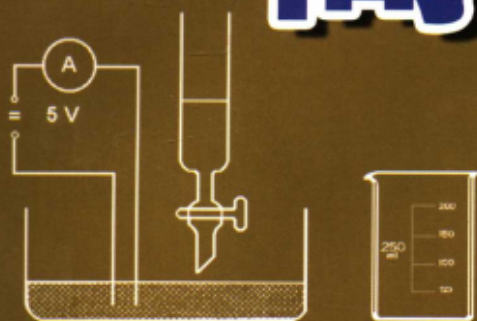


奥林匹克竞赛集粹

高中化学

魏先文 王金理 谢筱娟 编著



名师精编

精选国内外最新赛题
给出最妙解法与点评

金盾出版社

AOLINPIKE JINGSAI JICUI GAOZHONG HUAXUE

责任编辑：徐维仁 封面设计：赵小云



ISBN 7-5082-3912-1



9 787508 239125 >



ISBN 7-5082-3912-1

G · 1677 定价: 25.00 元

奥林匹克竞赛集粹

高中化学

魏先文 王金理 谢筱娟 编著

金盾出版社

内 容 提 要

本书包括无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、化学与社会五章二十七节。本书收集、精选了1994~2004年全国竞赛试题、1995~2003年部分省市化学竞赛和国际化学奥林匹克竞赛中富有思考性、趣味性部分试题,每题都有详细解析和点评,可供中学师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

奥林匹克竞赛集粹·高中化学/魏先文等编著. —北京:金盾出版社,2006.8
ISBN 7-5082-3912-1

I. 奥… II. 魏… III. 化学课—高中—习题 IV. G634.85

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 005413 号

金盾出版社出版、总发行

北京太平路 5 号(地铁万寿路站往南)

邮政编码:100036 电话:68214039 83219215

传真:68276683 网址:www.jdcbs.cn

封面印刷:北京 2207 工厂

正文印刷:北京金星剑印刷有限公司

各地新华书店经销

开本:787×1092 1/16 印张:20.5 字数:601 千字

2006 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

印数:1—10000 册 定价:25.00 元

(凡购买金盾出版社的图书,如有缺页、
倒页、脱页者,本社发行部负责调换)

前 言

国际化学奥林匹克竞赛(IChO)是国际性的中学生化学学科知识竞赛,目的在于展示各国教育水平,使社会各界更加重视化学,吸引更多的青少年投身化学,为优秀学生的培养和成长创造条件。自1987年我国正式组队参加IChO以来,我国选手摘金夺银,屡创佳绩。国内化学竞赛跟国际奥赛相衔接,旨在激发学生学习化学的兴趣,提倡养成求知的自学能力、思维能力和动手能力,培养勤奋、团结、拼搏、创新精神。

为了反映近年来各级竞赛试题的演化,同时顾及题例的典型性、完整性,特编写《奥林匹克竞赛集粹·高中化学》。本书收集精选了1994~2004年全国竞赛试题、1995~2003年部分省市化学竞赛和IChO部分试题,对试题进行了较为详细的解析和点评,使学生便于理解、易于掌握,学会举一反三。

本书由魏先文(分析化学、物理化学、化学实验及化学与社会部分)、王金理(无机化学部分)、谢筱娟(有机化学部分)共同编写,由王金理、魏先文审、统稿。编写中优选了历年全国及部分省市、国际的化学竞赛试题。在此,对所参考使用资料的作者一并表示诚挚的谢意。

由于我们的时间和水平有限,书中疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

作者

2005年10月

**金盾版教辅图书,科学实用,
物美价廉,欢迎选购**

高考数学(文科)应试诀窍	28.50 元
高考智取三关·数学	19.00 元
高考智取三关·化学	20.00 元
高考智取三关·理科综合	21.00 元
高考智取三关·语文	21.00 元
全国十年高考状元作文精析	15.50 元
高中话题作文 999	19.50 元
中学语文学习指导	20.50 元
高考文言文语段优选精练	16.50 元
高考现代文语段优选精练	13.50 元
高考数学命题背景与解法指导	29.00 元
高考语文命题背景与备考指导	25.00 元
高考物理命题趋势与试题解析	7.00 元
高考数学选择题双解 100 例	4.00 元
高考数学解答题多解 125 例	13.00 元
高中数理化导学·高二数学(新教材)导学	18.00 元
高中数理化导学·高二物理(新教材)导学	15.00 元
高中数理化导学·高二化学(新教材)导学	20.00 元
高中数理化导学·高三数学(新教材)导学	15.50 元
高中数理化导学·高三物理(新教材)导学	12.50 元
高中数理化导学·高三化学(新教材)导学	17.00 元
智慧的阶梯·初中数学解题思维窍门	15.50 元
智慧的阶梯·初中数学策略开放题集锦	15.50 元
黄冈名题详解精练新题典·初中物理	22.00 元
黄冈名题详解精练新题典·初中化学	20.00 元
黄冈名题详解精练新题典·理科综合	18.00 元
黄冈名题详解精练新题典·高中数学	28.00 元
黄冈名题详解精练新题典·高中化学	24.00 元
黄冈名题详解精练新题典·高中生物	18.00 元
黄冈名题详解精练新题典·初中语文	14.00 元
黄冈名题详解精练新题典·高中语文	20.00 元
黄冈名题详解精练新题典·高中英语	25.00 元

