

OLYMPIAD

陳雪樵 李遠良 汪永琪 主編



與

四川科學技術出版社

化学奥林匹克指导与练习

陈雪樵 李远良 汪永琪 主编

四川科学技术出版社

1992年·成都

(川) 新登字 004 号

书 名/化学奥林匹克指导与练习

编著者/陈雪樵 李远良 汪永琪 主编

责任编辑·陈敦和 尧汝英

封面设计·韩健勇

版面设计·翁宜民

责任校对·程 丽

发 行 四川科学技术出版社
出 版 成都盐道街 3 号 邮编 610012
印 刷 成都前进印刷厂
版 次 1992年 11 月成都第一版
印 次 1993年 4 月第二次印刷
规 格 787×1092毫米 1/32
印 张 11.75 字数 251 千 插页 1
印 数 6001—11000 册
定 价 6.00元
ISBN 7-5364-2328-4/G·524

编写说明

为了适应全国中学生化学竞赛和国际化学奥林匹克竞赛的需要，四川省化学化工学会化学教育专业委员会组织编写了这本《化学奥林匹克指导与练习》。

本书是为爱好化学的中学生以及参加全国化学竞赛，并为进一步参加国际化学奥林匹克竞赛的中学生们所需化学知识的扩展与提高服务的，也可作为教师教学的参考资料。

全书分为上、下两篇。上篇是“基础与应用”，按中学化学课程内容，分概念与理论（主要包括物质结构、元素周期律、化学反应速度、化学平衡、电解质溶液、氧化—还原、电化学初步知识）、元素化合物、化学计算、化学实验、综合应用等章。下篇是“扩展与提高”，内容包括无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、结构化学和工业化学等六门二级学科的部分重要的基础内容。

每部分开始，首先对该部分内容作一概括性介绍，目的是起纲要性的作用；然后通过例题解析，既给读者新的知识，更重要的是作为解题的示范，提供解题的思路。最后是练习题部分。通过做练习，读者能自我检查学习效果。全部练习题在书末均附有参考性答案。本书部分例题和习题选自中国化学会历年竞赛题、历年全国青年化学竞赛题、各省化学奥

林匹克竞赛题和全国化学奥林匹克竞赛题。

本书主编是陈雪樵、李远良、汪永琪。各章的编写人员是：上篇第一章唐荣德、杨鸿吉、熊善明、刘汉苹；第二章李华芳、杨艺；第三章张世林、钱明祥、杨先杰；第四章刘怀乐；第五章贾季欧、万力。下篇第一章汪苞；第二章陈雪樵；第三章廖惠英；第四章皇起中；第五章陈忠厚；第六章桂正良。全书由李光明统稿。

编者

1992年4月

上 篇

基 础 与 应 用

12



第一章 概念与理论

一、物质结构 元素周期律

物质结构和元素周期律是两个相关而又独立的基本理论,前者从微观的角度探求物质性质的根源,而后者则从宏观的角度揭示元素及化合物间的相互联系和性质变化规律。

物质结构理论是化学理论的基础,它指导着元素及化合物知识和其它理论的学习。其中,原子结构理论又是基础和关键,只有掌握了它,才能了解元素化学性质变化的原因,理解元素周期律、化合价、化学键、氧化—还原反应及电化学的实质。

原子结构包括原子组成和核外电子排布两部分。应了解三种微粒的性质、作用和相互关系,加深对元素、同位素、质量数、原子量等重要概念的理解,并能进行有关元素原子量的计算;通过了解核外电子的运动特点(三极一无)、描述法(电子云)及运动状态(层、形、伸、旋),对能级、轨道要有明确的认识,能掌握核外电子的排布规律,熟练、准确地用各种化学用语表示原子,并进一步清楚元素性质与原子结构的关系。

分子结构和晶体结构包括分子和晶体的形成和类型。其

中化学键是关键,要掌握离子键和共价键的形成、表示及特点,理解分子间力、氢键、键的极性和分子的极性、晶体种类,以及它们与物质性质的关系。

元素周期律和元素周期表是指导元素化合物学习的重要理论。周期表的结构是基础,两个递变规律及性一位一构关系是重点,两族(IA、VIIA)一周(第3周期)是代表,灵活运用是目的。要能熟练地运用周期表中的规律来推断元素及其化合物的性质。

