

金牌奥林匹克丛书

化学

解题

思路与方法

Huaxue Jieti
Silu yu Fangfa

方宾 等著



深入剖析

巧妙点拨

融会贯通

举一反三



安徽科学技术出版社

《金牌奥林匹克》丛书

化学解题思路与方法

方 宾

谢筱娟 编著

魏先文

王金理 审稿

安徽科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学解题思路与方法/方宾等编著. —合肥:安徽科学技术出版社, 2000. 9

(金牌奥林匹克丛书)

ISBN 7-5337-0710-9

I. 化… II. 方… III. 化学课-高中-解题
IV. G634. 85

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 45668 号

*

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路 1 号新闻出版大厦)

邮政编码:230063

电话号码:(0551)2825419

新华书店经销 合肥中德印刷培训中心印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:15.375 字数:382 千

2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月第 1 次印刷

印数:5 000

ISBN 7-5337-0710-9/G·70 定价:20.00 元

(本书如有倒装、缺页等问题请向本社发行科调换)

出版说明

《金牌奥林匹克》丛书包括中学数学、物理、化学和电子计算机(信息学)等几门学科,是一套构思新颖的中学生奥林匹克竞赛辅导书,同时也是配合中学生素质教育的课外读物。

本丛书着重于解题过程中的思路分析和思维方法训练,目的是有利于学生思维能力的培养。因此,作为中学生第二课堂的读物,本丛书完全符合素质教育的要求。

参加本丛书编著的作者都是长期从事学科竞赛教学、辅导和组织工作的大学教授和中学高级教师。例如,数学教授胡炳生从事数学奥林匹克的辅导、培训和组织工作已有 20 多年历史,长期主讲《竞赛数学和数学方法论》课程。物理教授郭怀中、王行翔在中学生物理竞赛方面有着很丰富的实践经验,所辅导的学生中有很多人都获得了各项大奖。化学教授方宾多年来一直主持安徽省中学生化学竞赛集训工作,并长期担任主讲教师。全国优秀教师江涛长期从事中学生电子计算机教学和培训工作,他充任教练的芜湖一中连续两次夺得全国电子计算机(信息学)竞赛团体一等奖。本丛书就是上述编著者们多年经验的总结。

本丛书不仅适合中学学科竞赛的教学和辅导,一般中学生作为课外阅读,还可以提高思维能力和解题水平。

安徽科学技术出版社为迎接 21 世纪,隆重推出这套丛书,奉献给全国中学生,以活跃的思维、开阔的思路和创新的意识引导中学生愉快地踏上科学圣殿。

安徽科学技术出版社

前 言

国际化学奥林匹克(International Chemistry Olympiad,缩写为 IChO)是指一年一度的国际中学生化学竞赛活动。从 1968 年开始,每年一届(1971 年除外)。我国 1986 年开始举行全国化学竞赛;1987 年首次组队正式选派 4 名中学生参赛,并旗开得胜;10 多年来,我国选手在 IChO 中连创辉煌。IChO 正以无穷魅力深深吸引着对化学有浓厚兴趣、愿致力于化学学科发展的广大青少年。为了选拔参赛选手,并借助 IChO 推动我国的化学教育发展,发现和培养化学人才,我国规定每年在省、市范围内举行一次化学竞赛,优胜者再参加全国化学竞赛。竞赛内容已不局限于中学化学知识范围,还涉及到无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等化学学科的主要分支及相关学科。为了训练和提高参赛者的素质、基础和技能,化学奥林匹克辅导教材、竞赛题典、参考资料等相继问世。考虑到对学生适应能力、潜力及思维敏捷性的考查,我们打破知识框架格局,力求注重思维方式和技巧方法培养,特编写《化学解题思路与方法》。全书分两部分,即思维篇与技巧篇,共十八章,前七章为思维方式各论,后十一章为技巧方法类述。每章按概述、例题、思考题顺序编排,例题针对性强,均以相应的思维方式或技巧方法解析,思考题都设提示及答案。全书共优选了省、市级、全国化学竞赛题及国际奥林匹克试题 360 余道。在此,对所参考选用资料的作者表示诚挚的谢意。

