

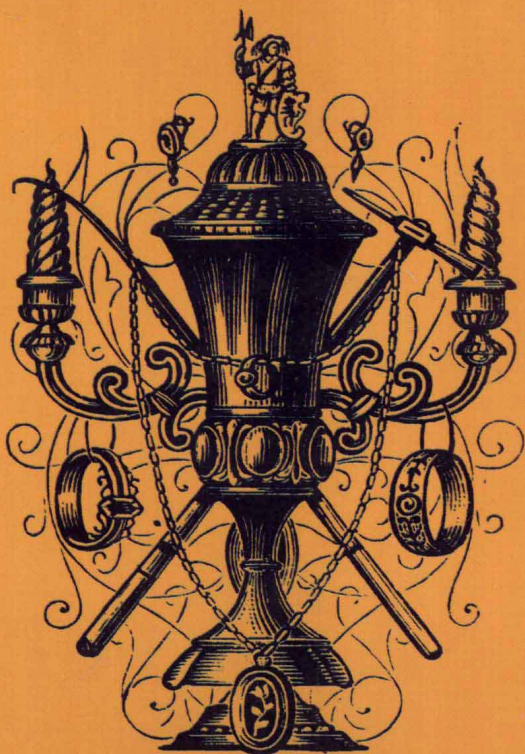


新课程新奥赛系列丛书

新编 高中化学奥赛指导

AOSAI ZHIDAO

丁 漪 / 主编



南京师范大学出版社



新编 高中化学竞赛指导

2019年 2020年

丁 磊 主编



南京师范大学出版社

新课程新奥赛系列丛书

新编 高中化学奥赛指导

主 编：丁 漪

作 者：曹登科 杨 贞 刘 芳

王少仲 丁 漪 魏元训

杨星水



南京师范大学出版社

书 名 新编高中化学奥赛指导
主 编 丁 漪
责任编辑 杨爱玲
出版发行 南京师范大学出版社
地 址 江苏省南京市宁海路 122 号(邮编:210097)
电 话 (025)83598077(传真) 83598412(营销部) 83598297(邮购部)
网 址 <http://press.njnu.edu.cn>
E-mail nspzbb@njnu.edu.cn
印 刷 常熟市兴达印刷有限公司
开 本 850×1168 1/32
印 张 23.75
字 数 615 千
版 次 2005 年 8 月第 3 版 2005 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-81047-085-X/G·55
定 价 28.5 元

南京师大版图书若有印装问题请与销售商调换
版权所有 侵犯必究

《新课程新奥赛系列丛书》编委会

主 任 闻玉银

副 主 任 范小辉 丁 漪

委 员 (按姓氏笔画排序)

丁 漪 马宏佳 马岳年 马富平 王书贞

王礼祥 王迎春 王政红 韦 娟 白 莉

刘爱东 匡 理 邢建华 张志朝 张德钧

李红敏 杨伟成 杨爱玲 周 璇 周予新

周海忠 庞 宏 范小辉 南 冲 姜爱萍

赵功伟 闻玉银 倪晨娟 夏里原 黄 蓉

葛 军 颜 森

执行编委 周海忠



编者的话

中学生正经历着他们人生中极为重要的阶段,在此期间,他们的身心、体魄、智慧以及人生观都将得到成长、提高和确立。他们将来会成为什么类型的人才?是复现型、综合型,还是开发创造型?相当程度是在这个阶段形成和决定的。因此,在这一阶段以各种不同形式进行的教育都承担了部分这样的分化任务,而这种分化是以知识的积累和能力的增长为基础的。

这三种类型人才的初步分野,与他们的学习方法和学习习惯的养成紧密联系着。如果学习是靠老师灌输,学习主要是模仿,考核主要是复述,这是复现型人才;学习要靠老师教,自己听,听后靠老师帮助消化,整理总结,形成思维定势,考核主要要求举一反三,这是初步的综合型人才;又若学习主要靠自学,老师只是引导、辅导,学习中自己尝试、整理、总结形成知识网络,养成思维习惯,敢于自己探求新问题,敢于调动已有知识组成综合思维的能力,敢于求异,敢于发散,又不违背已掌握的规律,这是有创新意识的初步创造型人才。

高中化学竞赛上面衔接的是参加中学生 IChO(国际化学奥林匹克竞赛)和国家的选拔,下接各个学校的兴趣小组和课外学习。

IChO 举办的目的在于强调化学在国民经济各部门的重要性,吸引更多年轻人投身化学事业。IChO 的举办方式和命题内容旨在引导学生快速而有效地自学,激发学生深入思考。其范围包括学生已经掌握的化学知识和其他相关学科的知识及技能(有些内容虽然超过中学课程要求,但只要是预备题中涉及的或竞赛题中临时提示的知识都作为已经掌握的)。这就要求参赛学生平时既要掌握较为广博和深入的基础知识,又要有较强的自学能力和调配各种信息来