要抓小规律,注意特殊性,充分发挥想象力,根据理论和规律,用逻辑推理方法去分析和解决问题。

(一)例 题 解 析

【例题 1】 核外电子排布有能级交错现象,不同电子层上的能级发生交错的条件是:亚层差=电子层差+1。即 $ns < (n-1)d, ns(n-2)f, np < (n-1)f, \dots$

(1)科学家预测新的元素周期表将排满第8、9周期,这些元素将包含5个电子亚层: s, p, d, f, g 。前4亚层的轨道数依次为1、3、5、7,每个轨道最多容纳2个电子。 g 亚层的轨道数为____,最多容纳的电子数为____,从第____电子层开始出现 g 亚层。

(2)下列几组能级高低顺序排列正确的是()

(A) $s < p < d < f$ (B) $4f < 5d < 6p < 7s$

(C) $7s < 5g < 6d < 4f$ (D) $8s < 5g < 6f < 7d$

解析:(1)本题考查推理及知识迁移能力。由已知亚层的轨道数可推出 g 亚层的轨道数和最多容纳电子数。由电子层中亚层数等于该电子层序数,可推知从O层开始出现 g 亚

层,即 $5g$ 。

(2) 由于有能级交错现象,故(A)不一定对。由能级交错的条件得知, $5g > 6d$, $5g > 4f$, $4f < 6d$, 故(C)是错的, (B)(D)正确。

答: (1) $9, 18, 0$ (第五) (2) 应选(B)(D)

【例题 2】 A、B 两种原子, A 的 M 层上电子比 B 的 M 层电子少 5 个, B 的 N 层电子比 A 的 N 层电子多 4 个。A 原子可能是_____, B 原子可能是_____。

解析: 本题可根据题意写出两原子的电子排布式(带未知数), 然后根据电子填入轨道的顺序和洪特规则确定未知数。由于 A 的第 $3d$ 亚层未排满, 故第 4 层只能有 s 电子, 设 $3d$ 、 $4s$ 的电子数分别为 x 、 y , 则由题意得:

$$A: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^x 4s^y$$

$$B: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{x+5} 4s^2 4p^{y+2}$$

因为 B 原子 $4p$ 上有电子, 则 $3d$ 为全充满, 即 $x+5=10$, $x=5$ 。而 A 原子, $3d$ 为 5 个电子, 考虑到洪特规则, 若 A 为 $3d^5 4s^1$, 则 B 为 $4s^2 4p^3$, 即 A 为 Cr, B 为 As; 若 A 为 $3d^5 4s^2$, 则 B 为 $4s^2 4p^4$, 即 A 为 Mn, B 为 Se。

答: A 可能为 Cr 或 Mn, B 可能为 As 或 Se。

【例题 3】 某元素构成的双原子单质分子有三种, 其分子量分别为 70、72、74, 此三种单质的物质的量之比为 $9:6:1$ 。由此推断出以下结论, 其中正确的是()。

(A) 此元素有三种同位素

(B) 其中一种同位素原子质量数为 36

(C) 其中质量数为 37 的同位素原子占原子总数的四分之一

(D)此元素单质的平均分子量为 72

解析:本题考查同位素的有关知识。由两种同位素可构成 3 种单质,而由 3 种同位素可构成 6 种单质,故(A)错。两种同位素中,质量数为 35 和 37 所构成的单质,其分子量为 72,而不会有质量数为 36 的,故可否定(B)。由三种单质的物质的量之比可否定(D)。若设该元素符号为 X,则形成的三种单质为 $^{35}\text{X}_2$ 、 $^{35}\text{X} \cdot ^{37}\text{X}$ 、 $^{37}\text{X}_2$, ^{35}X 为 $9 \times 2 + 6 \times 1 = 24$, ^{37}X 为 $1 \times 2 + 6 \times 1 = 8$,

$$^{37}\text{X}\% = \frac{8}{24+8} \times 100\% = 25\%, \text{故(C)正确。}$$

此题也可用逻辑推理巧解。选项中,(A)与(B)一致,由三种单质的物质的量之比否定(D)。若此题是单项选择,可肯定(C)正确(不须计算);若是 1~2 个正确答案的选择,只需看(A)或(B),若错则(C)正确,若对则正确答案为(A)(B)。

此题也可采用抽象问题具体化的方法,把该元素看成是氯,从氯的同位素即可找出答案。

【例题 4】 下列各对物质中何者熔点更高,其原因是什么?