黄冈中考三级跳丛书·初中数学总复习	17.00 元
黄冈中考三级跳丛书·初中物理总复习	13.00 元
黄冈中考三级跳丛书·初中化学总复习	16.50 元
黄冈中考三级跳丛书·初中语文总复习	19.50 元
黄冈中考三级跳丛书·初中英语总复习	24.00 元
黄冈精要与题解·高中数学	18.00 元
黄冈精要与题解·高中物理	19.00 元
黄冈精要与题解·高中化学	16.00 元
黄冈精要与题解·初中数学	20.00 元
黄冈精要与题解·初中物理	13.50 元
黄冈精要与题解·初中化学	15.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学一年级(上)	10.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学一年级(下)	9.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学二年级(上)	9.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学二年级(下)	9.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学三年级(上)	10.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学三年级(下)	9.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学四年级(上)	13.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学四年级(下)	11.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学五年级(上)	8.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学五年级(下)	9.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学六年级(上)	13.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学数学六年级(下)	9.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文一年级(上)	11.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文一年级(下)	10.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文二年级(上)	16.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文二年级(下)	15.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文三年级(上)	12.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文三年级(下)	12.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文四年级(上)	14.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文四年级(下)	13.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文五年级(上)	14.50 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文五年级(下)	14.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文六年级(上)	12.00 元
黄冈练考新视野丛书·小学语文六年级(下)	11.00 元
阅读与写作联通训练·四年级	9.00 元
阅读与写作联通训练·五年级	8.00 元
阅读与写作联通训练·六年级	9.00 元

小学数学趣题	8.00 元
小学数学“考必胜”丛书·应用题	8.00 元
小学数学“考必胜”丛书·概念题	8.50 元
小学数学“考必胜”丛书·形体题	7.50 元
3+X 高考复习指导丛书·数学	22.00 元
3+X 高考复习指导丛书·物理	20.00 元
3+X 高考复习指导丛书·化学	21.00 元
3+X 高考复习指导丛书·生物	13.50 元
3+X 高考复习指导丛书·理科综合	20.00 元
3+X 高考复习指导丛书·英语	20.00 元
3+X 成人高考复习指导·数学(理科)	21.00 元
3+X 成人高考复习指导·数学(文科)	17.50 元
3+X 成人高考复习指导·物理化学综合	22.50 元
3+X 成人高考复习指导·语文	16.50 元
3+X 成人高考复习指导·历史地理综合	31.00 元
小学数学奥林匹克阶梯训练读本(四年级)	7.50 元
小学数学奥林匹克阶梯训练读本(五年级)	7.50 元
小学数学奥林匹克阶梯训练读本(六年级)	7.50 元
奥林匹克竞赛集粹·初中数学	19.00 元
奥林匹克竞赛集粹·初中物理	19.00 元
奥林匹克竞赛集粹·初中化学	24.00 元
奥林匹克竞赛集粹·高中数学	29.00 元
奥林匹克竞赛集粹·高中物理	29.50 元
金盾小学生新作文指导·景物篇	7.50 元
金盾小学生新作文指导·写人篇	7.50 元
金盾小学生新作文指导·日记书信篇	7.00 元
金盾小学生新作文指导·命题篇	9.00 元
金盾小学生新作文指导·记事篇	7.50 元
金盾小学生新作文指导·技法篇	11.50 元

专题突破丛书

高中生物·生物体的结构和功能	10.50 元
高中生物·遗传变异和生态进化	9.50 元
高中生物·生物实验与实习	10.50 元

以上图书由全国各地新华书店经销。凡向本社邮购图书者,另加 10% 邮挂费。书价如有变动,多退少补。邮购地址:北京市丰台区晓月中路 29 号院金盾出版社邮购部,联系人:徐玉珏,邮政编码:100072,电话:(010)83210682,传真:(010)83219217。

目 录

A. 无机化学	(1)
A1 基本概念和定律	(1)
A2 化学平衡	(5)
A3 电解质溶液	(9)
A4 氧化还原及电化学	(14)
A5 配位化学	(27)
A6 原子结构与元素周期系	(39)
A7 分子结构与化学键	(44)
A8 晶体结构	(54)
A9 主族元素化学	(68)
A10 副族元素化学	(110)
A11 实验部分	(127)
B. 分析化学	(143)
B1 定性分析	(143)
B2 定量分析	(145)
B3 实验部分	(154)
C. 有机化学	(161)
C1 有机化学结构理论和反应历程	(161)
C2 官能团的基本性质	(190)
C3 有机合成	(209)
C4 有机分析	(237)
C5 立体化学	(250)
C6 实验部分	(258)
D. 物理化学	(271)
D1 化学热力学	(271)
D2 化学动力学	(286)
D3 溶液和胶体化学	(299)
E. 化学与社会	(302)
E1 工业化学	(302)
E2 生物化学	(312)
E3 环境化学	(315)
E4 实验部分	(319)

A. 无机化学

A1 基本概念和定律

【初赛要求】 理想气体标准状态. 理想气体状态方程. 气体分压定律. 气体密度. 气体相对分子质量测定. 气体溶解度.

