

化学专业硕士生入学考试指导

《化学专业硕士生入学考试指导》编写组 编

南京大学出版社

1986·南京

内 容 简 介

本书内容包括无机化学、分析化学、有机化学、物理化学及结构化学等基础学科。每门学科分章编写，每章有内容提要、例题分析、典型习题及答案。题目由历届全国各重点高校化学专业硕士生考题，中美CGP考试试题以及编者多年教学中积累的综合题，经精心筛选汇集而成。它具有广泛性、代表性以及一定的深度和难度。本书对巩固所学知识，熟悉各类题目，提高解题技巧与能力，尤其对报考攻读国内外硕士学位，将有很大的帮助。

本书可供大学化学专业各类学生、科研人员、工程技术人员报考化学专业硕士学位使用，也可作为化学专业学生和从事基础课程教学人员的参考书。

化学专业硕士生入学考试指导

《化学专业硕士生入学考试指导》编写组 编

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省国营阜宁印刷厂印刷

江苏省新华书店发行 各地新华书店经销

*

开本：787×1092 1/16 印张：25.5 字数：636,000

1986年1月第1版 1986年1月第1次印刷

印数：1—7,000

统一书号：13336·003 定价：4.30元

前 言

理工科大学以及师范院校化学专业的学生，在学习化学课程时，都要演算大量的习题，以加深对课程内容的理解，并培养独立思考的能力。同时，有相当一部分大学毕业生还要报考国内外研究生。编写本书的目的就是帮助这些学生巩固大学阶段所学的基础知识，熟悉各类题目，提高解题的技巧与能力，为他们参加研究生入学考试作准备。

全书分无机分析化学、有机化学、物理化学和结构化学四篇。编写的形式是按学科分章叙述。在编写过程中，是以国家教委制定的课程教学大纲和对硕士生入学考试水平的基本要求为指导思想，力求做到少、精、新。本书的习题绝大多数是选自全国各重点大学化学专业硕士生入学试题和中美 CGP 考试试题，还有一些是编者在多年教学中积累的题目。这些题目具有广泛性、代表性以及一定的深度和难度。特别是例题分析，尽量采用一些典型的综合题，并重点剖析，交待思路，归纳和总结，示范解答，使读者从中受到启发。适量的习题，是给读者自己练习的，也可以说是读者自我衡量的一把尺子。较难的予以提示，并附有部分答案。

本书无机分析化学部分由魏元训、时惠荣执笔，有机化学部分由段康宁、丁漪执笔，物理化学部分由姚天扬执笔，结构化学部分由徐正、杨星水执笔。曾绍基参加了本书编写的组织工作，丁益担任责任编辑。

由于编写时间仓促，错误、不足之处在所难免，请读者予以批评指正。

编 者

一九八五年六月

目 录

第一篇 无机分析化学

第一章	化学平衡	1
第二章	酸碱	12
第三章	氧化还原	24
第四章	原子结构	40
第五章	化学键和分子结构	48
第六章	热化学及化学动力学	59
第七章	配位化学	67
第八章	元素性质、离子的分离和鉴定	83
第九章	分离、制备、合成	100
第十章	原子核化学	113

第二篇 有机化学

第十一章	建议反应历程	117
第十二章	有机合成反应和设计合成路线	145
第十三章	推导化合物的结构	186

第三篇 物理化学

第十四章	热力学第一、第二定律	232
第十五章	热力学在多组分体系中的应用	245
第十六章	相平衡	256
第十七章	化学平衡	268
第十八章	统计热力学	279
第十九章	动力学	288
第二十章	电化学	304
第二十一章	表面、吸附和胶体	319
第二十二章	物理化学实验	323

第四篇 结构化学

第二十三章	量子力学基础	325
第二十四章	原子结构	336
第二十五章	分子结构	355
第二十六章	群论基础和光谱	370
第二十七章	结晶化学	388

第一篇 无机分析化学

第一章 化学平衡

提 要

本章包括水溶液中的相平衡和均相化学平衡以及水溶液中多相化学平衡, 现分述如下:

1. 水溶液中的相平衡即稀溶液的通性, 常用公式: $\Delta T_b = K_b m$, $\Delta T_f = K_f m$, $\pi V = nRT$ 。

2. 化学平衡和相平衡一样是一种动态平衡。对于反应: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 平衡建立

时, 平衡常数 $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ 或 $K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$

K_c 与 K_p 之间的关系为: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, 其中 $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ 。

K_c 、 K_p 分别是以浓度和分压表示的平衡常数, 平衡常数的数值与化学反应方程式的写法有关, 平衡常数与自由能变化及标准电动势的关系是:

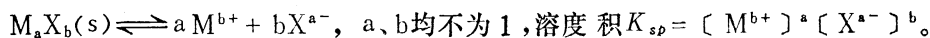
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad n \Delta E^\circ F = RT \ln K$$

平衡常数的大小代表一个反应从反应物变到产物的趋势, 而转化率则表示平衡位置。

$$\text{转化率 } \alpha = \frac{\text{它的初始浓度} - \text{它的平衡浓度}}{\text{它的初始浓度}} \times 100\%$$

α 与 K 有关, 也与各反应物初始浓度的比例有关。

3. 溶液中的多相化学平衡。设难溶电解质的化学式为 M_aX_b , 则



设溶解度为 s , 则 $K_{sp} = (as)^a (bs)^b = a^a b^b s^{(a+b)}$ 。

同离子效应使溶解度降低, 盐效应使溶解度增大, 生成配合物往往使溶解度变大。

例 题 分 析

例 1 1. 一密闭容器内有一杯纯水和一杯糖水, 如外界条件不改变, 久置后这两个

杯中:

- (a) 照旧保持不变 (b) 糖水一半转移到纯水中
(c) 纯水一半转移到糖水杯中 (d) 纯水几乎都能转移到糖水杯中

2. 浮在海面上的冰, 其中含盐的量:

- (a) 比海水多 (b) 和海水一样 (c) 比海水稍少 (d) 极少

答: 1. 为(d)。两者共存于一密闭体系内, 糖水的蒸气压低于纯水的蒸气压, 纯水通过蒸气流向糖水, 糖水稀释后蒸气压会变大, 但不管糖水怎样稀释, 它的蒸气压总小于纯水的蒸气压, 所以纯水几乎都能转移到糖水中。

2. 为(d)。海水的冰点是冰的蒸气压和海水的蒸气压相等时的温度, 所以海水结出的冰应是不含盐的, 但浮在海面上的冰可能由于海水的浸渍多少带点盐分。

例2 如果A和B反应可生成C和D, 也可生成E和F, 生成E和F时建立平衡比较慢, 但平衡转化率高, 则表达此反应平衡的反应式应该是:

- ① $A + B \rightleftharpoons C + D$ ② $A + B \rightleftharpoons C + D$ 和 $A + B \rightleftharpoons E + F$
③ $A + B \rightleftharpoons E + F$ ④ $A + B \rightleftharpoons C + D + E + F$

答: 是②。从此题所给条件说明该反应是两个平行反应, 所以应该有两个平衡式。

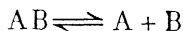
例3 在水溶液中可发生反应: $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 3 \text{S} \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
在25℃达到平衡后其平衡常数K值为:

- ① 1.0×10^{-21} ② 1.0×10^{21} ③ 0.5×10^{29} ④ 0.13×10^{-26}

(已知25℃时, $E^\circ_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0.14\text{V}$, $E^\circ_{\text{SO}_2/\text{S}} = 0.45\text{V}$)

解: K值为②。 $\therefore \lg K = \frac{n\Delta E^\circ}{0.059} = \frac{4 \times (0.45 - 0.14)}{0.059} = 21.0 \quad \therefore K = 1.0 \times 10^{21}$

例4 某气体物质AB, 在高温下建立下列平衡:



若把1摩此气体在 $t = 27^\circ\text{C}$, $p = 1$ 大气压下放某密闭容器中, 加热到600K时有25%离解, 此时体系的内部压力为(以大气压表示): ①2.5 ②1.0 ③0.5 ④1.25

解: 为①。 $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$

开始 1 0 0

平衡时 $1 - 0.25$ 0.25 0.25

$$\therefore p = \frac{nRT}{V} \quad \therefore \frac{p_0}{p} = \frac{\frac{n_0 RT}{V}}{\frac{n RT}{V}} = \frac{n_0}{n} = \frac{1}{1.25}$$

$$\therefore p_{300\text{K}} = 1.25 \text{ atm} \quad p_{600\text{K}} = 2.5 \text{ atm}$$

例5 某溶液含 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 四种离子, 均为0.1M, 加入等体积0.3M的NaCl溶液, 再加入0.1M K_2CrO_4 溶液, 若有可能产生铬酸盐沉淀, 四种离子沉淀顺序是下列哪一种?

- ① Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} ② Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+}
 ③ Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} ④ Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ag^+

AgCl	$K_{sp} = 1.77 \times 10^{-10}$	Ag_2CrO_4	$K_{sp} = 1.72 \times 10^{-12}$
PbCl_2	$K_{sp} = 1.60 \times 10^{-5}$	BaCrO_4	$K_{sp} = 1.17 \times 10^{-10}$
SrCrO_4	$K_{sp} = 2.20 \times 10^{-5}$	PbCrO_4	$K_{sp} = 1.80 \times 10^{-14}$

解：第④种。先计算加 NaCl 后各阳离子浓度，由于 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 加入 NaCl 后不沉淀，

$$\text{所以：} [\text{Sr}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0.1}{2} = 0.05\text{M} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.77 \times 10^{-9}\text{M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.60 \times 10^{-5}}{(0.05)^2} = 6.4 \times 10^{-3}\text{M}$$

欲使 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 沉淀，所需 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 分别是：

$$\text{Ag}^+ \text{ 为 } \frac{1.72 \times 10^{-12}}{(1.77 \times 10^{-9})^2} = 5.5 \times 10^{-5}\text{M} \quad \text{Sr}^{2+} \text{ 为 } \frac{2.20 \times 10^{-5}}{0.05} = 4.4 \times 10^{-4}\text{M}$$

$$\text{Pb}^{2+} \text{ 为 } \frac{1.80 \times 10^{-14}}{6.4 \times 10^{-3}} = 2.8 \times 10^{-12}\text{M} \quad \text{Ba}^{2+} \text{ 为 } \frac{1.17 \times 10^{-10}}{0.05} = 2.3 \times 10^{-9}\text{M}$$

所以沉淀顺序为 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ag^+ 。

例 6 1. 与纯化胶体有关的是：(a) 渗透 (b) 透析 (c) 盐析 (d) 反渗透

2. PbSO_4 在下列哪种盐溶液中溶解度最大？

- (a) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (b) Na_2SO_4 (c) NH_4Ac

答：1. 是(b)。胶体颗粒和真溶液中的分子或离子不同，它在溶液中扩散较慢，不能透过半透膜，胶体溶液中如有其它分子或离子存在，即可利用它们扩散能力的不同而使之分离。把分子和离子从胶体溶液中分离出来的方法称为渗透法，又称透析。

2. 在(c)中最大。铅盐在水中的溶解度以硝酸盐和醋酸盐较大，但是 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2SO_4 对于 PbSO_4 都会产生同离子效应，使溶解度降低，故在 NH_4Ac 中溶解度最大。

