



- ◆ 高中物理奥赛讲义 (第一分册)
- ◆ 高中物理奥赛讲义 (第二分册)
- ◆ 高中物理奥赛讲义 (第三分册)
- ◆ 高中化学奥赛讲义

ISBN 978-7-308-06018-9



9 787308 060189 >

定价: 28.00 元

高中化学奥赛讲义

张宏良 周千红 裘建浩 编

王长缨 顾问

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高中化学奥赛讲义/张宏良编. —杭州: 浙江大学出版社, 2008. 7

ISBN 978-7-308-06018-9

I. 高… II. 张… III. 化学课—高中—教学参考资料

IV. G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 084424 号

高中化学奥赛讲义

张宏良 周千红 裘建浩 编

责任编辑 徐素君

出版发行 浙江大学出版社

(杭州天目山路 148 号 邮政编码 310028)

(E-mail: zupress@mail. hz. zj. cn)

(网址: <http://www.zjupress.com>

<http://www.press.zju.edu.cn>)

电话: 0571-88925592, 88273066(传真)

排版 杭州中大图文设计有限公司

印刷 浙江省良渚印刷厂

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 18

字数 485 千

版印次 2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-308-06018-9

定价 28.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88072522

前 言

给喜欢化学,渴求获得比高中教材所提供更多的基础化学知识与更好的解决化学问题方法的中学生一本课外阅读书;给有意在全国中学生化学竞赛中有所建树的化学爱好者一个练习平台。

《高中化学奥赛讲义》是以最新的全国高中学生化学竞赛基本要求为总纲编写而成的。与一般的化学竞赛辅导书不同,对高中化学已涉及内容不再作知识点的罗列,而是直接针对题目进行解释与训练,当然也涉及方法与原理的介绍。全书分为5讲,第1讲为在山东烟台全国高中学生化学竞赛会议上通过的全国高中学生化学竞赛基本要求;第2讲主要涉及编者在化学竞赛过程中对解题方法的归纳和化学竞赛专家对竞赛的看法,以期抛砖引玉,让读者有所启发;第3讲是历届全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析,供读者训练与参考;第4、5讲涉及化学竞赛基本要求中主干内容的训练与模拟综合训练。

本书可作为全国高中化学竞赛的专用书,也可作为高中化学教师进行竞赛研究的参考读物。本书由张宏良老师编著,编写过程中得到许多老师的鼓励和关心,周千红、裘建浩、王长缨老师给本书提出了编写意见、浙江大学出版社徐素君编辑为本书的出版做了大量细致的工作,在此向他们深表感谢!由于业务水平的限制,书中难免有疏漏之处,敬请读者批评指正。

编 者

2008.6

目 录

contents

第 1 讲	全国高中学生化学竞赛基本要求 / 1
第 2 讲	心得体会与他山之石 / 5
一	心得体会 数列和组合在化学竞赛中的应用 / 5
二	他山之石 / 8
(一)	化学竞赛试题命题思想、解题思路与试题分析 / 8
(二)	化学奥赛试题解法探析 / 12
第 3 讲	全国初赛试题讲解 / 16
1	1997 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 16
2	1998 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 24
3	1999 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 31
4	2000 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 39
5	2001 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 44
6	2002 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 50
7	2003 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 57
8	2004 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 63
9	2005 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 70
10	2006 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 75
11	2007 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题与分析 / 81
第 4 讲	知识精练 / 91
一	元素及其化合物 / 91
1	卤 素 / 91
2	碱金属 / 92
3	氧族元素 / 94
4	磷、砷及其化合物 / 97
5	碳 硅 / 100
6	锡与铅 / 101
7	碱土金属 / 102
8	硼 族 / 102
9	铜锌族 / 104
10	钛钒铬锰 / 104
11	铁钴镍 / 108
12	其他金属 / 110
13	非金属元素 / 110
14	金属元素 / 111
二	物质结构 / 112

- 1 原子结构 / 112
- 2 核外电子排布 / 113
- 3 电子结构 / 114
- 4 元素周期律 / 117
- 5 离子键、共价键 / 122
- 6 成键理论 / 124
- 7 VSEPR / 125
- 8 氢键和分子间作用力 / 125
- 9 晶体结构 / 127
- 三 化学反应速率与平衡 / 133
- 1 化学反应速率 / 133
- 2 化学平衡 / 134
- 四 定量分析 / 135
- 1 酸碱平衡与计算 / 135
- 2 酸碱中和滴定 / 139
- 3 氧化还原滴定 / 142
- 4 沉淀平衡 / 145
- 5 配位滴定 / 148
- 6 分析综合题 / 149
- 五 配合物 / 151
- 六 电化学 / 153
- 七 有机化学 / 156
- 1 有机化学基础 / 156
- 2 有机化学强化训练 / 164
- 第5讲 模拟备考 / 170
- 1 全国化学竞赛初赛模拟试卷(1) / 170
- 2 全国化学竞赛初赛模拟试卷(2) / 173
- 3 全国化学竞赛初赛模拟试卷(3) / 177
- 4 全国化学竞赛初赛模拟试卷(4) / 180
- 5 全国化学竞赛初赛模拟试卷(5) / 183
- 6 全国化学竞赛初赛模拟试卷(6) / 186
- 7 全国化学竞赛初赛模拟试卷(7) / 189
- 8 全国化学竞赛初赛模拟试卷(8) / 193
- 9 全国化学竞赛初赛模拟试卷(9) / 196
- 10 全国化学竞赛初赛模拟试卷(10) / 200

参考答案 / 205

第 1 讲 全国高中学生化学竞赛基本要求

说明:

1. 本基本要求旨在明确全国初赛和决赛试题的知识水平,作为试题命题的依据。本基本要求不涉及国家队选手选拔的要求。

2. 现行中学化学教学大纲、新近发布的普通高中化学课程标准(实验教科书 A1—2, B1—6)及高考说明规定的内容均属初赛要求。具有高中文化程度的公民的常识以及高中数学、物理、生物、地理与环境科学等学科的基本内容(包括与化学相关的我国基本国情、宇宙、地球的基本知识等)也是化学竞赛的内容。初赛基本要求对某些化学原理的定量关系、物质结构、立体化学和有机化学作适当补充,一般说来,补充的内容是中学化学内容的自然生长点。

3. 决赛基本要求是在初赛基本要求的基础上作适当补充。

4. 全国高中学生化学竞赛是学生在教师指导下的研究性学习,是一种课外活动。针对竞赛的课外活动的总时数是制定竞赛基本要求的重要制约因素。本基本要求估计初赛基本要求需 40 单元(每单元 3 小时)的课外活动(注:40 单元是按高一、高二两年约 40 周,每周一单元计算的);决赛基本要求需追加 30 单元课外活动(其中实验至少 10 单元)(注:30 单元是按 10、11 和 12 月共三个月约 14 周,每周 2~3 个单元计算的)。

5. 最近三年同一级别竞赛试题涉及符合本要求的知识自动成为下届竞赛的要求。

6. 本基本要求若有必要做出调整,在竞赛前三个月发出通知。新基本要求启用后,原基本要求自动失效。

初赛基本要求

1. 有效数字。在化学计算和化学实验中正确使用有效数字。定量仪器(天平、量筒、移液管、滴定管、容量瓶等等)测量数据的有效数字。数字运算的约化规则和运算结果的有效数字。实验方法对有效数字的制约。

2. 气体。理想气体标准状态。理想气体状态方程。气体常量 R 。体系标准压力。分压定律。气体相对分子质量测定原理。气体溶解度(亨利定律)。

3. 溶液。溶液浓度。溶解度。浓度与溶解度的单位与换算。溶液配制(按浓度的精确度选择仪器)。重结晶的方法及溶质/溶剂相对量的估算。过滤与洗涤(洗涤液选择、洗涤方式选择)。重结晶和洗涤溶剂(包括混合溶剂)的选择。胶体。分散相和连续相。胶体的形成和破坏。胶体的分类。胶体的基本结构。

4. 容量分析。被测物、基准物质、标准溶液、指示剂、滴定反应等基本概念。酸碱滴定的滴定曲线(酸碱强度、浓度、溶剂极性对滴定突跃影响的定性关系)。酸碱滴定指示剂的选择。高锰酸钾、重铬酸钾、硫代硫酸钠、EDTA 为标准溶液的基本滴定反应。分析结果的计算。分析结果的准确度和精密度的。

5. 原子结构。核外电子运动状态;用 s、p、d 等来表示基态构型(包括中性原子、正离子和

负离子)核外电子排布。电离能、电子亲合能、电负性。

6. 元素周期律与元素周期系。周期。1—18族。主族与副族。过渡元素。主、副族同族元素从上到下性质变化一般规律;同周期元素从左到右性质变化一般规律。原子半径和离子半径。s、p、d、ds、f区元素的基本化学性质和原子的电子构型。元素在周期表中的位置与核外电子结构(电子层数、价电子层与价电子数)的关系。最高氧化态与族序数的关系。对角线规则。金属性、非金属性与周期表位置的关系。金属与非金属在周期表中的位置。半金属(类金属)。主、副族重要而常见元素的名称、符号及在周期表中的位置、常见氧化态及主要形态。铂系元素的概念。

7. 分子结构。路易斯结构式(电子式)。价层电子对互斥模型对简单分子(包括离子)几何构型的预测预言。杂化轨道理论对简单分子(包括离子)几何构型的解释。共价键。配价键(配位键、配键)。键长、键角、键能。 σ 键和 π 键。离域 π 键。共轭(离域)的一般概念。等电子体的一般概念。键的极性和分子的极性。相似相溶规律。对称性基础(限旋转和旋转轴、反映和镜面、反演和对称中心)。

8. 配合物。路易斯酸碱。配位键。重要而常见的配合物的中心离子(原子)和重要而常见的配体(水、羟离子、卤离子、拟卤离子、氨分子、酸根离子、不饱和烃等)。螯合物及螯合效应。重要而常见的配络合剂及其重要而常见的配合反应。配合反应与酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应的联系(定性说明)。配合物几何构型和异构现象基本概念和基本事实。配合物的杂化轨道理论。用杂化轨道理论说明配合物的磁性和稳定性。八面体配合物的晶体场理论说明 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的颜色。软硬酸碱的基本概念和重要软酸软碱和硬酸硬碱。

9. 分子间作用力。范德华力。氢键。其他分子间作用力的一般概念的能量及与物质性质的关系。

10. 晶体结构。晶胞。原子坐标。点阵(晶格)能。晶胞中原子数或分子数的计算及与化学式的关系。分子晶体、原子晶体、离子晶体和金属晶体。配位数。晶体的堆积与填隙模型。常见的晶体结构类型,如 NaCl 、 CsCl 、闪锌矿(ZnS)、萤石(CaF_2)、金刚石、石墨、冰、干冰、金红石、二氧化硅、钙钛矿、钾、镁、铜等。

11. 化学平衡。平衡常数与转化率。弱酸、弱碱的电离常数。溶度积。利用平衡常数的计算。熵(混乱度)的初步概念及与自发反应方向的关系。

12. 离子方程式的正确书写。

13. 电化学。氧化态。氧化还原的基本概念和反应的书写与配平。原电池。电极符号、电极反应、原电池符号、原电池反应。标准电极电势。用标准电极电势判断反应的方向及氧化剂与还原剂的强弱。电解池的电极符号与电极反应。电解与电镀。电化学腐蚀。常见化学电源。pH、络合剂、沉淀剂对氧化还原反应影响的定性说明。