- (1)NaF 和 MgO (2)MgO 和 BeO
(3) H_2S 和 H_2O (4)HBr 和 HCl

解析:物质的性质与物质分子结构及晶体类型有关。一般来说,分子晶体中分子间存在分子间力(包括氢键),物理性质与分子间力有关,化学性质则与分子内共价键有关;原子晶体中只有共价键,故物理性质与化学性质皆与化学键有关;离子晶体中主要是离子键,它决定物理性质和化学性质;金属晶体中只存在金属键,物理性质与金属键的强弱有关,而化学性质

则与金属原子结构有关;稀有气体惰性是因为结构稳定(无化学键),而物理性质与分子间力有关。

(1)和(2)是离子晶体,离子电荷越高,半径越小,离子键越强,熔、沸点越高。(3)和(4)是分子物质,分子间力越大,熔、沸点越高;含氢键的又更高一些;对于组成和结构相似的物质,分子间力随分子量增大而增强。

于是得解:(1) $\text{MgO} > \text{NaF}$,因前者化合价高;(2) $\text{MgO} > \text{BaO}$,因 Mg^{2+} 半径比 Ba^{2+} 半径小;(3) $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$,因水分子间有氢键;(4) $\text{HBr} > \text{HCl}$,因 HBr 分子间力大。

【例题 5】 A、B、C 三种元素原子最外层电子中, s 电子共 5 个, p 电子共 8 个。A 与 B 的单质化合成 Y 时,A 的 s 电子云与 B 的 p 电子云重叠。A 与 C 的单质化合成 X 时,A 的 s 电子云与 C 的 p 电子云重叠。B 与 C 的单质化合成 Z 时,均以 p 电子云相互重叠。X 与 Z 反应生成 C 和 Y。写出元素符号:A _____,B _____,C _____;分子式:X _____,Y _____,Z _____。

解析:这是重点考查化学键的推断题。A 参与成键的是最外层的 s 电子,故最外层无 p 电子,而 B、C 参与成键的是最外层的 p 电子,最外层 s 电子应为 2 个,因此 A 原子最外层只能有 1 个 s 电子。由于 A 与 B、A 与 C 皆采用电子云重叠方式结合,故 A 是氢元素。B、C 原子最外层共有 8 个 p 电子,可有 4 种组合:①1,7;②2,6;③3,5;④4,4。因为 p 电子数不超过 6,以及 p 电子为 6 个的是稀有气体原子,故可排除①和②。剩下两组中,要符合 $\text{X} + \text{Z} \rightarrow \text{C} + \text{Y}$ 的有一熟悉的反应, $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$,由此可找到答案。

故:A 是 H,B 是 O,C 是 S;X 为 H_2S ,Y 是 H_2O ,Z 是 SO_2 。

【例题 6】 图 1—1 是金属钨晶体的密堆结构模型图。从金属钨晶体中划分出的一个晶胞(在晶体中,仍保持一定几何形状的最小单元,又称为单元晶胞,图 1—2)。它是一个立方体,立方体中每个角各有一个钨原子,中心有一个钨原子。实验测得金属钨的密度为 19.30 克/厘米^3 , 原子量为 183.9 , $N=6.023 \times 10^{23}$ 。假定金属钨为等径的钨原子刚性球采取上述方式的密堆积。试回答下列各问:

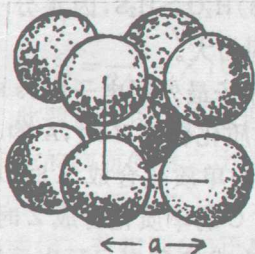


图 1—1

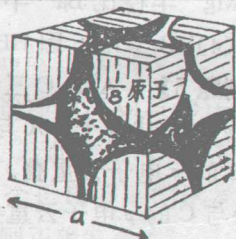


图 1—2

- (1) 每一个晶胞中分摊到几个钨原子;
- (2) 计算晶胞的边长 a ;
- (3) 计算钨原子的半径。(提示: 只有体对角线上各个球才是彼此接触的)