例 7 将下列各物质按照指定的性质重新排列：

1. 1MNaCl 、 0.1MNaCl 、 $1\text{MC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $0.1\text{MC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 按照其蒸气压增加的顺序。

2. ZnS 、 CdS 、 Na_2S 、 MgS 按照其溶解度减小的顺序。

解：1. 溶液中非挥发性溶质粒子数增多，蒸气压的降低就增大，所以蒸气压增加的顺序为： 1MNaCl 、 $1\text{MC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 0.1MNaCl 、 $0.1\text{MC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

2. Na_2S 易溶，其它三个的溶解度以 MgS 、 ZnS 、 CdS 顺序减小，所以溶解度减小的顺序为： Na_2S 、 MgS 、 ZnS 、 CdS 。

例 8 1. 如果某种水合盐的蒸气压低于相同温度下空气中水的蒸气压，这种盐也许会发生以下现象中的哪一种？

(a) 起泡 (b) 风化 (c) 潮解 (d) 不受大气组成的影响

2. 有一难溶电解质 A_2B , 在水溶液中达到溶解平衡, 设平衡时 $[A] = xM$, $[B] = yM$, 则 K_{sp} 可表达为:

(a) $K_{sp} = x^2y$ (b) $K_{sp} = x \cdot y$ (c) $K_{sp} = (2x)^2y$ (d) $K_{sp} = x^2 \cdot \frac{1}{2}y$

答: 1. 会发生 (c) 种现象。两者共存于同一体系, 有蒸气压变成相等的趋势。水合盐的蒸气压低, 有吸水变成溶液增大蒸气压的趋势, 所以要潮解。

2. K_{sp} 表示为 (a)。因 1 式量 A_2B 溶于水后离解出两式量 A 和 1 式量 B, 所以 $K_{sp} = x^2 \cdot y$ 。

例 9 1. 在 10ml 0.2M $AgNO_3$ 溶液中加入 10ml 1.0M 氨水, 计算溶液中 $[Ag^+] = ?$ 若往此溶液中加入 50mg 固体 NaCl, 问是否有沉淀产生?

2. 用 $MgNH_4PO_4$ 法测定或鉴定 Mg^{2+} 时, 在所用氨水中要求加入一定量的 NH_4Cl 。

问: (a) 氨水中加入 NH_4Cl 的目的何在?

(b) 今取 5 滴 0.2M $Mg(NO_3)_2$ 溶液和 5 滴 2M 氨水混合并再加水稀释 1 倍, 如欲达到上述目的, 试计算此时在氨水中的 NH_4Cl 浓度应为多少 (摩/升)?

(已知: $K_{sp}[Mg(OH)_2] = 5.0 \times 10^{-12}$)

解: 1. $Ag^+ + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ \quad \beta = 1.6 \times 10^7$

设 $[Ag^+] = x$, 则

0.1	0.5	
x	$0.5 - 2(0.1 - x)$	$0.1 - x$

$$\frac{0.1 - x}{x(0.5 - 2(0.1 - x))^2} = 1.6 \times 10^7$$

从式子分析 x 应是很小的数, 故上式可简化为:

$$\frac{0.1}{x(0.5 - 0.2)^2} = 1.6 \times 10^7 \quad \therefore x = 6.94 \times 10^{-8} M$$

$$[Cl^-] = \frac{50 \times 1000}{58.5 \times 20 \times 1000} = 0.043 M$$

$$[Ag^+][Cl^-] = 6.94 \times 10^{-8} \times 0.043 = 2.98 \times 10^{-9} > 1.6 \times 10^{-10}$$

所以有 $AgCl \downarrow$ 生成。

2. (a) 阻止 $Mg(OH)_2 \downarrow$ 生成, 使 Mg^{2+} 全部转变为 $MgNH_4PO_4$ 沉淀, 以便准确测定镁的含量。

(b) 要使 $Mg(OH)_2$ 沉淀不生成, 则 $[OH^-] = \sqrt{\frac{5.0 \times 10^{-12}}{0.05}} = 1.0 \times 10^{-5}$

$$[NH_4^+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.5}{1.0 \times 10^{-5}} = 0.9 \text{ 摩/升}$$

例 10 在含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 各为 0.10M 的溶液中, 一定温度下通 H_2S 时需要 $[H^+]$ 为多

少,才能使二者分离?此时另一个离子是否已沉淀完全?

$$\text{已知: } K_{sp}(\text{ZnS}) = 1.1 \times 10^{-21} \quad K_{sp}(\text{CdS}) = 3.6 \times 10^{-29}$$

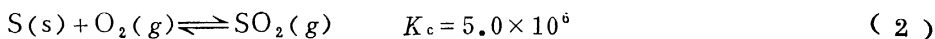
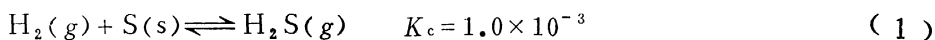
$$K(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-20}$$

解: 两者是同类型的化合物, 溶度积大的 ZnS 则溶解度也大, 所以通 H_2S 时 CdS 先沉淀。要使溶液中 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1\text{M}$, 则 $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}(\text{ZnS})}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1.1 \times 10^{-20}$, 这时 $[\text{Cd}^{2+}]$

$$= \frac{3.6 \times 10^{-29}}{1.1 \times 10^{-20}} = 3.27 \times 10^{-9}\text{M}, \text{此时 } \text{Cd}^{2+} \text{ 已沉淀完全, 所需的 } [\text{H}^+] \text{ 为:}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-20} \times 0.1}{1.1 \times 10^{-20}}} = 0.34\text{M}$$

例11 已知下列反应的平衡常数:

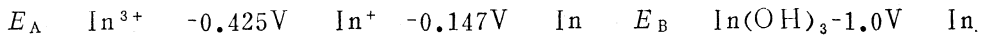


计算反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的平衡常数 K_c 。

解: (1) 式减 (2) 式得: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{O}_2]}{[\text{SO}_2][\text{H}_2]} = \frac{K_c(1)}{K_c(2)} = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^6} = 2 \times 10^{-10}$$

例12 已知铟的电位图:



求① $\text{In}(\text{OH})_3$ 的溶度积 (25°C 时)。

② $\text{In}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ = \text{In}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应的平衡常数。

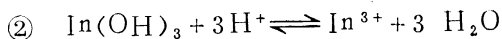
$$\text{解: ① } E^\circ_{\text{In}^{3+}/\text{In}} \parallel \frac{2 \times (-0.425) + 1 \times (-0.147)}{3} = -0.332\text{V}$$

$$E_{\text{In}^{3+}/\text{In}} = -0.332 + \frac{0.059}{3} \lg [\text{In}^{3+}] = -0.332 + \frac{0.059}{3} \lg \frac{K_{sp}}{[\text{OH}]^3}$$

$$-0.332 + \frac{0.059}{3} \lg K_{sp} = -1.0$$

$$\lg K_{sp} = \frac{0.332 - 1.0}{0.059} \times 3 = -33.97$$

$$\therefore K_{sp} = 1.08 \times 10^{-34}$$

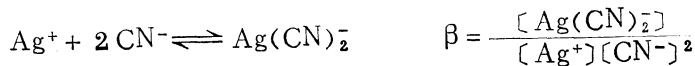


$$K = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = \frac{K_{sp}}{K_w^3} = 1.07 \times 10^8$$

例13 在 1 升 2.5M 的 AgNO_3 溶液中, 先后加入 NaCl, 问若欲使溶液不致因加入 0.41 摩的 NaCl 而析出 AgCl 沉淀, 需保持溶液中最底的自由 CN^- 离子浓度为多少 M (可忽略体积

变化)? (已知 $\beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1.0 \times 10^{21}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$)

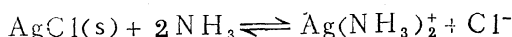
解: 当 $[\text{Cl}^-] = 0.41\text{M}$ $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.41} = 3.8 \times 10^{-10}\text{M}$



$$\therefore [\text{CN}^-]^2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \beta} = \frac{2.5}{3.8 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{21}} = 6.58 \times 10^{-12}$$

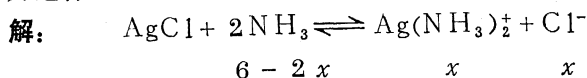
$$\therefore [\text{CN}^-] = 2.56 \times 10^{-6}\text{M}$$

例14 有人计算在25℃时,1.0升6.0M氨水可溶解AgCl固体0.31摩,计算过程如下: 设AgCl溶解的摩尔数为 x 则:



$$\begin{array}{ccccccc} & & & & x & & x \\ \text{平衡时} & 6.0 - 2x \approx 6.0 & & x & & & x \\ \frac{x^2}{(6.0)^2} = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \cdot K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) & & & & & & x = 0.31\text{摩} \end{array}$$

你认为这样计算是否正确? 说明理由。



$$K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \cdot K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.7 \times 10^{-10} \times 1.6 \times 10^7 = 2.72 \times 10^{-3}$$

$$\frac{x^2}{(6-2x)^2} = 2.72 \times 10^{-3} \quad \text{解得 } x = 0.285\text{摩, 与 } 0.31\text{摩有差距。由于 } K \text{ 不算很小, 所以}$$

以计算时不能把 $6 - 2x \approx 6$ 。

例15 在1atm和110℃烘干 Ag_2CO_3 , 需要通入含有 CO_2 百分之几(体积)的空气才能避免 Ag_2CO_3 分解? (已知 $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 在110℃时, $K_p = 7.23\text{mm Hg}$)

解: 110℃时 $P_{\text{CO}_2} = 7.23\text{mm Hg}$, 空气中 P_{CO_2} 必须大于 7.23mm Hg 才能避免 Ag_2CO_3

$$\text{分解。110℃时1atm的空气为: } P_{\text{总}} = \frac{760 \times 383}{273} = 1066.23\text{mm Hg。根据}$$

$$\frac{P_i}{P_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad \frac{7.23}{1066.23} = 0.678\%, \text{即需要通入至少含 } \text{CO}_2 0.678\% \text{ (体积) 的}$$

气才能避免 Ag_2CO_3 分解。

例13 2摩酒精和2摩醋酸在70℃下反应达到平衡时,测得它们的转化率均为66.7%,求平衡时它们的浓度和平衡常数。若要使酒精的转化率达到83%,仍用2摩酒精进行反应,则醋酸该用多少摩?

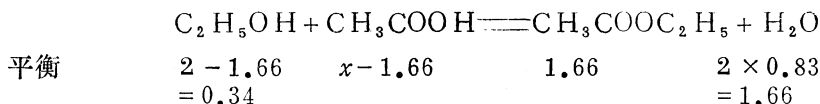
解: 先求浓度和平衡常数:



$$\begin{array}{ccccccc} & & & & 0 & & 0 \\ \text{开始} & 2 & & 2 & & & \\ \text{平衡时浓度} & 2 - 2 \times 0.667 & & 0.666 & & 2 \times 0.667 & 1.334 \\ & = 0.666 & & & & = 1.334 & \end{array}$$

$$K = \frac{(1.334)^2}{(0.666)^2} = 4$$

醋酸的浓度为:



$$K = \frac{(1.66)^2}{0.34 \times (x-1.66)} = 4 \quad x = 3.66 \text{摩}$$

例17 反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$

① 计算在298 K和1 atm下的 ΔG°

② 判断该反应能否自发进行

③ 由 ΔG° 计算 K_p

④ 反应达平衡时的 SO_2 转化率是多少?