14. 元素化学。卤素、氧、硫、氮、磷、碳、硅、锡、铅、硼、铝。碱土金属、碱金属、稀有气体。钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、金、锌、汞、铟、铊。过渡元素氧化态。氧化物和氢氧化物的酸碱性和两性。常见难溶物。氢化物的基本分类和主要性质。常见无机酸碱的基本性质。水溶液中常见离子的颜色、化学性质、定性检出(不包括特殊试剂)和一般分离方法。制备单质的一般方法。

15. 有机化学。有机化合物基本类型——烷、烯、炔、环烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、酸、酯、胺、酰胺、硝基化合物、磺酸的系统命名、基本性质及相互转化。异构现象。加成反应。马可尼科夫规则。取代反应。芳环香烃取代反应及定位规则。芳香烃侧链的取代反应

和氧化反应。碳链增长与缩短的基本反应。分子的手性及不对称碳原子的 R、S 构型判断。糖、脂肪、蛋白质的基本概念、通式和典型物质、基本性质、结构特征以及结构表达式。

16. 天然高分子与合成高分子化学初步知识(单体、主要合成反应、主要类别、基本性质、主要应用)。

决赛基本要求

本基本要求在初赛要求基础上增加下列内容,不涉及微积分。

1. 原子结构。四个量子数的物理意义及取值。氢原子和类氢原子单电子原子轨道能量的计算。s、p、d 原子轨道图像。

2. 分子结构。分子轨道基本概念。定域键键级。分子轨道理论对氧分子、氮分子、一氧化碳分子、一氧化氮分子的结构和性质的理解解释。一维箱中粒子模型能级对共轭体系电子吸收光谱的解释。超分子的基本概念。

3. 晶体结构。点阵的基本概念。晶系。根据宏观对称元素确定晶系。晶系与晶胞形状的关系。十四种空间点阵类型。点阵的带心(体心、面心、底心)结构的判别。正当晶胞。布拉格方程。

4. 化学热力学基础。热力学能(内能)、焓、热容、自由能和熵的概念。生成焓、生成自由能、标准熵及有关计算。反应的自由能变化与反应的方向性。吉布斯-亥姆霍兹方程及其应用。范特霍夫等温方程及其应用。标准自由能与标准平衡常数。平衡常数与温度的关系。热化学循环。相、相律和单组分相图。克拉贝龙方程及其应用。

5. 稀溶液通性(不要求化学势)。

6. 化学动力学基础。反应速率基本概念。速率方程。反应级数。用实验数据推求反应级数。一级反应积分式及有关计算(速率常数、半衰期、碳-14 法推断年代等)。阿累尼乌斯方程及计算(活化能的概念与计算;速率常数的计算;温度对速率常数影响的计算等)。反应进程图。活化能与反应热的关系。反应机理一般概念及推求速率方程(决速步骤、平衡假设和稳态假设)。离子反应机理和自由基反应机理基本概念及典型实例。催化剂及对反应的影响(反应进程图)的本质。多相反应的反应分子数和转化数。

7. 酸碱质子理论。缓冲溶液的基本概念。典型缓冲体系的配制和 pH 值计算。利用酸碱平衡常数的计算。溶度积原理及有关计算。

8. Nernst 方程及有关计算。原电池电动势的计算。pH 对原电池的电动势、电极电势、氧化还原反应方向的影响。沉淀剂、络合剂对氧化还原反应方向的影响。用自由能计算电极电势和平衡常数或反之。

9. 配合物的晶体场理论。光化学谱序列。配合物的磁性。分裂能、电子成对能。稳定化能。利用配合物的平衡常数的计算。络合滴定。软硬酸碱。配位场理论对八面体配合物的解释。

10. 元素化学描述性知识达到国际竞赛大纲二级水平。

11. 自然界氮、氧、碳的循环。环境污染及治理、生态平衡、绿色化学的一般概念。

12. 有机化学描述性知识达到国际竞赛大纲二级水平(不要求不对称合成,不要求外消旋体拆分)。

13. 氨基酸、多肽与蛋白质的基本概念。DNA 与 RNA。

14. 糖的基本概念。葡萄糖、果糖、甘露糖、半乳糖。糖苷。纤维素与淀粉。
15. 有机立体化学基本概念。构型与构象。顺反异构(*trans*-、*cis*-和 *Z*-、*E*-构型)。对映异构与非对映异构。*endo*-和 *exo*-。*D*、*L* 构型。
16. 利用有机物的基本反应对简单化合物的鉴定和结构推断。
17. 制备与合成的基本操作。用电子天平称量。配制溶液、加热、冷却、沉淀、结晶、重结晶、过滤(含抽滤)、洗涤、浓缩蒸发、常压蒸馏与回流、倾析、分液、搅拌、干燥。通过中间过程检测(如 pH、温度、颜色等)对实验条件进行控制。产率和转化率的计算。实验室安全与事故紧急处置的知识与操作。废弃物处置。仪器洗涤和干燥。实验工作面的安排和整理。原始数据的记录与处理。
18. 常见容量分析的基本操作、基本反应及分析结果的计算。容量分析的误差分析。
19. 分光光度法。比色分析。



第 2 讲 心得体会与他山之石

一 心得体会

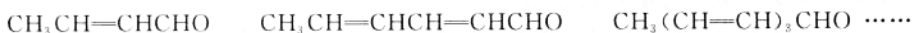
数列和组合在化学竞赛中的应用

宁波效实中学 张宏良

在化学竞赛中,经常出现用数学方法来解决的题目,其中数列和组合应用得较多,现把这类题目总结起来分析,以期抛砖引玉。

1. 等差数列在化学竞赛中的应用

(99'浙江赛区)24. 有一系列有机物按以下顺序排列:

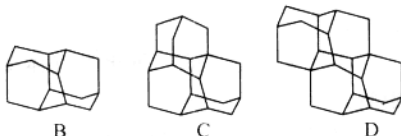


在该系列有机物里,分子中碳元素的质量分数的最大值最接近于

- A. 95.6% B. 92.3% C. 85.7% D. 75.0%

解析 先写出各自的分子式为: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, 观察发现 C 以 4, 6, 8, ... 方式递增, H 以 6, 8, 10, ... 方式递增, 是典型的等差数列, 以等差数列公式 $a_n = a_1 + (n-1)d$ 可方便地得出通式为 $\text{C}_{2n+2}\text{H}_{2n+4}\text{O}$, 从而用极限法算出碳元素的质量分数的最大值最接近于 92.3%。

(98'全国初赛)9. 1932 年捷克人 Landa 等人从南摩拉维亚油田的石油分馏物中发现一种烷(代号 A), 次年借 X 射线技术得到了其结构, 发现该结构竟是由一个叫 Lukes 的人早就预言过的。后来 A 被大量合成, 并发现它的胺类衍生物具有抗病毒、抗震颤的药物活性, 开发为常用药。上图给出三种已经合成的由 2, 3, 4 个 A 为基本结构单元“模块”像搭积木一样“搭”成的较复杂笼状烷。

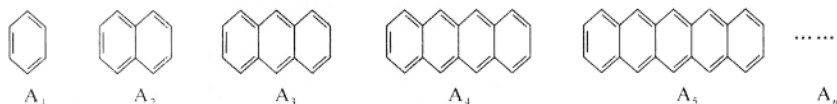


- (1) 请根据这些图形画出 A 的结构, 并给出 A 的分子式。
- (2) 图中 B、C、D 三种分子是否与 A 属于同一个系列中的 4 个同系物? 为什么?

解析 (1) 先得到 A 的结构为: 分子式为: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

(2) B、C、D 在结构上与 A 具有相同的特征, 分子式分别为 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}$, 在组成上总是相差一个 C_4H_4 , 用等差数列可得出同一个通式来表示: $\text{C}_{4n+6}\text{H}_{4n+12}$, $n=1, 2, 3, 4, \dots$, 符合同系列的定义。

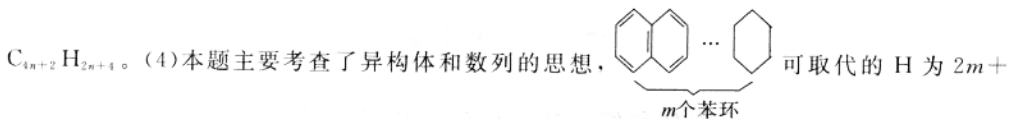
(03'浙江赛区)26. 有许多现象, 你去留心观察, 分析思考, 会发现一些有趣问题, 从中发现规律。如下系列芳香族有机物, 各项排列构成一个等差数列。请回答有关问题:



(1) 写出上面等差数列的第 n 项芳烃分子式。

(4) 仔细分析该系列芳烃的二氯取代物异构体的数目, 很有规律性。请你分析推出 A_n 的二氯取代物种数的代数表达式。

解析 (1) 写出 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 的分子式分别为 C_6H_6 、 $C_{10}H_8$ 、 $C_{14}H_{10}$ 、 $C_{18}H_{12}$ 、 $C_{22}H_{14}$, 可发现相邻两个分子式均相差一个 C_4H_2 , 同理用等差数列公式可得其第 n 项芳烃分子式为:



4, 当 m 为奇数时, 二氯取代物为 $(2m+3) + (2m-1) + \dots + 5 + 1$ (共 $\frac{m+3}{2}$ 项), 等差数列求和,

$S = \frac{(m+2)(m+3)}{2}$; m 为偶数时, $S = (2m+3) + \dots + 7 + 3$ (共 $\frac{m+2}{2}$), 可得相同答案, 所以二

氯取代物种数的代数表达式应为: $\frac{(m+2)(m+3)}{2}$ 。

2. 等比数列在化学竞赛中的应用

(01' 浙江赛区) 29. HNO_3 是极其重要的化工原料。工业上制备 HNO_3 采用 NH_3 催化氧化法, 将中间产生的 NO_2 在密闭容器中多次循环用水吸收制备的。

(1) 工业上用水吸收二氧化氮生产硝酸, 生成的气体经过多次氧化、吸收的循环操作使其充分转化为硝酸(假定上述过程中无其他损失)。

① 试写出上述反应的化学方程式。

② 设循环操作的次数为 n , 试写出 $NO_2 \rightarrow HNO_3$ 转化率与循环操作的次数 n 之间关系的数学表达式。

③ 计算一定量的二氧化氮气体要经过多少次循环操作, 才能使 95% 的二氧化氮转变为硝酸?