解析: 本题考查学生的空间想象能力和计算能力。关键是空间想象力强。可把钨晶体的晶胞看成一个立方纸盒, 并作三维无限堆积。

(1) 晶胞中每个角的钨原子为 8 个晶胞所共有, 中心钨原子为该晶胞所有, 故

$$\text{晶胞中钨原子数} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

(2)晶胞边长为 a , 每一个钨原子占有 $a^3/2$ 空间, 1 摩钨原子占有的空间为

$$N \times \frac{a^3}{2} = \frac{183.9}{19.30}$$

$$a^3 = \frac{183.9 \times 2}{19.30 \times 6.023 \times 10^{23}} = 3.164 \times 10^{-23}$$

$$a = 3.163 \times 10^{-10} (\text{米})$$

(3)等径球采取上述堆积方式, 只有在体对角线上各个球才是彼此接触的, 体对角线长为金属球半径 r 的 4 倍, 故

$$\text{体对角线长} = \sqrt{3}a = 4r$$

$$\therefore r = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 3.163 \times 10^{-10} = 1.37 \times 10^{-10} (\text{米})$$

答: (1) 每个晶胞中分摊到 2 个钨原子; (2) 晶胞的边长为 3.163×10^{-10} 米; (3) 钨原子半径为 1.37×10^{-10} 米。

【例题 7】我国曾报导合成的一种含铊的超导材料, 铊 (Tl) 原子的外围电子构型为 $3ns^2 3np^2-1$, 试判断铊的某些性质:

(1) Tl 的最高正价为____, 较常见的化合价是 +1 价, 这是_____造成的。

(2) Tl _____ (能或不能) 与盐酸反应生成氢气。

(3) Tl 的低价氧化物是____ (碱性、酸性、两性或惰性) 氧化物。

(4) Tl 的熔点比地壳中含量最多的金属元素的单质的熔点____ (高或低)。

解析: 已知元素判断其性质, 应根据外围电子构型确定在元素周期表中的位置, 根据位置和熟知的同族元素的性质加以判断。铊原子最外层有 p 电子, 则 $n=2$, 外围电子构型为

$6s^26p^1$, 属于第 6 周期, 第 IIIA 族。与地壳中含量最多的金属元素铝同族。铊的最高正价应为 +3 价, 但由于 $6s$ 与 $6p$ 能量相差较大(能级顺序是 $6s4f5d6p$), $6s$ 的成对电子不易参与反应, 即产生惰性电子对效应, 只有 $6p$ 电子成键, 故常见价为 +1 价。同一主族元素从上到下金属性增强, Tl 应比 Al 活泼, 能与盐酸反应。同种金属形成的多种氧化物中, 低价氧化物显碱性。由于 Tl^{3+} 半径比 Al^{3+} 半径大, Tl 的金属键比 Al 的金属键比 Al 的金属键弱, 故 Tl 的熔点比 Al 低。

答: (1)+3, 惰性电子对; (2)能; (3)碱性; (4)低

【例题 8】 同一主族的 X、Y、Z 三种元素, 已知最高氧化物对应的水化物的酸性强弱是 $H_3XO_4 < H_3YO_4 < H_3ZO_4$ 。下列推断正确的是()。

- (A) 元素的非金属性强弱: $X > Y > Z$
- (B) 气态氢化物的稳定性: $XH_3 > YH_3 > ZH_3$
- (C) 水溶液的 pH 值: $Na_3XO_4 < Na_3YO_4 < Na_3ZO_4$
- (D) 原子量: $X > Y > Z$

解析: 本题是元素周期表中性质和位置关系的应用。同一主族中, 元素最高氧化物的水化物的酸性从上到下逐渐减弱, 由此可得出三种元素由上到下的位置是 Z、Y、X。再由同一族中, 从上到下, 元素原子量增大, 非金属性减弱, 气态氢化物的稳定性减弱, 所生成的含氧酸钠盐的 pH 值由小变大, 即可得出正确答案。