溶液浓度与固体溶解度及其计算. 溶剂(包括混合溶剂)与溶质的相似相溶规律.

离子方程式的书写与配平.

A1-001 (2001 年浙江初赛)

如图, 标准状况下, 向带有活塞的最大容积为 120dm^3 的密闭容器中充入 $a\text{mol H}_2\text{S}$ 和 $b\text{mol SO}_2$ (a, b 为正整数; $a \leq 5, b \leq 5$), 则反应完全后, 容器内气体可能达到的最大密度($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)是



A. 14.40

B. 8.00

C. 5.60

D. 2.86

【解析】 标准状况下, 密闭容器中最多可充入 5mol 气体. 若 4mol SO_2 和 1mol H_2S 反应后, 剩余 3.5mol SO_2 , 密度为 $2.86\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

答案 D

【点评】 p, T 一定, 据 $PV=nRT$, 由于活塞的作用, 充气时 V 决定 n ; 反应后 n 决定 V .

A1-002 (1998 年安徽初赛)

常温下, 把 NO 气体压缩到 100 个大气压, 在一个固定容器中加热到 50°C 全部生成 N_2O 和 NO_2 气体, 则容器中的压强为

A. 等于原压强的 $\frac{2}{3}$

B. 略小于原压强的 $\frac{2}{3}$

C. 等于原压强的 $\frac{1}{3}$

D. 略小于原压强的 $\frac{1}{3}$

【解析】 理解为常温下的压强.

答案 B

【点评】 $3\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$, 部分 NO_2 二聚为 N_2O_4 .

A1-003 (1999 年江苏初赛)

某温度下, $W\text{g}$ 下列各组物质在足量的 O_2 中充分燃烧, 其燃烧产物立即与过量的 Na_2O_2 固体反应, 该固体增重也是 $W\text{g}$, 符合此要求的是

① H_2 ② CO ③ CO, H_2 混合气 ④ HCHO ⑤ CH_3COOH .

A. ①②③

B. ①②③④

C. ④⑤

D. ①②③④⑤

【解析】 $2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2\text{Na}_2\text{O}_2} \text{O}_2$ $2\text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} 2\text{CO}_2 \xrightarrow{2\text{Na}_2\text{O}_2} \text{O}_2$

可见, 上述反应最后增重分别等于 H_2 或 CO 的质量, 故凡符合 $(\text{H}_2)_m(\text{CO})_n$ 组分的物质均符合题意.

答案 D

【点评】 分析、综合、推理, 可使解题简明快捷.

A1-004 (2002 年安徽初赛)

有三种易挥发的化合物, 都含有同种元素 X . 已知它们在标准状况下的气体密度分别为 $6.75\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $9.56\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $10.08\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. 在这三种化合物中, X 的质量分数分别为 96.0%、33.9% 和 96.4%, 则 X 元素的相对原子质量为

A. 175.2

B. $\frac{72.6}{n}$ (n 为正整数)

C. 36.3

D. 一定是 72.6



【解析】在标准状况下由密度求得三种气体的分子量,再由 X 的质量分数分别得: $n_1 \text{Ar}(X) = 145$, $n_2 \text{Ar}(X) = 72.6$, $n_3 \text{Ar}(X) = 217.6$. 72.6 为公约数.

答案 B

【点评】不一定是 72.6, 因为 n_2 不一定为 1.

A1-005 (1998 年安徽初赛)

用 N_A 表示阿伏加德罗常数, 下列说法中正确的是 ()

A. $1N_A \text{CH}_5^+$ 离子含有 $10N_A$ 电子

B. $1\text{mol Na}_2\text{O}_2$ 跟水反应, 转移电子数为 N_A

C. 62 克白磷中含 $2N_A$ 个 P—P 键

D. 标准状况下, N_A 个 SO_3 分子的体积为 22.4dm^3

【解析】 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2$; P_4 四面体中 6 个 P—P 键, 62g 为 0.5mol P_4 ; 气体分子的体积远远小于气体占有的体积.

答案 A、B

【点评】计算 N_A 值时, 要注重对计算对象的理解(或判断), 如题中白磷分子中的化学键、气体分子的体积等, 否则易错.

A1-006 (2001 年北京选拔赛)

$t^\circ\text{C}$ 时, 将一定量 A(不含结晶水)的不饱和溶液均分为三份, 分别加热蒸发, 然后冷却至 $t^\circ\text{C}$, 已知三份溶液分别蒸发水的质量为 10g、20g、30g, 析出晶体的质量依次为 ag、bg、cg, 则 a、b、c 三者的关系为 ()

A. $c = a + b$

B. $c = 2b - a$

C. $c = a + 2b$

D. $c = 2a - b$

【解析】蒸发 10g 水后为饱和溶液, 每蒸发 10g 水析出晶体 $(b-a)\text{g}$.