已知: 298 K、1 atm下 $\text{SO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta G^\circ = -300.4 \text{ KJ mol}^{-1}$; $\text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta G^\circ = -370.4 \text{ KJ mol}^{-1}$

解: ① $\Delta G^\circ = \sum G_{f, \text{产物}}^\circ - \sum G_{f, \text{反应物}}^\circ = -370.4 - (-300.4) = -70 \text{ KJ mol}^{-1}$

② $\Delta G^\circ < 0$; 反应能自发进行。

$$\textcircled{3} \lg K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303RT} = \frac{-(-70 \times 1000)}{2.303 \times 8.314 \times 298} = 12.3 \quad K_p = 2.0 \times 10^{12}$$

④ 因为 K_p 很大, 所以 $\alpha_{\text{SO}_2} \approx 100\%$ 。

例18 3.24克硫溶于40克苯中, 苯的沸点升高了0.81°C, 求硫分子在此溶液中由几个硫原子组成 (苯的 K_b 为2.53, S原子量为32)。

$$\text{解: } \Delta T_b = K_b m \quad \therefore m = \frac{0.81}{2.53} = 0.32$$

设S的分子由 x 个原子组成, 则 $\frac{3.24 \times 1000}{40 \times 32x} = 0.32 \quad \therefore x \approx 8$, 即S有8个原子组成。

例19 为什么红血球置于纯水中, 它会逐渐涨成圆球, 以致最后崩裂。

答: 红血球的壁是半透膜, 红血球内有电解质溶液, 将其放入纯水中将产生渗透现象, 纯水向红血球渗透, 直至产生的静水压等于渗透压才停止渗透。渗透压的大小与红血球内电解质的浓度大小有关, 浓度大渗透压大, 进去的水也较多, 所以会使红血球逐渐涨大甚至破裂。

例20 只有非挥发性的溶质才能使冰点降低吗?

答: 不一定。因为对冰点的下降重要的是溶剂蒸气压下降, 不管溶质是否具有挥发性, 由于它的加入都能引起溶剂蒸气压下降。所以挥发性溶质也能引起冰点下降, 例如广泛使用的自动阻冻剂, 其挥发性一般比水溶剂的挥发性大得多。

但要注意的是在讨论冰点下降时指析出的固体是纯溶剂的固体, 如果溶剂不是以纯的形式冻结出来的话, 则冰点下降是较小的, 但若析出的溶剂具有足够大的溶解度, 也可能引起冰点的升高。

如果讨论溶液的沸点升高, 一定是指非挥发性溶质, 因为溶质具有挥发性时, 它将会影响沸点, 甚至有可能引起沸点比较大的下降。

例21 在水的相图上, 三相点与凝固点是否相同? 为什么?

答: 凝固点 (冰点、熔点) 是在一定温度和压力条件下, 固相和液相处于平衡状态时的

平衡温度。三相点和凝固点是不同的，但它和凝固点有类似的情况，即在一定的条件下，任何共存的三相所呈的平衡状态。纯物质的三相点是指仅包含那个纯物质的体系里任何三相同时共存所呈现的平衡状态。这个特殊的三相点又称为真三相点，简称三相点。这个特殊的三相点是有附加条件的凝固点。这个条件就是纯固态、液态和气态皆处于平衡。通常所说的水的三相点是指压力为4.58托，温度为0.0099℃，水所处的平衡状态。

应用相律能够证明在真三相点时纯物质的自由度为零 ($f = c - p + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$)。所以，真三相点是纯物质的特征。它是唯一的，固定的，并不因压力或温度的改变而改变。它象分子量一样是纯物质的一种特征。当纯水中溶有空气中的氧和氮时，产生了新的三相平衡，这个平衡也可用三相点来表示。在1 atm下，水中饱和了空气中的氧和氮，此时的温度为0℃，即水的凝固点，可是这个新的三相平衡时的三相点是二组分体系。实际上，它是无穷多个三相点中的一个。这种三相点的温度和压力是随着液相中溶质的浓度而变化的。按照相律，它的自由度应为1 ($f = 2 - 3 + 2 = 1$)。

当水的凝固点定为0℃时，水的三相点实际测出为+0.0099℃，这是由于压力及水中溶有空气造成的降低；现分别计算如下：

$$\text{压力的影响 } \frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\Delta H_f} = \frac{(273 \text{度}) \times (-0.00163 \text{升/摩})}{(1440 \text{卡/摩})(0.04131 \text{升} \cdot \text{大气压/卡})} = -0.0075 \text{度/atm}$$

水在0℃溶解了氧和氮其溶解度分别为： $4.4 \times 10^{-4} m$ ， $8.3 \times 10^{-4} m$ ，因此冰点下降。

$$\Delta T = K_f m = \frac{(1.86^\circ\text{C})}{m} (8.3 + 4.4) \times 10^{-4} m = 0.0024^\circ\text{C}$$

综合这两种效应水的三相点比水的凝固点高 $0.0024^\circ\text{C} + 0.0075^\circ\text{C} = 0.0099^\circ\text{C}$ ，即水的三相点温度为0.0099℃，压力即该温度下水的饱和蒸汽压4.58托。

例22 已知气相反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ，在45℃时向0.5升的真空容器中引入3毫摩 N_2O_4 。当平衡建立后，压力为194mm Hg。计算在这个温度下 N_2O_4 的分解百分率 α ，平衡常数 K_2 ，又知该反应的 $\Delta H = 17.4$ 千卡/摩，求21℃时的 K_1 和反应的 ΔS° 以及用温度表示的 ΔG° 。