源组织思维表达结果的能力。这些能力必须在准备阶段的中学兴趣小组中或者奥赛班上或者以自学为主的学习时打好基础。

本书写作的目的是为这些学生提供一本以自学为主的“学材”。而本书的编排正体现了引导自学这样的意图。

本书共 21 章,包括无机化学、分析化学、化学实验、结构化学、有机化学和物理化学,与《新编高中化学奥赛实用题典》配套使用。《新编高中化学奥赛指导》的每章先作综述,提出“关键词”,简约而准确地提出概念,以例题阐明,作详细解析,这样很多概念就如此具体化了。然后要求读者作初步模仿,有巩固地练习,这样读者就能顺利地学懂每节的新知识。在每章各节结束后安排赛场练兵(A)和赛场练兵(B)两套题目(答案、解析都在《高中化学奥赛实用题典》上),以保证读者能牢固地掌握所学的新知识。

这样的编排,让使用本书的学生一直与本书“互动”。学一点,练一点。学一节,练一节。全章学完有整体概念。三个栏目中习题层次逐步提高,在学习过程中学生会不断获得发现新问题、解决新问题的乐趣。

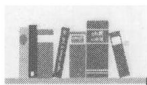


使用本书,有否老师指导都可以,主要是自学。配合高中课程进度,学生既有拓宽加深超前学习的乐趣,又对课内学习有促进作用,随之逐步养成良好的学习方法和习惯。

如果读者能得益于本书,作者将深以为荣;若读者对本书有批评建议,请告诉我们,以便再版时改进。

编者

2005 年 7 月于南京大学



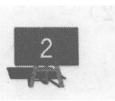
目 录

第 1 章 原子结构	(1)
第一节 原子和分子	(1)
第二节 原子结构的现代理论	(4)
第三节 氢原子的量子力学模型	(13)
第四节 多电子原子核外电子运动状态	(23)
第五节 原子结构和元素周期律	(27)
第 2 章 分子结构	(39)
第一节 键参数	(39)
第二节 离子键	(41)
第三节 共价键	(44)
第四节 分子的极性和分子间力	(56)
第五节 离子的极化作用	(61)
第 3 章 晶体	(67)
第一节 晶体结构基础	(68)
第二节 晶胞和晶系	(78)
第三节 晶体化学	(86)
第 4 章 酸碱理论和水溶液中的离子平衡	(103)
第一节 酸碱质子理论	(103)
第二节 路易斯酸碱理论	(108)
第三节 水溶液中酸碱平衡计算的一般原则	(111)
第四节 酸碱溶液 H^+ 浓度的计算	(117)
第五节 缓冲溶液	(123)
第 5 章 化学热力学初步	(132)
第一节 热力学中的基本概念	(132)





第二节	热力学第一定律	(134)
第三节	焓与化学反应热	(137)
第四节	热力学第二定律	(143)
第 6 章	化学平衡	(156)
第一节	化学平衡	(156)
第二节	化学平衡定律与经验平衡常数	(158)
第三节	化学反应等温式标准平衡常数	(163)
第四节	任意物质的自由能和化学反应进行方向的判据	(168)
第五节	影响化学平衡的因素	(173)
第 7 章	化学动力学初步	(185)
第一节	化学反应的速率	(185)
第二节	反应历程与基元反应	(188)
第三节	具有简单级数的反应	(190)
第四节	影响化学反应速率的因素	(196)
第五节	反应速率方程的推导	(200)
第六节	反应速率理论简介	(203)
第七节	复杂反应的常见类型	(206)
第 8 章	氧化还原及电化学初步	(216)
第一节	氧化还原反应	(216)
第二节	原电池和电极电势	(219)
第三节	电解池	(224)
第 9 章	元素及其化合物的周期规律	(233)
第一节	单质的性质及其递变规律	(234)
第二节	氧化物及氢化物的周期规律	(240)
第三节	卤化物的周期规律	(243)
第四节	金属含氧酸盐的周期性	(247)
第五节	一些特殊的变化规律	(253)