应选答案(D)。

【例题 9】 有位于前四周期、原子序数依次递增的 A、B、C、D、E 五种元素, A、C 两元素的电子层数相同, A、E 两元素的最外层和次外层电子数相同, A 和 C 形成化合物 AC, D

和 E 形成化合物 ED_2 , B 原子的最外层只有 1 个未成对电子。

(1) 写出这五种元素的名称和符号;

(2) 写出 AC 、 ED_2 的电子式;

(3) 写出这五种元素最高氧化物的水化物的分子式, 分析其酸碱性变化情况;

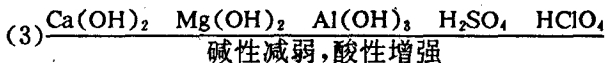
(4) 哪些元素能形成气态氢化物, 分析其稳定性情况及水溶液的导电情况;

(5) B 和 D 形成的白色固体, 在 180°C 时升华, 能溶于有机溶剂, 可见它是什么晶体? 从蒸气密度测定表明, 它具有双分子缔合结构, 说明在两个单分子间通过什么键结合? 试写出这种双分子的结构式。

解析: 这是结构与元素周期律的完整推断题, 它包含“推元素、判性质、写用语”的内容。关键是推出元素, 其它问题便迎刃而解了。因此要仔细分析题意, 找出特征条件和限制条件, 还要注意潜藏条件。

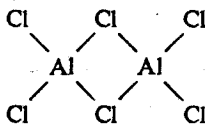
A、C 具有相同的电子层数, 且 A、B、C 按原子序数递增排列, 故 A、B、C 同周期; A、E 最外层和次外层电子数相同, 故 A、E 同族。由于第 1 周期元素无次外层, 第 2 周期元素次外层电子数为 2, 第 3 周期元素次外层电子数为 8, 第 4 周期中只有 IA、IIA 族元素次外层电子数为 8, 故 A 在第 3 周期, E 在第 4 周期的 IA 或 IIA 族。若 A 是钠, E 是钾, 由 A 与 C 形成化合物 AC , 知 C 是氯; 而 D 在 C 与 E 之间, D 应为氩, 但 D 能与 E 形成化合物 ED_2 , 故 A 是钠、E 是钾被否定。若 A 是镁、E 是钙, 则 C 是硫 (AC 是硫化镁), D 是氯 (ED_2 为氯化钙)。B 在 A 与 C 之间, 且最外层有 1 个未成对电子, 故 B 是铝。

(1) A 是镁, Mg; B 是铝, Al; C 是硫, S; D 是氯, Cl; E 是钙, Ca。



(4) S 与 Cl 可形成气态氢化物, HCl 比 H_2S 稳定; 其水溶液均导电, 导电性 H_2S 溶液差, HCl 溶液好。

(5) B 与 D 形成 $AlCl_3$, 它是分子晶体, 由于 $AlCl_3$ 分子中 Al 原子有空轨道, Cl 原子有孤对电子, 因此两个 $AlCl_3$ 分子可采用配位键缔合成双原子分子, 其结构式为



(二) 练习题

1—1 选择题

(1) A^{2-} 原子核内有 x 个中子, A 元素的质量数为 m , 则 n 克 A^{2-} 所含电子的物质的量是()。

(A) $\frac{n(m-x-2)}{m}$ (B) $\frac{n(m-x+2)}{m}$

(C) $\frac{m-x+2}{m}$ (D) $\frac{m-x-2}{m}$

(2) 一个 ^{12}C 原子的质量是 $n/3$ 千克, 一个 M 原子的质量是 $m/5$ 千克, M 的原子量是()。

(A) $\frac{5n}{36m}$ (B) $\frac{5m}{12n}$ (C) $\frac{36n}{5m}$ (D) $\frac{36m}{5n}$

(3) 镁元素的近似原子量为 24.325, 它的三种天然同位素 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 、 ^{26}Mg 中, ^{24}Mg 原子丰度(在镁元素中的原子百分数)是 78.70%, 则