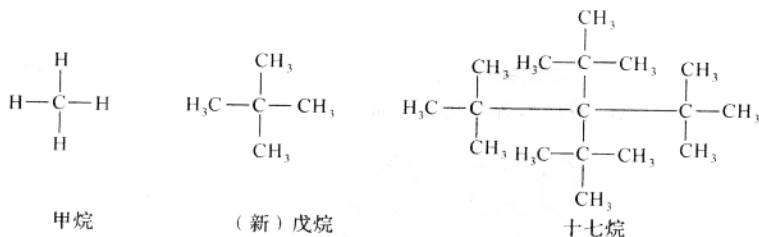
解析 (1) ① $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$; $2NO + O_2 = 2NO_2$

② 设起始时 NO_2 物质的量为 1 mol, 经过 n 次循环后生成 HNO_3 的物质的量为:

$S_n = 2/3 + 2/3 \times 1/3 + 2/3 \times (1/3)^2 + 2/3 \times (1/3)^3 + \dots + 2/3 \times (1/3)^{n-1}$, 经等比数列求和得 $S_n = 1 - (1/3)^n$ 。因此, $NO_2 \rightarrow HNO_3$ 转化率为 $[1 - (1/3)^n] / 1 \times 100\%$

③ $[1 - (1/3)^n] / 1 \times 100\% = 95\%$, 因此, $n = 2.6 \approx 3$, 要经过 3 次循环操作才能使 95% 的 NO_2 转化为 HNO_3 。

(01' 浙江赛区) 28. 人们在对烷烃分子空间结构的研究中发现某一系列的烷烃分子只有一种一卤取代物。如:



这一系列烷烃具有一定的规律性, 当一种烃分子的一 H 全部被 $-CH_3$ 取代后, 它的一卤

代物异构体数目不变。试回答：

(1) 请写出这一系列烷烃化学式的通式 _____。

(2) 请写出这一系列烷烃中第 6 种烷烃的化学式 _____。

(3) 上一系列烷烃中，其中含碳量最高的烷烃中碳元素质量分数约为 _____ (保留三位有效数字)。

(4) 人们在研究中发现另一系列烷烃分子也只有一种一卤取代物，请写出它们化学式的通式 _____。

解析 考查烃的取代物同分异构体数目和用等比数列求数目。每次变换中用 $-\text{CH}_3$ 代替 $-\text{H}$ ，即每次 H 原子变为原来的 3 倍，再根据 H 原子数求 C 原子数。 $\text{CH}_4, \text{C}_5\text{H}_{12}, \text{C}_{17}\text{H}_{36}, \dots$ 中氢原子数依次为 4, 12, 36, $\dots$ ，可变换为 $4 \times 3^0, 4 \times 3^1, 4 \times 3^2, \dots$ ，根据等比数列公式得氢原子数为： $4 \times 3^{n-1}$ ，因为烷烃符合通式： $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$ ，即 $4 \times 3^{n-1} = 2x + 2$ ，求得 $x = 2 \times 3^{n-1} - 1$ ，所以(1)这一系列烷烃化学式的通式为： $\text{C}_{2 \times 3^{n-1} - 1}\text{H}_{4 \times 3^{n-1}}$ 。(2)当 $n=6$ 时，化学式为： $\text{C}_{485}\text{H}_{972}$ 。(3)据极限公式，可得含碳量最高的烷烃中碳元素质量分数约为 85.7%。(4)另一系列烷烃分子以 C_2H_6 开始，分别为 $\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{C}_{26}\text{H}_{54}, \dots$ ，同理可得其化学式通式为 $\text{C}_{3 \times 3^{n-1} - 1}\text{H}_{6 \times 3^{n-1}}$ 。突破常规思路中从碳的角度入手的情况，应根据具体试题从变化中寻找思路，本题就从氢入手，因为每次都是 H 一变三。

3. 组合在化学竞赛中的应用

(97' 全国初赛)第五题：1964 年 Eaton 合成了一种新奇的烷，叫立方烷，化学式为 C_8H_8 (A)。20 年后，在 Eaton 研究小组工作的博士后 XIONG YUSHENG (译音熊余生) 合成了这种烷的四硝基衍生物(B)，是一种烈性炸药。最近，有人计划将 B 的硝基用 19 种氨基酸取代，得到立方烷的四酰胺基衍生物(C)，认为极有可能从中筛选出最好的抗癌、抗病毒，甚至抗艾滋病的药物来。回答如下问题：

(3) C 中每个酰胺基是一个氨基酸基团。请估算，B 的硝基被 19 种氨基酸取代，理论上总共可以合成多少种氨基酸组成不同的四酰胺基立方烷(C)？

(4) C 中有多少对对映异构体？

解析 (3) 该题是一个组合题，用 XYZQP $\dots$ 代表氨基酸，可以作如下计算：

4 个氨基酸基团相同时可表示为 AX_4 ，19 种取 1，有 $\text{C}_{19}^1 = 19$ 种；

3 个氨基酸基团相同，另一个不同时可为 AX_3Y ，即是 19 种氨基酸中取 2 种，但 AX_3Y 与 AY_3X 不一样，故共 2 类，有 $\text{C}_{19}^2 \times 2 = (19 \times 18 / 2) \times 2 = 342$ ；

含 2 种氨基酸基团即 AX_2Y_2 ，虽也与上一种情况一样也是 19 种氨基酸中取 2 种，但 AX_2Y_2 与 AY_2X_2 是一样的，则只有 $\text{C}_{19}^2 \times 1 = 19 \times 18 / 2 = 171$ ；

含 3 种氨基酸基团即 AX_2YZ ，19 种氨基酸中取 3 种，但 $\text{AX}_2\text{YZ}, \text{AY}_2\text{XZ}, \text{AZ}_2\text{XY}$ 都不同，故应有 $\text{C}_{19}^3 \times 3 = (19 \times 18 \times 17) / (3 \times 2 \times 1) \times 3 = 2907$ ；

用 4 种氨基酸取代，如： $\text{AXYZQ}, \text{AXYZP}, \text{AXYQP}, \dots$ 这要求从 19 种氨基酸中任取 4 种作组合，彼此交换位置不产生新的异构体，所以其异构体数目为： $\text{C}_{19}^4 \times 1 = (19 \times 18 \times 17 \times 16) / (4 \times 3 \times 2 \times 1) \times 1 = 3876$ ，最后这种情况将出现对映异构现象，故总数为 $3876 \times 2 = 7752$ 种；