答案 B

【点评】开始为不饱和溶液, 析出晶体后为饱和溶液, 一定温度下溶解度一定.

A1-007 (2001 年浙江初赛)

有一定质量的 KNO_3 样品, 在 10°C 下加蒸馏水使之充分溶解, 残留固体的质量为 250g. 该实验在 40°C 下进行, 残留固体质量为 120g, 70°C 时为 20g. 已知 KNO_3 在不同温度下的溶解度:

温度/ $^\circ\text{C}$	10	40	55	70
溶解度/g	20	65	100	140

下列对该样品的推断正确的是 ()

A. 样品为纯净物

B. 样品中混有不溶于水的杂质

C. 样品中混有溶解度较大的杂质

D. 当温度在 55°C 左右时 KNO_3 完全溶解

【解析】设相邻两温度区间内, 溶解度与温度成线性关系, 55°C 时残留固体为 $x\text{g}$, 则

$$\frac{65-20}{250-120} = \frac{100-65}{120-x} \quad x = 19(\text{g})$$

答案 B、D

A1-008 (1999 年安徽初赛)

某温度下, 向一个未饱和的 Na_2SO_3 溶液中加入 20g 无水 Na_2SO_3 或加入 50g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 恰好都能使溶液达到饱和, 则此温度时 Na_2SO_3 的溶解度(g/100g H_2O)为 ()

A. 20g

B. 25g

C. 50g

D. 40g

【解析】 $M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 126$, $50\text{g Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含 Na_2SO_3 、 H_2O 各 25g, 其中 $(25-20)\text{g Na}_2\text{SO}_3$ 溶于 25g“结晶水”成饱和溶液.

答案 A



A1-009 (1997 年河南预赛)

25℃, 将 140g A 盐溶液蒸发掉 40g 水, 或者向其中加入 10g A 盐无水晶体, 均可获得 A 的饱和溶液, 则原溶液中 A 的质量分数(即 A 的百分比浓度)是 ()

- A. 28% B. 25% C. 20% D. 14.3%

【解析】 设原溶液中溶质为 xg , 饱和溶液中每 g 溶液溶解的溶质量一定, 故

$$\frac{x}{140-40} = \frac{x+10}{140+10} \quad x=20(g) \quad 20/140 \times 100\% = 14.3\%$$

答案 D

【点评】 两种情况只有通过饱和溶液建立等式解题.

A1-010 (1997 年河南预赛)

1. 将 98% 的浓磷酸表示为磷酸水合物的形式, 其化学式为 ①; 表示为五氧化二磷水合物的形式, 其化学式为 ②.

2. 用浓硫酸吸收三氧化硫可以得到 $H_2SO_4 \cdot SO_3$, 若用 pkg 98% 的浓 H_2SO_4 充分吸收 SO_3 后, 再用水稀释, 可以得到 98% 的硫酸质量为 _____ kg .

【解析】 1. 设 98% 磷酸为 $H_3PO_4 \cdot xH_2O$, 则 $\frac{98}{98+18x} = 0.98 \quad x = \frac{1}{9}$

∴ ① $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{9}H_2O$ (或 $9H_3PO_4 \cdot H_2O$) ② $P_2O_5 \cdot 3\frac{2}{9}H_2O$ (或 $9P_2O_5 \cdot 29H_2O$)

2. $\because H_2O \xrightarrow{SO_3} H_2SO_4, H_2SO_4 \xrightarrow{SO_3} H_2SO_4 \cdot SO_3 \xrightarrow{H_2O} 2H_2SO_4$

∴ pkg 98% 浓硫酸充分吸收 SO_3 后, 生成纯 H_2SO_4 的质量为

$$\left(\frac{0.02p}{18} + \frac{0.98p}{98} \right) \times 2 \times 98 = 2.18p(kg)$$

折合成 98% 的 H_2SO_4 为

$$2.18p \div 98\% = 2.22p(kg)$$

A1-011 (2002 年安徽初赛)

下列书写的离子方程式中, 不正确的是 ()

- ① 高锰酸钾溶液与草酸反应 $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 \uparrow + 8H_2O$
 ② 在酸性条件下, 高锰酸钾溶液与 Fe^{2+} 离子反应 $MnO_4^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 \downarrow + 3Fe^{3+} + 2H_2O$
 ③ 在酸性条件下, +4 氧化态的钒与高锰酸钾溶液反应 $5V^{4+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5V^{5+} + Mn^{2+} + 4H_2O$
 ④ Fe^{2+} 离子被空气氧化 $4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$

- A. ①③ B. ②④ C. ①②④ D. ①②③④

答案 D

① 中草酸是弱酸, 应写分子式 ② 中 MnO_4^- 还原为 Mn^{2+} ③ V^{4+} 应写成 VO^{2+} , V^{5+} 写成 VO_2^+ 或 VO_3^+ ④ 应在酸性介质中

A1-012 (1997 年安徽初赛)

有一 Na_2S 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 的混合物, 经测定含 25.6% 的硫, 则此混合物中氧的质量分数是 ()

- A. 36.8% B. 37.6% C. 41.2% D. 无从计算

【解析】 混合物中, $Na : S$ (原子数) = 2 : 1, 故 Na 的质量百分数为 $\frac{0.256}{32} \times 23 \times 2 = 0.368 = 36.8\%$, 进而可知氧的质量分数.