解：

(1) 分析：

一般处理这种压力不太高温度接近室温的气体反应时，把气体当作理想气体。引入的是3毫摩 N_2O_4 ，设它为a，由于反应的关系，建立平衡后气体的总摩尔数n，根据化学反应式的计量关系可求出n与a及 α 的关系，再根据理想气体状态方程可求出 α 。对于一个分子变为二个分子的气体分解反应 $K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$ ，P为题给， α 求出，从而可求出 K_2 。又知

$$\lg \frac{K_2(T_2)}{K_1(T_1)} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \Delta H^\circ, T_1, T_2 \text{ 题给}, K_2 \text{ 求出}, \text{代入公式即可求出 } K_1。$$

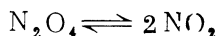
已知 $\Delta G^\circ + 2.303RT \lg K = 0$ ，可求出 T_1, T_2 时的 ΔG_1° 及 ΔG_2° ， $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ， ΔG_1° ，

ΔG_2° 已求出， ΔH° 当作常数，所以 $\Delta S^\circ = -\frac{\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ}{T_2 - T_1}$ ， ΔS° 求出， ΔH° 为题给， $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$

$- T\Delta S^\circ$ 中只有T是变量，将 ΔH° 、 ΔS° 代入就是所求的用温度表示的 ΔG° 。

(2) 具体解法如下:

设纯 N_2O_4 的摩尔数为 a , 则 $a = 0.003$ 摩



$$a(1-\alpha)$$

$$2a\alpha$$

$$n = a(1+\alpha)$$

$$1+\alpha = \frac{PV}{aRT} = 1.63$$

$$\alpha = 0.63 \quad K_2 = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}P, \text{ 其中 } P = \frac{194}{760} \text{ atm}, K_2 = 0.68 \text{ atm}$$

$$\log = \frac{K_2(T_2)}{K_1(T_1)} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ 将 } T_2, K_2, T_1 \text{ 代入得 } K_1 = 0.072 \text{ atm}$$

平衡条件可用下式表示:

$$\Delta G^\circ + 2.303RT \lg K = 0, \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\text{在 } T_2 = 318 \text{ K 时, } \Delta G_2^\circ = 224 \text{ 卡, } T_1 = 294 \text{ K 时, } \Delta G_1^\circ = 150 \text{ 卡}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ}{T_2 - T_1} = 54 \text{ 卡} \cdot \text{开}^{-1} \quad \Delta G^\circ = 17400 - 54T$$

习 题

1. 以系数为方次的离子浓度积与 K_{sp} 的区别是_____。

2. 25°C 、1 大气压下, $O_3(g) + NO(g) = O_2(g) + NO_2(g)$ 反应的活化能是 $10.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔH° 是 $-193.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则逆反应的活化能为_____。

3. 在一定温度下, 密闭容器中, 1 大气压的 NO_2 发生 $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ 的反应, 经过一定时间后, 达到平衡。其最终压力为 0.85 atm 。则 NO_2 的聚合度为:

- ①15% ②30% ③45% ④60%

4. 有可逆反应, $C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g) \quad \Delta H = 133.9 \text{ KJ}$, 下列说明中, 哪个是对的。

- ①达平衡时, 反应物和生成物浓度相等。
②由于反应前后, 分子数目相等, 所以增加压力时没有影响。
③增加温度, 将对 $C(s)$ 的转化有利。

5. 1 M NaCl 溶液的凝固点稍高于 -3.72°C , 对此现象的最好解释是:

- ① $NaCl$ 完全电离 ② 离子互斥
③ 离子互吸 ④ H_2O 有氢键

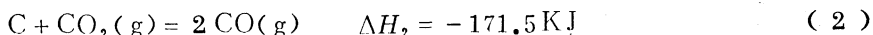
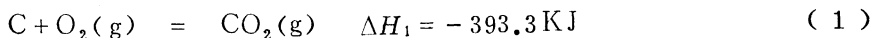
6. ①将 1.00 摩 SO_2 和 1.00 摩 O_2 的混合物在 600°C 和 1 大气压下, 缓慢通过 V_2O_5 催化剂生成 SO_3 , 达到平衡后, 测得混合物中剩余的氧气为 0.615 摩, 试求它的平衡常数 K_c 和 K_p 。

②上述反应在 600°C 时, 若从下述情况开始, 预计它将向什么方向进行?

(a) SO_3 的浓度 = SO_2 的浓度 = O_2 的浓度 = 0.100 M 。

(b) 在一升的容器中有 2 摩的 SO_3 和 1 摩的 O_2 。

7. 已知下列热化学反应方程式:



求 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应热。

8. 判断下列说法是否正确。

①根据反应式 $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{PCl}_5$ 可知, 如果 2 摩的 P 和 5 摩的 Cl_2 混合必然生成 2 摩的 PCl_5 。

②在 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 的反应中, 在一定温度和浓度的条件下, 不论使用催化剂或不使用催化剂, 只要反应达到平衡时, 产物的浓度总是相同的。

③任何可逆反应在一定温度下, 不论参加反应的物质浓度如何不同, 反应达到平衡时, 各物质的平衡浓度相同。

9. 在 0.5M MgCl_2 溶液中加入等体积的 0.10M 氨水, 若此氨水中同时含 0.02M NH_4Cl , 问有无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? 若有沉淀生成, 问需要在每升氨水中再加入多少克固体 NH_4Cl , 才能使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀恰好不生成? (已知 $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.2 \times 10^{-11}$, $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-5}$, 分子量: N=14, Cl=35.5, H=1)