因此共有数目： $19 + 342 + 171 + 2907 + 7752 = 11191$ 种。

注 (3) 解题思路不是唯一的。如取 1 种氨基酸取代有 $\text{C}_{19}^1 = 19$ 种；取 2 种氨基酸取代，如取 X 和 Y，可有三种组合，即 $\text{AXY}_3, \text{AX}_2\text{Y}_2, \text{AX}_3\text{Y}$ ，所以共有 $\text{C}_{19}^2 \times 3 = 513$ 种；取 3 种氨基



酸取代,如取 X, Y, Z, 也可以有三种组合,即 AX_2YZ , AXY_2Z , $AXYZ_2$, 所以共有 $C_3^3 \times 3 = 2907$; 取 4 种氨基酸取代, 有 $C_4^3 = 3876$ 种, $3876 \times 2 = 7752$ 种。总计 $19 + 513 + 2907 + 7752 = 11191$ 种。

(4) 只有 4 种氨基酸取代时才会产生有光学的异构体, 因此共有 3876 对对映异构体。

(01' 浙江赛区) 18. CH_4 分子为正四面体结构, 若 CH_4 分子中的氢原子能被 F, Cl, Br, I 四种卤原子取代, 那么所得卤代烃有多少种?

A. 68

B. 69

C. 70

D. 71

解析 同理, 从 F, Cl, Br, I 中取 1 种, 可写为 CX_4 , 有 $C_4^1 = 4$ (取 1 种时不能取 H, 否则不是卤代烃); 从 H, F, Cl, Br, I 取 2 种可写为 CX_3Y , CX_2Y_2 , CXY_3 , 有 $C_4^2 \times 3 = 30$; 从中取 3 种可写为 CX_2YZ , CXY_2Z , $CXYZ_2$, 有 $C_4^3 \times 3 = 30$; 从中任取 4 种, 有 $C_4^4 = 5$ 。所以共有 $4 + 30 + 30 + 5 = 69$ 种。如题目继续问其中具有光学活性的有 _____ 种。答案应为: $C_4^4 = 5$ (有光学活性)。

综上所述, 数列和组合确实在化学竞赛中有着广泛的应用, 希望我们大家都做有心人, 勤于思考与总结, 这样我们才会不断地提高与进步。

二 他山之石

(一) 化学竞赛试题命题思想、解题思路与试题分析

北京师范大学化学系 吴国庆

全国化学竞赛的根本出发点是推动中学素质教育。试题的基本命题思想主要是考查能力。“能力”的内涵很丰富, 跟“智力”不太好分清。有人认为智力有观察力、记忆力、思维力和想象力四个主要表现形式。有人认为智力可分成音乐智力、言语智力、逻辑—数学智力、身体运动智力、空间感受智力、人际交流智力、个人内在智力七种。又有人将思维能力分为逻辑能力与非逻辑能力。逻辑能力包括判断、推理、比较、分类、综合、归纳、演绎等, 非逻辑能力包括想象、联想、直觉、灵感、逆向思维、侧向思维、发散思维、集中思维、创造性思维等等。化学竞赛属于智力竞赛, 但不可能测试所有智力, 也与电视上的智力竞赛不同, 不是测试应试者对知识记忆得多不多, 牢不牢, 遇到他人发问时从大脑中提取已有知识快不快, 而是考查应试者的观察力、思维能力、想象力和创造力。其策略是尽可能令应试者身处陌生情景, 利用原有的知识基础, 提取、加工、理解新情景显现的信息, 提出解决问题的方案、战略和策略, 形成知识、发展知识, 达到考查应试者学、识、才三者统一水平的目的。“学”不仅包括对前人知识的掌握, 还包括个人经验的生长; “识”是见识、洞察力, 是看清和把握方向, 进行判断和抉择; “才”是才能, 是能力, 包括认识能力和实践能力两个方面, 特别是在认识和实践中的创造力。我们化学竞赛的试题还强调考查应试者具有的对化学学科特有的分子三维立体结构的空想想象能力或者说空间感受能力, 考查化学实验能力和科学表述能力 (包括运用文字、图像、符号、公式等的能力) 等; 竞赛试题还要求应试者关注化学知识的前沿发展, 化学发展与技术进展及其他学科发展的关系, 科学与社会发展——人类进步、经济发展、生活质量提高、环境改善的关系以及社会舆论中与化学有关的热点问题的认识、态度、判断能力、价值取向等。竞赛重点考查应试者如下思维品质: 敏锐性、精确性和深刻性。竞赛中应试者的心态也是测试的重要内容, 要检测应试者的自信心、应变能力、勇于提出假定、勇于修正错误、百折不挠等心理品质。近年

来,全国高中学生化学竞赛初赛^[1]试题的知识水平(包括作为学生参赛前已知的具体化学知识与原理性知识的水平)较前几年已大幅度下降。我们认为,这样做有利于吸引更多的教师组织学生参赛,也有利于吸引学生参赛,是今后初赛的方向(初赛基本内容的文件也有必要通过几年试用后进行相应修改,删去过度的非中学化学知识点)。鉴于教育部已作出决定,凡数理生物信息五科的竞赛优胜者有被保送上大学的资格,这就要求竞赛试题的质量及竞赛实施操作的科学性、严密性、合理性更高,更规范化。赛题是否恰当,应对赛后反馈进行科学分析后才能作出正确的评估,笔者个人的粗浅议论,只为抛砖引玉,供大家研究讨论。