答案 B

【点评】 途径迂回是常用的解题方法之一.



A1-013 (1999 年浙江初赛)

NaHS、MgSO₄、NaHSO₃ 组成的某混合物中硫元素的质量分数为 $\alpha\%$ ，该混合物中氧元素的质量分数为 ()

- A. $\alpha\%$ B. $2\alpha\%$ C. $100\% - 1.75\alpha\%$ D. $100\% - 0.75\alpha\%$

【解析】 Na 和 H 的相对原子质量之和(24)等于 Mg 的相对原子质量, 可将 Na 和 H 看成一个整体。

答案 C

【点评】 氧的质量分数必然与其他元素的质量分数有关, 由此不难观察到“隐性”的质量关系, 从而轻松解题。否则, 若将问题复杂化, 设未知数求解必将陷于困境。

A1-014 (1998 年浙江初赛)

一定量 Fe 和 Fe₂O₃ 的混合物投入 250cm³ 2mol·dm⁻³ HNO₃ 溶液中, 固体完全溶解后, 生成 1.12dm³ (标准状况) NO(HNO₃ 的还原产物假定仅此一种)。再向反应后的溶液中加入 1mol·dm⁻³ NaOH 溶液要使铁元素完全沉淀下来, 所加入的 NaOH 溶液的体积最少是 ()

- A. 450cm³ B. 500cm³ C. 400cm³ D. 无法确定

【解析】 Fe“完全沉淀”后, 溶液中只有 NaNO₃ 和 H₂O, 故 $n(\text{NaOH}) = n(\text{Na}^+) = n(\text{NO}_3^-) = n(\text{HNO}_3) - n(\text{NO})$

$$V_{(\text{NaOH})} = \frac{n(\text{HNO}_3) - n(\text{NO})}{c(\text{NaOH})} = \frac{0.250 \times 2 - 1.12/22.4}{1} = 0.45(\text{dm}^3)$$

答案 A

【点评】 Fe 和 Fe₂O₃ 的量不知, 也不知最终产物是 Fe(OH)₂ 还是 Fe(OH)₃, 故从“铁”这方面求算 NaOH 的量实不可能。似乎答案“无法确定”。然而题中有关另一反应物 HNO₃ 的数据与 NaOH 的量有无关系、有何关系, 自然想到 NaNO₃ 这个“结合点”。可见, 多角度思维往往会有“绝处逢生”之效。

A1-015 (1998 年安徽初赛)

已知一个 N₂O₃ 分子的质量为 a , 一个 N₂O₅ 分子的质量为 b , 若以一个氧原子质量的 1/16 作为原子量的标准, 则 NO₂ 的分子量的数值可表示为 ()

- A. $\frac{8(b+a)}{b-a}$ B. $\frac{16(b+a)}{b-a}$ C. $\frac{8(b-a)}{b+a}$ D. $\frac{16(b-a)}{b+a}$

【解析】 $\frac{b+a}{4}$ 为一个 NO₂ 分子的质量, $\frac{b-a}{2}$ 为一个氧原子的质量, 以一个氧原子质量的 1/16 (即 $\frac{b-a}{32}$) 作为原子量的标准, NO₂ 的分子量应为 $\frac{b+a}{4} \div \frac{b-a}{32} = \frac{8(b+a)}{b-a}$ 。

答案 A

【点评】 注意分子的质量和分子量两个概念的区别(原子亦如此)。

A1-016 (2001 年全国初赛)

自然界中, 碳除了有 2 种稳定同位素 ¹²C 和 ¹³C 外, 还有一种半衰期很长的放射性同位素 ¹⁴C, 丰度也十分稳定, 如下表所示(注: 数据后括号里的数字是最后一位或两位的精确度, ¹⁴C 只提供了大气丰度, 地壳中的含量小于表中数据):

同位素	相对原子质量	地壳丰度(原子分数)
¹² C	12(整数)	0.9893(8)
¹³ C	13.0033354826(17)	0.0107(8)
¹⁴ C	14.003241982(27)	1.2×10^{-16} (大气中)

试问: 为什么通常碳的相对原子质量只是其稳定同位素的加权平均值而不将 ¹⁴C 也加入取平均值?



【解析】因为 ^{14}C 的丰度太低了,不将其加入不会影响计算结果的有效数字。

【点评】解答一定要涉及有效数字,否则,如答“放射性同位素不应加权求取相对原子质量之类”,均属错误。

A1-017 (2004 年全国初赛)

某实验室测出人类呼吸中各种气体的分压/Pa 如右表所示:

气 体	吸入气体	呼出气体
	79274	75848
	21328	15463
	40	3732
	667	6265

1. 请将各种气体的分子式填入右表。
2. 指出表中第一种和第二种的分压小于吸入气体分压的主要原因。

【解析】 1.