10. 定性观察指出: 而当 H_2S 通到含有 Pb^{2+} 的酸性或中性溶液时, 将有 PbS 沉淀; 而当 H_2S 通到含有 Ni^{2+} 的酸性液时, 没有 NiS 沉淀, 但在中性溶液中就有沉淀生成。通过计算在 pH 值分别为 2、5、7 的溶液中, 当金属离子与固体金属硫化物处于平衡时, Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 离子浓度, 说明上述现象 (假设算出的金属离子浓度小于 10^{-3}mol/dm^3 , 则有沉淀; 大于 10^{-3} 则观察不到沉淀)。

H_2S 的 $K_1 = 9.1 \times 10^{-8}$; $K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$; $K_{sp}(\text{PbS}) = 3.4 \times 10^{-28}$; $K_{sp}(\text{NiS}) = 3.0 \times 10^{-19}$

11. 向 0.20M AgNO_3 溶液 100ml 加入 2.0M 氨水 20ml, 最初析出沉淀恰好溶解, 将此溶液稀释至 200ml 称为 A 溶液。

①求 A 溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ 各为多少?

②向 A 溶液中加入 0.10mol NaBr 后, 再加入浓氨水, 能否将 AgBr 沉淀全部溶解。通过计算证明之。(第 (2)、(3) 小题都假定溶液最后体积仍维持 200ml)

③如要阻止上述溶液产生 AgBr 沉淀, 需加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

④由此推知, 如向 A 溶液中加入 KI, 又要阻止 AgI 沉淀产生, 最好选用什么样的化合物? 简要说明理由 (不要计算)。

参考数据:

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.1 \times 10^7$$

$$K_{sp}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$$

$$K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}) = 2.9 \times 10^{13}$$

$$K_{sp}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$$

$$K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.3 \times 10^{21}$$

原子量: Na: 23.0 S: 32.06 O: 16.0 H: 1.008

12. 将 50 毫升 4.2M 氨水和 50 毫升 4M HCl 混合, 试计算在此溶液中: ① $[\text{OH}^-]$, ② 溶液的 pH 值, ③ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时 Fe^{2+} 离子的最低浓度, ④ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 开始沉淀时 Fe^{3+} 离子的最低浓度。($K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 1.0 \times 10^{-15}$, $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.2 \times 10^{-38}$)

13. 将 35.7 克 PCl_5 放入一个 5.00 升的瓶中, 将瓶和内容物加热至 250°C, 并保持恒温, 直至下面的平衡建立为止:



分析结果表明,平衡混合物中含有8.75克 Cl_2 ,试计算 K_c 值和 PCl_5 的转化百分率(原子量:Cl为35.45,P为30.97)。

习 题 答 案

1. 前者是任意值,后者是平衡时溶液中的离子浓度积,在一定温度下为一定值。

2. $10.7 + 193.8 = 204.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. ② 4. ③ 5. ③

6. ① $K_p = 29.43$ $K_c = 2106.8$

② (a) $Q_c = 10 < K_c$, 所以反应正向进行。

(b) $Q_c \rightarrow \infty > K_c$, 所以反应逆向进行。

7. $\Delta H = -282.4 \text{ kJ}$

8. ①误 ②正确 ③误

9. 有 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ 生成。需12.8克 NH_4Cl 。

10.	pH	Pb^{2+}	Ni^{2+}
	2	$3.1 \times 10^{-8} \text{ M}$	2.75 M
	5	$3.1 \times 10^{-15} \text{ M}$	$2.75 \times 10^{-6} \text{ M}$
	7	$3.1 \times 10^{-19} \text{ M}$	$2.75 \times 10^{-10} \text{ M}$

根据题意, Pb^{2+} 无论在酸性或中性溶液中都有 PbS 生成, Ni^{2+} 只有在 $\text{pH} = 5$ 和中性溶液中才能生成 NiS 沉淀。

11. ① $[\text{Ag}^+] = 1.31 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{NH}_3] = 2.62 \times 10^{-3} \text{ M}$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9.87 \times 10^{-2} \text{ M}$

②溶解 AgBr 消耗 $[\text{NH}_3] = 0.2 \text{ M}$,故所需氨的总浓度为77M,实验室无此高浓度的氨水,故不能将 AgBr 全部溶解。

③需 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12.26克。

④ 选用 $K_{\text{稳}}$ 大的配合剂,即选 KCN (或 NaCN)做配合剂最好。它能使 AgI 转化为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。此转化平衡的常数值可达:

$$K_{\text{sp}}(\text{AgI}) \cdot K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.5 \times 10^{-16} \times 1.3 \times 10^{21} = 1.95 \times 10^5$$

溶液中不会有 AgI 沉淀产生。

12. ① $[\text{OH}^-] = 9 \times 10^{-7} \text{ M}$ ② $\text{pH} = 7.96$

③ $[\text{Fe}^{2+}] = 1.23 \times 10^{-3} \text{ M}$ ④ $[\text{Fe}^{3+}] = 4.39 \times 10^{-20} \text{ M}$

13. $K_c = 5.76 \times 10^{-2}$ $\alpha \approx 70\%$

第二章 酸 碱

提 要

酸碱平衡是四大平衡之一，当前比较流行的酸碱理论有：

1. 水-离子论：它认为酸就是在水溶液中能电离产生氢离子的物质，碱就是能电离产生氢氧（羟）离子的物质。氢离子是酸的特征，羟离子是碱的特征。酸和碱的中和作用主要产生作为溶剂的水和盐。酸性的强弱可以用电离度的大小和电离常数的大小来衡量。水溶液中氢离子的浓度叫酸度。