化学竞赛的知识水平是否应当完全与中学化学教材一致?始终存在争论。我们的看法是,化学竞赛是一种课外活动,其知识水平应当源于中学化学及其他中学学习到的科目的知识,但要适当高于中学化学教材水平。高多少?这个“度”要大家共同来讨论,难以用一根固定的尺子来量。我们的基本思想是,参加竞赛的应当是优秀中学生,应当在中学教师的指导下开展细水长流的课外活动,加上自身的努力,获得超过中学课本的知识,因而竞赛知识不应局限于中学课本。例如,我们主张学生应当有常见元素的基本知识。所谓“常见”,不能拿中学课本来衡量。例如,铜,中学课本里连单独一节都未设置,但你能说它不常见吗?人类社会经历了相当长的“青铜时代”,足以证明铜是“常见元素”。又如铬,中学化学实验室里就有许多含铬的试剂,课本里说到强氧化剂时常提到重铬酸钾,有机化学、分析化学(容量分析)里也经常用,说明它是常见的。因此,可以认为竞赛题涉及这些元素的基本性质与最重要的化合价和化合物及其最基本的性质是不过分的,不能被指责为“大学内容”。又如近年竞赛试题把 $I_2 + S_2O_8^{2-}$ 的反应作为参赛者应当已有的知识,显然不是中学化学知识,但高考试题已经作为信息给出3次,许多中学教师在上课时也都已提到。而且这一知识是容量分析中最重要、最经常遇到的反应之一,即使中学老师在上课时没提到过,也应当是优秀学生可在课外活动里获得的知识。有的老师反映,对优秀学生,学有余力,适当、少量、有度地增加一些最常见最基本最主要的化学知识,对学生提高能力和今后求学成长确有益处,符合“因材施教”的原则,我们绝没有要求中学生普遍地全体地大量地在课外活动里被“灌输”一大堆大学化学知识。近年有的试题在体现“学得智力不高不能占到便宜,学得适度智力高才能优胜”的命题策略总体上比过去强,特别是降低了属于大学化学的原理性知识的水平。

当年试题的某些知识点是头年初赛题里出现过的。这样做对不对?我们认为这样做是对的,有利于逐年调整试题的知识水平到“适度”,有利于老师们把握竞赛试题水平,更有利于抑制过度的纯知识灌输式的请大学教师对中学生在课外进行培训。但搞得太多不一定可取,最好新一年的试题有全新的思路和面貌,提高试题本身的新颖度和创造性。

近年初赛试题与过去相同,尝试了“思维容量大,应答主写少”的特点。我们的试题没有通常在高考中普遍采纳的所谓客观性试题的选择题。选择题具有预示答案的特征,较难考查学生面对自己不熟悉的事物通过对信息的获取、理解、分析、综合,自己得出答案的自信心强弱和应变能力,也较难考查应试者的创造性思维能力,因而一般而言不适合作为竞赛试题的题型。我们不赞成在各省、市、自治区进行不符合全国初赛的命题思想、题型、知识要求、能力要求的“预赛”来筛选出参加初赛的选手,特别是“模拟高考”式的预赛,因为这种筛选并不科学,学生参加全国初赛离高考还有相当长时间,尚未进行“大运动量”的复习,不可能达到高考所

[1] 这里我们说的初赛是指由中国化学会命题的竞赛,各省、市、自治区自己命题的“预赛”不在此列,不予讨论。

要求的应试速度。教育部有关单位强调,具有保送资格的学生的人数要与该省、市、自治区参加明年高考的人数相关,也要与参加本次竞赛的人数相关,参加此次竞赛人数少了,等于自动放弃被保送上大学的学生名额。有的同志说,我们不稀罕这种保送,你给保送名额我们的学生也不去,即便这是实情,也与通过全国初赛吸引学生、促进教学、探索道路、选拔学生的竞赛宗旨相背离。

化学竞赛初赛试题有一种试题可以称为“科学谜语题”。这是我们努力发展的一种题型。猜谜是古今中外经久不衰的智力游戏。其实,大自然就是一部巨大的谜书。“大自然往往把一些深刻的东西隐藏起来,只让人们见到表面或局部的现象,有时甚至只给一点暗示。”(见王梓坤:《科学发现纵横谈》,北京师范大学出版社,1993,第41页)我们制作的化学谜语赛题与通常的灯谜最大的不同是什么呢?灯谜的谜底都是猜谜人已有的知识,例如,一个灯谜的谜面是:“南面而坐,北面而朝,像忧而忧,像喜而喜”,谜底是镜子。镜子当然一定是猜谜人已有的知识,只是制谜人谜面做得好时,100个人同时猜谜,也只有几个人真正能理解谜面,猜出谜底。我们制作的化学谜语的谜底却大多是猜谜人未知的知识(当然也不排除已知的)。我们的谜面是构建这个未知知识的信息,猜谜人的智力强弱表现在能否用已有的知识(包括与谜底不一定直接相关的具体的描述性的化学知识、与信息相关的中学化学学到的基本概念和基本原理)来理解这些信息,对这些信息进行加工、分析、综合,加上丰富的想象力、联想力、洞察力以及猜测能力,当然经验和学识也起作用,最后创造性地形成谜底。既然谜底是新知识,是猜谜人自己从信息得出的新知识,实质上就考查了猜谜人的创造力。因此,我们认为,这种题型是考查创造能力的好形式,值得深入研究。不过,我们认为,由于这类试题像通常猜灯谜一样,得出结论的人不会太多,恐怕不合作水平性考试题,恐怕也不合作选拔比例很大的高考题。