气体	吸入气体	呼出气体
N_2	79274	75848
O_2	21328	15463
CO_2	40	3732
H_2O	667	6265

2. 呼出气中的 N_2 的分压小于吸入气中的分压的主要原因是呼出气中的 CO_2 和水蒸气有较大分压,且总压不变,因而 N_2 的摩尔分数下降;呼出气中 O_2 的分压小于吸入气中的分压的主要原因是吸入的 O_2 被人体消耗了。

【点评】从空气的主要成分及其在人体中可能发生的变化考虑表中气体的种类。注意到吸入气和呼出气的总压应当不变以及 N_2 在水中的溶解度很小,就可避免错误答案。

A2 化学平衡

【初赛要求】平衡常数的概念。气态反应利用平衡常数的计算。用平衡常数(及其计算)来理解温度、浓度、气态混合物总压等对平衡的影响。

A2-001 (1996 年江苏竞赛)

将 2mol SO_2 和 2mol SO_3 气体混合于容积一定的密闭容器中,在一定条件下发生反应: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, 达平衡时 SO_3 为 $n\text{mol}$ 。在相同温度下,按下列配比在该容器中加入起始物质,平衡时, SO_3 的物质的量将大于 $n\text{mol}$ 的是 ()

- A. 2mol SO_2 和 1mol O_2 B. 2mol SO_2 , 1mol O_2 和 2mol SO_3
C. 4mol SO_2 和 1mol O_2 D. 3mol SO_2 , 1mol O_2 和 1mol SO_3

【解析】假设反应起始物质只有 SO_2 和 O_2 , 则 2mol SO_2 和 2mol SO_3 反应起始物可与 $(2+2)\text{mol}$ SO_2 和 1mol O_2 作为起始物质“等效”。因此 $n_{\text{SO}_2} \leq 4, n_{\text{O}_2} \geq 1$ (其中之一“大于”)的选项合理。

答案 B、D

【点评】假设以 SO_2 和 O_2 作为起始物质,有 SO_3 的选项,先假设 SO_3 完全分解为 SO_2 和 O_2 。

A2-002 (2001 年浙江初赛)

反应: $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 已达平衡。若增大压强,平衡移动,但混合气体的平均相对分子质量不变。下列说法正确的是 ()

- A. 原混合气体平均相对分子质量为 30 B. 原混合气体的平均相对分子质量为 28
C. 起始时, NH_3 与 CO_2 的体积比为 13 : 14 D. 起始时, NH_3 与 CO_2 的体积比为 14 : 15

答案 A

【点评】据题意,可将反应方程式变形为: $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) - \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$, 温度不变,压缩容器平衡向右移动,直至建立新平衡。达新平衡过程相当于从原平衡混合气体中取出了一部分平均摩尔质量为 $M\text{g/mol}$ 的混合气体。 $M = \frac{2 \times 17 + 1 \times 44 - 1 \times 18}{2 + 1 - 1} = 30$, 所以有:



- (1) 若原平衡混合气体平均摩尔质量小于 30g/mol, 则达到平衡时平均摩尔质量减小;
 (2) 若原平衡混合气体平均摩尔质量等于 30g/mol, 则达到平衡时平均摩尔质量不变;
 (3) 若原平衡混合气体平均摩尔质量大于 30g/mol, 则达到平衡时平均摩尔质量增大。

A2-003 (1996 年安徽初赛)

下列叙述中, 正确的是

()

- A. 如果正反应是吸热反应, 达到平衡时, 升高温度, $v_{\text{正}}$ 增大, $v_{\text{逆}}$ 减小, 所以平衡向正反应方向移动
 B. 升高温度能加快反应速度的主要原因, 是增加了反应物分子中活化分子的百分数
 C. 一定条件下, 增加反应物的量, 一定会加快化学反应速度
 D. 对于任何一个化学反应, 用其中任何一种反应物浓度的减少来表示化学反应速度, 都是相同数值

【解析】 升高温度, 一般 $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 均增大, A 错。当反应速度对某反应物为零级反应时, 增加该反应物的量, 反应速度不变, 故 C 错。以 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 反应为例, $\frac{-dc(\text{N}_2)}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{-dc(\text{H}_2)}{dt}$, D 错。

答案 B

【点评】 温度对化学平衡的影响可以利用两个关系式来说明:

(1) 平衡常数与温度的关系: $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

正反应吸热, $\Delta_r H^\circ > 0$, 温度升高时 ($T_2 > T_1$), 则 $K_2 > K_1$, 平衡向正反应方向(吸热方向)移动; 若正反应放热, $\Delta_r H^\circ < 0$, $T_2 > T_1$ 时, $K_2 < K_1$, 平衡则向逆反应(吸热)方向移动。

(2) 速度常数 k 与温度的关系: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

正反应为吸热反应时, 正逆反应的活化能 $E_{a(\text{正})} > E_{a(\text{逆})}$, 温度从 T_1 升高到 T_2 时, 正反应速度常数增大的倍数 ($k_{2(\text{正})}/k_{1(\text{正})}$) 大于逆反应速度常数增大的倍数 ($k_{2(\text{逆})}/k_{1(\text{逆})}$), 即正反应速度比逆反应速度增大较快, 故平衡向正反应(吸热)方向移动。