2. 溶剂论：凡物质经过离解而产生作为溶剂特征的正离子的为酸。碱则是产生溶剂特征的负离子。酸和碱反应就是正离子和负离子化合而形成溶剂分子。

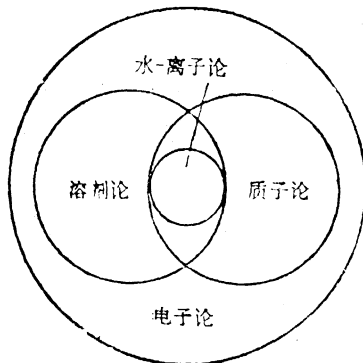
3. 质子论：在化学反应中酸是能失去或供出质子的物质，而碱是能接受质子的物质。以式子表示：酸 $\rightleftharpoons$ 碱+质子。每一对酸碱都包含有相同的原子或原子团，称为共轭酸碱对。

4. 电子论：在化学反应中能接受电子的任何分子、原子团或离子谓之酸，碱则是能提供电子对的分子、原子团或离子。

上述四种酸碱理论的关系可用右下简图表示。

5. 广义酸碱软硬理论：硬就是对电子抓得紧，软就是对电子抓得松。反应的规则是硬亲硬 软亲软，软硬交界就不管。

6. 水溶液中的酸碱平衡计算：主要按质子论的观点，若有多种平衡存在时，用物料平衡、电荷平衡、各种酸碱平衡求出氢或氢氧根离子浓度表示式，计算时可以根据化学计量关系进行各种近似简化计算。其公式如下：



四种酸碱理论的关系

序号 物 质 平衡类别 积累常数

主要计算公式

(1) 弱 酸 酸式电离 $K_a = K_{1a} \cdot K_{2a} \cdots$ $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{1a} [\text{酸式}] \left(1 + \frac{2K_{2a}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \cdots \right)$

(2) 弱 碱 碱式电离 $K_b = K_{1b} \cdot K_{2b} \cdots$ $[\text{OH}]^2 = K_{1b} [\text{碱式}] \left(1 + \frac{2K_{2b}}{[\text{OH}^-]} + \cdots \right)$

(3) 弱酸弱碱盐 酸式电离 $K_b = K_a = \frac{K_w}{K_b}$

同(1)

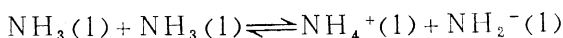
(4)	弱酸弱碱盐	碱式电离	$K_b = K_b = \frac{K_w}{K_a}$	同(2)
(5)	弱酸弱碱盐	酸碱混合水解	$K_h = \frac{K_w}{K_{a(HA)} \cdot K_{b(B)}}$	$[H_3O^+]^2 = K_w K_a / K_b$
(6)	弱酸及其盐 弱碱及其盐	共轭对混合物	$K_{na} \text{ 或 } K_{nb}$	$[H_3O^+] = K_{na} \frac{[\text{酸式}]}{[\text{碱式}]} (1 + \dots)$
(7)	酸(或碱)式盐	两性电解质	$K_h = \frac{K_{n+1}}{K_n}$	$[H_3O^+]^2 = (K_{n+1} \cdot K_n)$

例 题 分 析

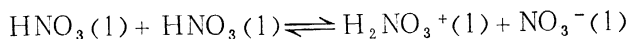
例 1 1. 液氨的自解离反应式是什么? 液态纯硝酸的自解离方程式是什么?

2. CO 、 CO_2 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 H_2O 、 NH_3 、 N_2 、 SCN^- 、 Ac^- 、 BCl_3 中, 可能作为质子酸以及路易斯碱的有哪些?

解: 1. 液氨的自解离方程式为:



液态纯硝酸的自解离方程式为:



2. CO CO_2 HCO_3^- H_2CO_3 H_2O NH_3 N_2 SCN^- Ac^- BCl_3

质子酸有

✓

✓

✓

✓

路易斯碱有

✓

✓

✓

✓

✓

✓

例 2 1. 按照 pH 值增加顺序, 排列 0.1M 溶液的下列物质: HCl 、 $NaOH$ 、 $NaCl$ 、 HF 、 NH_4Cl 、 NH_3 、 $NaAc$ ($K_{a(HF)} = 6.5 \times 10^{-4}$ 、 $K_{a(HAc)} = 1.8 \times 10^{-5}$ 、 $K_{b(NH_3)} = 1.8 \times 10^{-5}$)。
 HCl 、 HF 、 NH_4Cl 、 $NaCl$ 、 $NaAc$ 、 NH_3 、 $NaOH$

2. 根据酸碱质子理论, 下列分子或离子: PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 、 H_2O 、 HCO_3^- 、 S^{2-} 、 Ac^- 中, 属于酸(不是碱)是 NH_4^+ , 它的共轭碱是 NH_3 。属于碱(不是酸)是 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 Ac^- , 它们的共轭酸分别是 HPO_4^{2-} 、 HS^- 、 HAc 。既是酸又是碱的为 H_2O 、 HCO_3^- 。

3. 实验室常用的浓硫酸含 H_2SO_4 96%, 浓硝酸含 HNO_3 72%, 浓盐酸含 HCl 36%, 冰醋酸含 HAc 99.5%, 浓高氯酸含 $HClO_4$ 60%。

例 3 在 25°C, H_2S 的分压为 1 大气压时, 其饱和水溶液中 $[S^{2-}] = 10^{-14} M$, $[H^+] = 3.2 \times 10^{-5} M$ 。

(已知 H_2S 的电离常数 $K_1 \approx 10^{-8}$, $K_2 \approx 10^{-14}$)

例 4 用标准 $NaOH$ 溶液滴定下列多元弱酸时, 可以出现两个滴定突跃的是:

(1) H_2S ($K_1 = 8.9 \times 10^{-8}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-13}$)