在教学过程中,贵在告诉学生,我们不能事事时时对事物的原因穷追不舍,不是越细节越好。对许多事物的原因,在一定的知识背景下,只能达到一定的层次,继续问下去可以,需要更宽阔深厚的知识背景,其中不乏尚未开辟的处女地。追究解释的试题学生们心中无底的应答情况,很可能正暴露了我们教学中对认识的层次把握得不好,没有把认识的层次说清楚。东方人的思维偏重抽象、笼统、整体、理性,西方人思维偏重具体、翔实、部分、感性,最明显的例子是中医理论与西医理论。这是长期的文化传统的积淀。我们学习来自西方的科学,有些人误解为事事时时应对细节穷追不舍,而不顾自己的知识背景是否够得上继续深入细节,忘记对事物的认识抽象与具体、笼统与翔实是相辅相成的。如今许多西方人反而对老子的《道德经》越来越感兴趣,这应引起我们的深思。如今我国的中学科学教育,不是细节太少,反而是从细节上升到对科学通用概念和整个系统的认识过少。这不等于说应该满足对事物原因的笼统认识,对事物原因逐步深入是科学的根本所在,我们不应该满足于对事物哲理化的笼统解释,但不应在尚未达到一定知识背景时就对事物更深入的原因穷追不舍,因此,分清认识的层次在教学上更应重视。教学中应将学生知识背景尚不足以深入的细节留给学生今后去达到,开个窗口,而不必作笼统抽象或者用过分哲理化的所谓“解释”来搪塞。坚持适度的“解释”才有可能使受教育者从此立下深入探讨事物原因的雄心壮志,形成从事科学创造的潜质。相反,不顾背景知识的水平而过多地沉迷于似是而非的“解释”将使学生不知所措。我们常常听到有的学生无可奈何地说:“真理掌握在老师手里。”这应引起深思。

我国中学化学与大多数国家专为培养上大学学理工科的在中学里的大学预科生的中学化学相比,其不足处,笔者认为,可归纳为如下几点:中学化学总时数较低(指对准备上大学学



理工科的学生),基本化学事实少(无论元素化学还是有机化学),基本原理涉及的概念少(如动力学基础、热力学基础、电子云、立体化学、平衡常数、电极电势、定量分析原理等,有的根本未涉及,有的不要求定量表述),联系实际过少(我国中学生面对社会实际问题表现出来的科学能力只处于国际中学生的中下水平,见“中德中学生科学能力调查报告”等资料),化学实验要求更低(时数和要求都低,许多学校极少做甚至根本不做实验,内容偏重验证,较少或根本无探究性实验),相反,我国中学化学教学中,对基本概念的要求过高(过多地追求严格的定义与相互关系),化学计算要求高(可能与我国学生数学能力十分突出,在国际中学生中一直处于领先地位的文化传统有关),更要命的是,不论知识的重要与否,都过分强调其对思维能力的训练价值,常常对一些于形成科学整体认识及基本概念系统不十分重要的知识,也要作思维训练的无谓“拔高”,大运动量练习,以至于千锤百炼,早起晚睡,疲于奔命。我们化学竞赛力图在面对少数优秀学生的中学化学教学中改变这种面貌。

最后需要讨论的是:如果初赛的知识水平基本上维持在《化学读本》的水平竞赛基本要求(作相应修改),各省、市、自治区从初赛优胜者中选拔出来的选手(4—6人)在约2个月的业余省级培训期间能否达到决赛试题对知识基础的要求,能不能在决赛中取得优胜,并进入国际集训队,乃至出国,更期望出国必拿金牌荣归?对此问题要从四个方面思考。一是初赛后的各级竞赛(包括决赛)的知识基础定位在哪里?二是这些竞赛的试题是否确实体现这种定位,既不太高,也不太低?三是大家对这些竞赛的试题的知识基础如何理解?四是初赛优胜者能否在各竞赛前不长的时间里从初赛的知识基础发展到它们所需的知识基础?这需要大家都从实际出发,共同来讨论协商,形成比较一致的意见。

我们一直坚持,国内的各级竞赛必须注意给自己定位,一级比一级高,不要混为一谈。初赛优胜者再根据决赛的水平进行备战,有2个月的时间,决赛试题原理水平尽管高于初赛,如热力学基础、动力学基础、电化学基础等,竞赛文件里写得很清楚,只是大学一年级上学期部分内容的水平,对初赛优胜者而言,仅比通常大学生早学半个多学期,决赛试题中的描述性化学知识,仍然以基本知识为度,而且考查重点仍然是学生的学习能力和对原理的初步应用能力,因此,2个月的备战时间,肯定是来得及的,大可不必提前学习。本书正是基于这种考虑专为化学竞赛的初赛学生备战编写的,不涉及决赛的知识点。过去的某些决赛试题确实存在要求过高的现象,随着竞赛的发展必将调整过来。决赛试题的水平在于,考查出决赛优胜者有能力去参与国家队的选拔,有能力去学习国际竞赛预备题来备战国际竞赛,并非意味着不经学习和培训就能参加国际竞赛。决赛后我们将根据国际竞赛预备题组织决赛优胜者进行学习和备战,时间长达6个月,完全没有在此前掌握这些该学习的知识和该达到的能力。

最后,笔者认为,不应忘记竞赛的四目的——一普及,二探索,三促进,四选拔(见竞赛章程)。前三个目的影响是深远的,但不显见,后一个目的却是显见的,振奋人心。我们又认为,不能过分强调并片面追求应试者逐级被选拔出来到国际竞赛上去拿金牌。想拿金牌本身不是坏事,否则我们不必组队参加一年一度的国际竞赛,但若只把目标瞄准参加国际竞赛得金牌,而且该目标只与个人或学校的名利挂钩,目标就不够崇高,动机就不甚纯正,就有可能走向反面。再说,由于国际竞赛参赛队数目猛增,特别是来自亚洲的参赛队,跟我国有相近的文化背景和价值取向,特别重视获得金牌,许多参赛队,如美国队,过去成绩不佳,近年大有长进,这些因素就必然使金牌分散,不会像过去那样集中,我国参赛选手得到金牌比过去难多了,因此,以为只要出国竞赛必能得到金牌的老经验已经过时。