A2-004 (1997 年安徽初赛)

对于 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g})$ 的平衡体系, 升温时, 体系对 H_2 的相对密度从 16.5 变为 16.74, 下列说法中正确的是

()

- A. $m+n > p$, 正反应放热
 B. $m+n > p$, 正反应吸热
 C. $m+n < p$, 逆反应放热
 D. $m+n < p$, 逆反应吸热

【解析】 相对密度变大, 即体系中混合气体的平均分子量增大, 由于质量守恒, 气体的物质的量必定减小。

答案 B、D

【点评】 升温使平衡向吸热方向移动; 体系中混合气体密度增大, 表明平衡向气体物质的量减少的方向移动。所以, 选项中两个因素各自独立而无因果关系。

A2-005 (1996 年陕西竞赛)

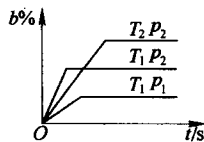
已知某可逆反应: $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons k\text{C}(\text{g}) + Q$

在密闭容器中进行, 附图表示此反应在不同时间 t 、温度 T 和压强 p 与反应物 B 在混合气体中的百分含量 ($b\%$) 的关系曲线。由曲线分析下列判断正确的是

()

- A. $T_1 > T_2$ $p_1 < p_2$ $m+n < k$ $Q < 0$
 B. $T_1 < T_2$ $p_1 > p_2$ $m+n > k$ $Q > 0$
 C. $T_1 < T_2$ $p_1 < p_2$ $m+n < k$ $Q > 0$
 D. $T_1 > T_2$ $p_1 < p_2$ $m+n > k$ $Q < 0$

【解析】 关系曲线平行于横坐标时为平衡状态。比较 $T_1 p_2$ 、 $T_2 p_2$ 线, T_1 时反应从起始到达平衡态的





时间较短,说明 $T_1 > T_2$ (温度升高,正、逆反应速度加快). T_1 平衡态 $b\%$ 小于 T_2 时的,表明温度升高时平衡向右移动,即正反应吸热, $Q < 0$.

从 $T_1 p_1$ 、 $T_1 p_2$ 线看, p_2 时到达平衡较快,故 $p_1 < p_2$ (压力增大,各组分的分压增大,正、逆反应速度增大). p_2 时平衡 $b\%$ 增大,表明压力增大时平衡向左移动,故 $m+n < k$.

答案 A

【点评】识图,既是技巧,又是基础.识图要弄清图的含义、图中所示量的关系或性质关系,以及图的变化规律.如本题图中,斜线、水平线各表示什么意思,各条线的转折点与 O 点的距离不等说明什么,水平线位置高低所代表的含义及其产生的原因,明确这三点,问题迎刃而解.

A2-006 (1997 年山西竞赛)

在一个容积为 VL 的密闭容器中,放入 2LA(g) 和 1LB(g),在一定条件下发生下列反应: $3A(g) + B(g) \rightleftharpoons nC(g) + 2D(g)$,达平衡后, A 的物质的量浓度减小 1/2,混合气体的平均摩尔质量增大 1/8,则该反应的化学方程式中 n 值是 ()

A. 1

B. 2

C. 3

D. 4

【解析】在一定条件下,气体的体积比等于物质的量之比.



$$\text{平衡时} \quad 2-1=1 \quad 1-\frac{1}{3}=\frac{2}{3} \quad \frac{n}{3} \quad \frac{2}{3} \quad n_A=(7+n)/3$$

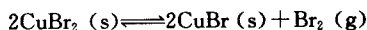
由于质量守恒,反应前后气体平均摩尔质量与物质的量成反比,即 $\frac{3}{(7+n)/3} = \frac{9}{8}$ 得 $n=1$

答案 A

【点评】运用化学方程式进行有关计算,质量守恒定律是其根本依据之一.由此,常涉及反应前后物质的摩尔质量、物质的量以及气体的体积、密度等与质量有关的物理量的变化,解题时要予以相应的关注.

A2-007 (2001 年江苏初赛)

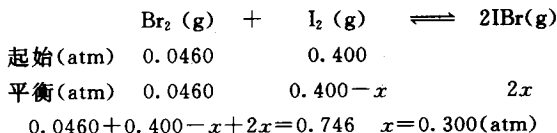
化学反应



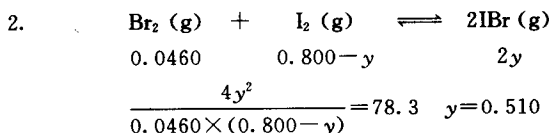
487K 的平衡常数理应为 $K_p = \frac{p_{CuBr_2(s)}^2 \cdot p_{Br_2(g)}}{p_{CuBr_2(s)}^2}$,但对有固相参与的反应,固相物质的分压可以作为常数

1,因此 K_p 可以大为简化,例如上式可表示为 $K_p = p_{Br_2(g)} = 0.0460 \text{ atm}$. 现有容积为 10.0 dm^3 的容器,其中装有过量的 $CuBr_2(s)$ 并加入 $0.100 \text{ mol } I_2(g)$,因发生反应 $Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2IBr(g)$ 而使平衡时气体总压 $p = 0.746 \text{ atm}$,求: 1. 第 2 个反应的平衡常数; 2. 向体系中充入 $0.100 \text{ mol } I_2$,则平衡气总压为多少?