第 10 章 金属	(262)
第一节 金属的冶炼	(263)
第二节 碱金属和碱土金属	(265)
第三节 p 区金属——Al、Ga、In、Ti、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi	(280)
第四节 过渡金属	(285)
第五节 ds 区金属	(304)
第 11 章 非金属	(315)
第一节 卤素	(316)
第二节 氧硫硒碲	(325)
第三节 氮、磷、砷	(336)
第四节 碳和硅	(346)
第五节 氢和硼	(351)
第 12 章 酸位化学	(360)
第一节 配位化合物的定义、组成和命名	(360)
第二节 配合物的空间结构和异构现象	(366)
第三节 配合物的化学键理论	(374)
第四节 配位平衡	(380)
第 13 章 分析化学(一)	(389)
第一节 滴定分析法概述	(389)
第二节 误差和有效数字	(392)
第三节 酸碱滴定法	(395)
第 14 章 分析化学(二)	(407)
第一节 配位平衡和配位滴定法	(407)
第二节 氧化还原滴定法	(415)
第三节 沉淀滴定法	(421)
第 15 章 烃	(430)
第一节 烷烃(通式 C_nH_{2n+2})	(430)
第二节 烯烃(通式 C_nH_{2n})	(436)





第三节	炔烃(通式 C_nH_{2n-2})	(442)
第四节	二烯烃(通式 C_nH_{2n-2})	(449)
第五节	苯和芳烃	(453)
第 16 章	有机立体化学	(466)
第一节	构造异构及命名	(466)
第二节	构型异构、书写方法及命名	(471)
第三节	反应中的立体化学问题	(484)
第 17 章	卤代烃	(500)
第一节	卤代烃的化学性质及物理特性	(500)
第二节	卤代烃的制备	(507)
第 18 章	醇、酚、醚	(513)
第一节	醇的物理性质、化学性质及制备	(513)
第二节	酚的化学特性及制备	(524)
第三节	醚的化学特性及制备	(533)
第 19 章	醛酮类化合物	(545)
第一节	醛、酮的共同性及差异	(546)
第二节	α, β -不饱和醛、酮的特性	(560)
第三节	醛、酮类化合物的制备	(571)
第 20 章	羧酸、羧酸衍生物及取代酸	(584)
第一节	羧酸	(584)
第二节	羧酸衍生物	(597)
第三节	取代酸	(607)
第 21 章	含氮化合物	(633)
第一节	硝基化合物的特性	(634)
第二节	胺类的特性	(639)
第三节	重氮和偶氮化合物	(652)
第四节	芳香性杂环化合物	(658)
参考答案		(672)





第1章 原子结构

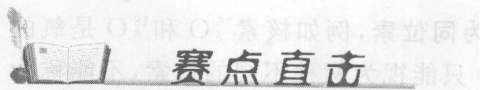
◀ 关键词 ▶

核力,化学键,质子、中子,超铀元素,核素,质量数,同位素,线状光谱,连续光谱,光子,量子论,角动量,第一玻尔半径,基态,激发态,量子数,波粒二象性,测不准关系,概率,薛定谔方程,几率密度,电子云,能量最低原理,泡利原理,洪特规则,能级组,屏蔽常数,能级分裂,能级交错,钻穿效应,价电子构型,有效核电荷,s区、p区、d区、ds区、f区,零族、主族、副族,原子半径,电离能,电子亲和能,电负性,内过渡元素,镧系收缩。(47)

◀ 综 述 ▶

在物质世界中物质种类繁多,性质各异。物质进行化学反应的基本粒子是原子,因此要阐明化学反应的本质,了解物质的性质与结构之间的关系,首先必须研究原子的内部结构。而原子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子所组成的,通常就化学变化而言,原子核并不发生变化,只涉及原子核外电子运动状态的改变,因此研究原子结构主要是研究原子核外电子的运动状态。所以有的作者把这部分内容称为原子的电子结构。

第一节 原子和分子



1. 原子和分子

在化学理论中,最重要的理论应该是原子论,它是由英国化学





家道尔顿(Dalton)于1803年提出的。道尔顿说：“所有的物体，不管是固体或液体，都是由无数不可再分的微粒所组成，此种微粒就称为原子(atom)。”他认为不同的物质是由不同的原子所组成的，而原子有简单原子和复杂原子的区别。每种原子都有它的相对原子质量。

1811年，阿伏加德罗在道尔顿原子论的基础上提出了分子的概念，他所说的分子就是道尔顿的“复杂原子”的概念。

现在我们知道原子是构成物质的最小粒子，分子则是组成物质的可以独立存在和自由运动的原子团。分子是由一种称为化学键的相当强大的力使原子结合在一起的原子小集团。因此分子往往表现独立粒子的行为。

