关系。

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

- (A) sp^3d^2 杂化 (B) d^2sp^3 杂化
(C) ds^2p^3 杂化 (D) sp^1d^3 杂化

解:(A)。 Fe^{3+} 的电子层结构是:



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

【例 2】下列配合物中,哪一种最稳定?

- (A) $K_{\text{稳}} = 1 \times 10^{10}$ (B) $K_{\text{不稳}} = 1 \times 10^{-12}$
(C) $\text{p}K_{\text{不稳}} = 9$ (D) $\lg K_{\text{稳}} = 11$

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

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

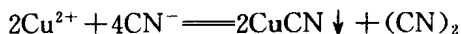
$$\text{p}K_{\text{不稳}} = 9, \text{即 } K_{\text{不稳}} = 10^{-9}, K_{\text{稳}} = 10^9。$$

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

【例 3】 Cu^{2+} 与 CN^- 形成的配离子,是下式中的哪一个?

- (A) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ (B) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
(C) $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{4-}$ (D) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-}$

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



生成的 CuCN 溶于过量的 CN^- 中,生成了 Cu(I) 的配离子,

即



6. 化学基本知识和基本定律

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

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

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

解:(B)。原子量在数值上等于它的同位素相对丰度的平均值,所以

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

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

- (A)氯 (B)硫 (C)氮 (D)碘

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

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

$\text{R} = 14$ 。原子量为 14 的元素是氮。

【例 3】在国际单位制中,1 摩尔的定义是下列哪一个?

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

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

2.2 元素和化合物

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

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

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

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

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

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

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

Cu 片和 AgNO_3 反应置换出 Ag：