【解析】 1. 起始 $p_{I_2(g)} = \frac{0.100 \times 0.0821 \times 487}{10.0} = 0.400 (\text{atm})$



$$\therefore K_p = \frac{(2 \times 0.300)^2}{0.0460 \times (0.400 - 0.300)} = 78.3$$



【点评】由于 $CuBr_2(s)$ 过量,一定温度下 K_p 为常数,故 $Br_2(g)$ 的分压一直保持 0.0460 atm ,这是解



题的关键。

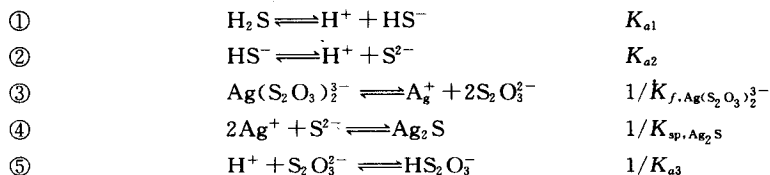
A2-008 (2001 年安徽复赛)

为了回收废定影液中的银,往往可以先用 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 使废定影液中的银转化为 Ag_2S ,再用氰化氧化法把 Ag_2S 转化为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$,最后用锌还原法将 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 还原为金属银。试写出以上过程的化学反应方程式,并分别计算这些反应的平衡常数。已知:

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{S}} &= 1.6 \times 10^{-49} & K_{\text{a1}, \text{H}_2\text{S}} &= 1.0 \times 10^{-7} & K_{\text{a2}, \text{HS}^-} &= 1.0 \times 10^{-14} \\ K_{\text{a3}, \text{HS}_2\text{O}_3^-} &= 2.5 \times 10^{-2} & K_{\text{f}, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} &= 2.9 \times 10^{13} & K_{\text{f}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-} &= 1.3 \times 10^{21} \\ K_{\text{f}, \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} &= 5.0 \times 10^{16} & \varphi(\text{S}/\text{S}^{2-}) &= -0.48\text{V} & \varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-) &= +0.40\text{V} \\ \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= +0.799\text{V} & \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= -0.77\text{V} \end{aligned}$$

【解析】 Ag_2S 的生成: $2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{HS}_2\text{O}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (1)

此式包括下列平衡:

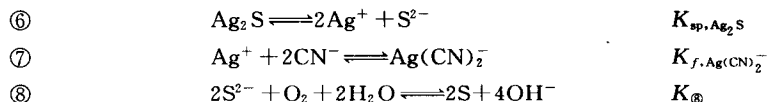


$\therefore$ (1) 式 = ① + ② + ③ $\times 2$ + ④ + ⑤ $\times 2$

$$\therefore K_1 = K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \cdot 1/K_{\text{f}, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}}^2 \cdot 1/K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{S}} \cdot 1/K_{\text{a3}}^2$$

$$= 1.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14} \times 1/(2.9 \times 10^{13})^2 \times 1/(1.6 \times 10^{-49}) \times 1/(2.5 \times 10^{-2})^2 = 1.19 \times 10^4$$

氰化氧化: $2\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{S} + 4\text{OH}^-$ (2)



$$298\text{K 时} \quad \lg K_{\text{O}} = \frac{n\epsilon^\ominus}{0.0592} = \frac{4 \times (0.40 + 0.48)}{0.0592} = 59.46$$

$$K_{\text{O}} = 2.88 \times 10^{59}$$

(2) 式 = ⑥ $\times 2$ + ⑦ $\times 4$ + ⑧

$$K_2 = K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{S}}^2 \cdot K_{\text{f}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-}^4 \cdot K_{\text{O}} = (1.6 \times 10^{-49})^2 \times (1.3 \times 10^{21})^4 \times 2.88 \times 10^{59} = 2.11 \times 10^{46}$$

锌还原: $2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{Ag}$ (3)

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+] \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0592 \lg \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2 \cdot K_{\text{f}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-}} = 0.799 + 0.0592 \lg \frac{1}{1.3 \times 10^{21}} = -0.451(\text{V}) \end{aligned}$$

同理可得 $\varphi_{\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}} = -1.26(\text{V})$

$$298\text{K} \quad \lg K_3 = \frac{n\epsilon^\ominus}{0.0592} = \frac{2 \times (-0.451 + 1.26)}{0.0592} = 27.33 \quad K_3 = 2.14 \times 10^{27}$$

【点评】多重平衡的平衡常数,可以通过所含平衡的加、减,直接得出由有关常数表示的关系式;也可从平衡常数表达式的变换求得,如:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]^2 [\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \times \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} \times \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2} \times \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \\ &= K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \cdot \frac{1}{K_{\text{a3}}} \cdot \frac{1}{K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{S}}} \cdot \frac{1}{K_{\text{f}, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}}^2} \end{aligned}$$