2. 原子结构

从原子内部结构我们知道，任何一种元素的原子都是由原子中心的原子核和核外电子所构成，原子核内有质子和中子，任何一个原子都是电中性的，所以核内质子所带的正电荷和核外电子所带的负电荷必然相等。元素性质的不同取决于该元素的原子中质子数和中子数的不同。原子的直径约为 10^{-10} m。所有核的半径在 $1\text{ fm}\sim 10\text{ fm}$ ($1\text{ fm}=10^{-15}\text{ m}$)范围内。核集中了整个原子99.95%以上的质量。

具有相同核电荷数(Z)的一类原子称为同一种元素。目前，已知112种元素中有92种是自然界存在的，其余是人工合成的所谓超铀元素。

凡具有特定质子数和中子数的一类原子称其为一种核素，并用化学符号 ${}^A_Z\text{X}$ 表示。其中X代表元素符号，左上角A表示质量数，左下角Z表示原子序数，上标减去下标，即为中子数N(即 $A-Z=N$)。A是原子的质量数，它等于原子相对质量数的整数部分，是核中质子和中子的总数。

原子序数相同的核素称为同位素，例如核素 ${}^{16}_8\text{O}$ 和 ${}^{18}_8\text{O}$ 是氧的两种同位素，而核素 ${}^3_1\text{H}$ 和 ${}^{16}_8\text{O}$ 只能视为两种不同的核素，不能称为同位素。迄今已发现的核素有2 000多种，其中绝大多数是不稳定的核素。表1-1列出与化学有关的亚原子粒子的性质。



表 1-1 与化学有关的亚原子粒子

粒子	符号	质量/ u^*	质量数	电荷/ e^{**}	自旋
电子	e^-	5.486×10^{-4}	0	-1	$\frac{1}{2}$
质子	p	1.007 3	1	+1	$\frac{1}{2}$
中子	n	1.008 7	1	0	$\frac{1}{2}$
光子	γ	0	0	0	1
中微子	ν	0	0	0	$\frac{1}{2}$
正电子	e^+	5.486×10^{-4}	0	+1	$\frac{1}{2}$
α 粒子	α	[${}^4_2\text{He}^{2+}$ 核]	4	+2	0
β 粒子	β	[从核中发射出的 e^-]	0	-1	$\frac{1}{2}$
γ 粒子	γ	[从核中产生的电磁辐射]	0	0	1

* 原子质量单位: $1 u = 1.660 5 \times 10^{-27} \text{ kg}$

** 基本电荷: $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$



赛题解析

例 1 某种元素的原子核内含有 81 个质子和 124 个中子,问该元素的原子序数和近似相对原子质量是多少? 写出该核素的完整符号,包括化学符号、原子序数、质子数和中子数。

解析 根据原子序数 = 原子核内的质子数,

近似原子质量 = 质子数 + 中子数。

该元素的原子序数为 81,其元素符号为 Tl。

近似原子质量 = $81 + 124 = 205$,可用符号 ${}^{205}_{81}\text{Tl}$ 表示。

例 2 氢和氧各有多少同位素?

解析 氢有 ${}^1_1\text{H}$ 、 ${}^2_1\text{H}$ 、 ${}^3_1\text{H}$ 等三种同位素,分别叫氢、氘、氚。

氧有 ${}^{16}_8\text{O}$ 、 ${}^{17}_8\text{O}$ 、 ${}^{18}_8\text{O}$ 等三种同位素, ${}^{18}_8\text{O}$ 是放射性同位素,大多用来作动力学及机理研究。



巩固练习

1. 人们估计有一个原子的原子核有 114 个质子和 184 个中子, 这个核可能是稳定的, 它的半衰期在 10 000 年或更长的时间。该元素的近似相对原子质量是多少? 写出该元素的完整符号, 包括化学符号、原子序数、相对原子质量。

第二节 原子结构的现代理论



赛点直击

1. 氢原子光谱和玻尔理论

(1) 氢原子光谱。原子光谱是研究原子结构的主要实验方法。氢原子光谱是最简单的原子光谱, 也是人们首先研究的光谱。

当原子被火焰、电弧、电火花等方法加热时, 能发光。一种原子发出含有什么波长的光, 是单色光还是复色光, 是连续的还是不连续的, 这些问题显然与原子的内部结构有关。

原子光谱测定方法大意如图 1-1 所示。

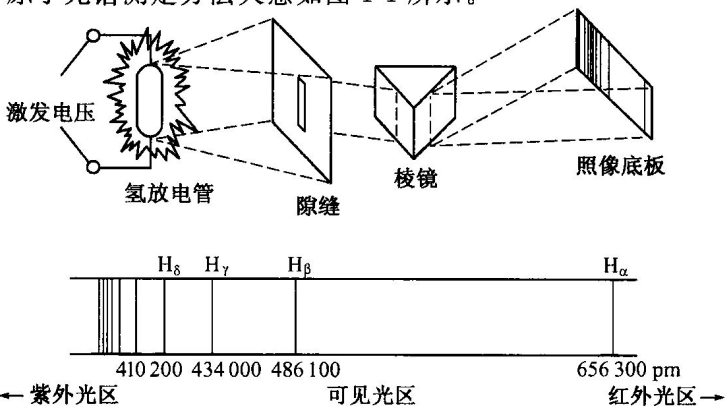


图 1-1 氢光谱仪示意图及氢原子可见光光谱





将氢放电管发出的光穿过隙缝的部分用棱镜(或光栅)按波长分开,然后用照相底板收集起来,得到一条条亮线,称为光谱线。整个光谱线称为该原子的光谱,若用记录仪记录,则得一条条的吸收峰。

实验测得,氢原子光谱(图 1-2)是由一条条谱线组成的,说明氢原子光谱是复色光,并且是不连续的,称为线状光谱。太阳或白炽灯发出的光能使整个底板都感光,说明太阳光和白炽灯的光是连续的,称为连续光谱。

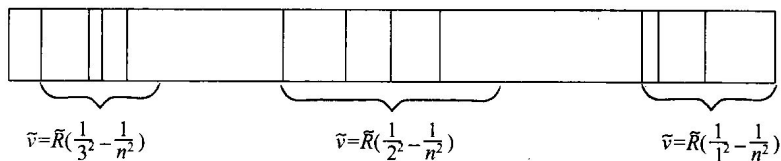


图 1-2 氢原子光谱示意图

1885 年瑞士中学物理教师巴尔末对氢原子可见光区的 4 条谱线的频率总结成以下公式:

$$\bar{\nu} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

式中: $R_{\text{H}} = 1.09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 称为里德堡常数。

继巴尔末之后,赖曼、帕邢、布拉开、普丰德等人又相继发现分布在图(1-2)氢的可见光区左右侧的紫外及红外光谱区的若干谱线系,它们也可以用以下公式表示:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中: n_1 和 n_2 都是正整数,而且 $n_2 > n_1$ 。当 $n_1 = 1$ 时,该谱线系称为紫外光谱区赖曼系;当 $n = 2$ 时,为可见光谱区巴尔末系;当 $n_1 = 3, 4, 5$ 时,依次代表红外光谱区帕邢、布拉开和普丰德线系。

如何解释氢原子线状光谱的实验事实呢? 根据经典电动力学,绕原子核作轨道运动的电子有加速度,它应自动地连续发射电磁波,原子光谱应是连续的;发射电磁波能量逐渐降低,最后堕入原子





核,使原子不复存在。实际上原子没有被湮灭,原子是稳定的,而且原子光谱也不是连续的,而是线状的。这是经典物理无法解释的实验现象。

(2) 玻尔理论。为了从理论上探讨氢原子光谱的实验规律,在普朗克的量子论和爱因斯坦的光子学说基础上,1913年玻尔提出了原子结构理论。

量子论认为:物质吸收和发射能量是不连续的,即量子化的。这就是说物质只能以一最小单位一份一份地吸收或发射能量,能量的最小单位是光量子。

爱因斯坦应用量子论的概念,提出了光子学说。他认为光既是一种波又是粒子,光的波动性和粒子性通过以下两式联系起来。

$$E=h\nu \quad p=\frac{h}{\lambda}$$

式中: E 和 p 为光量子的能量和动量, ν 和 λ 为光的频率和波长, h 为普朗克常数($6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。两公式把表征波动性的物理量(ν 和 λ)和表征粒子的物理量(E 和 p)定量地联系起来。

玻尔从下面两个假设出发建立了它的原子结构模型。

第一个假设:原子中的电子仅能在某些特定的轨道上运动,这些轨道上电子的角动量 l 必须是 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍,即

$$l=n \frac{h}{2\pi} \quad n=1,2,3,\dots$$

第二个假设:当电子由能量 E_2 的状态跃迁到能量为 E_1 的状态时,若 $E_2 < E_1$,要吸收能量;若 $E_2 > E_1$,则发射能量。吸收或发射的辐射频率 ν 为:

$$\nu = \begin{cases} \frac{E_1 - E_2}{h} & (\text{当 } E_2 < E_1 \text{ 时}) \\ \frac{E_2 - E_1}{h} & (\text{当 } E_2 > E_1 \text{ 时}) \end{cases}$$

根据这两点假设,可以计算电子绕核运动的半径 r 、在轨道上运