参加本书编写的作者为魏先文(无机化学及物理化学部分)、谢筱娟(有机化学部分)、方宾(分析化学及实验部分),由方宾统稿,王金理审稿。限于编者的水平,不妥之处在所难免,恳请读者指正。

作 者

目 录

思 维 篇

第一章 整体思维	3
§ 1-1 结构整体	3
§ 1-2 性质综合	8
§ 1-3 组成统虑	15
§ 1-4 整体组装	21
§ 1-5 思考题	25
第二章 变形思维	53
§ 2-1 含量变形	53
§ 2-2 结构变形	54
§ 2-3 信息转换	56
§ 2-4 延伸变形	65
§ 2-5 发散变形	73
§ 2-6 思考题	80
第三章 逆向思维	102
§ 3-1 终始逆向	102
§ 3-2 逆向配平	103
§ 3-3 逆向合成	106
§ 3-4 逆向推断	112
§ 3-5 思考题	123
第四章 抽象思维	134
§ 4-1 组成抽象	134

§ 4-2 结构抽象·····	139
§ 4-3 归一抽象·····	145
§ 4-4 思考题·····	148
第五章 极端思维 ·····	155
§ 5-1 量的极端·····	155
§ 5-2 组成极端·····	157
§ 5-3 条件极端·····	159
§ 5-4 思考题·····	162
第六章 迂回思维 ·····	168
§ 6-1 特性迂回·····	168
§ 6-2 途径迂回·····	170
§ 6-3 结构迂回·····	175
§ 6-4 思考题·····	178
第七章 直觉思维 ·····	185
§ 7-1 组成直觉·····	185
§ 7-2 结构直觉·····	188
§ 7-3 性质直觉·····	192
§ 7-4 思考题·····	197

技 巧 篇

第八章 化归法 ·····	213
§ 8-1 化隐为显·····	213
§ 8-2 化难为易·····	218
§ 8-3 思考题·····	227
第九章 类比法 ·····	231
§ 9-1 结构类比·····	231
§ 9-2 组成类比·····	238
§ 9-3 性质类比·····	241

§ 9-4 思考题	248
第十章 代换法	256
§ 10-1 等价代换	256
§ 10-2 等量代换	260
§ 10-3 迁移代换	261
§ 10-4 思考题	262
第十一章 守恒法	265
§ 11-1 质量守恒	265
§ 11-2 元素守恒	268
§ 11-3 电子守恒	270
§ 11-4 电荷守恒	271
§ 11-5 电量守恒	271
§ 11-6 浓度守恒	273
§ 11-7 能量守恒	279
§ 11-8 思考题	281
第十二章 构造法	297
§ 12-1 量的构造	297
§ 12-2 结构构造	299
§ 12-3 途径构造	306
§ 12-4 组成构造	319
§ 12-5 思考题	323
第十三章 假设法	333
§ 13-1 量的假设	333
§ 13-2 结构假设	336
§ 13-3 组成假设	340
§ 13-4 条件假设	343
§ 13-5 思考题	345
第十四章 讨论法	349
§ 14-1 量的讨论	349

§ 14-2	结构讨论	351
§ 14-3	组成讨论	354
§ 14-4	条件讨论	355
§ 14-5	思考题	361
第十五章	推断法	368
§ 15-1	结构推断	368
§ 15-2	途径推断	378
§ 15-3	组成推断	384
§ 15-4	切割推断	388
§ 15-5	思考题	391
第十六章	图解法	400
§ 16-1	识图法	400
§ 16-2	作图法	412
§ 16-3	思考题	419
第十七章	综合法	434
§ 17-1	综合法	434
§ 17-2	思考题	456
第十八章	实验法	461
§ 18-1	称量方法	461
§ 18-2	配制溶液方法	463
§ 18-3	分离方法	464
§ 18-4	物质制备方法	465
§ 18-5	滴定分析法	467
§ 18-6	误差表示及数据处理方法	468
§ 18-7	实验题	471
§ 18-8	思考题	476

思维篇

化学奥林匹克所涉内容丰富广泛,设题形式灵活多样,更注重考查学生的能力、潜力及思维敏捷性。这就要求参赛的中学生既要有扎实的化学理论基础知识和实验操作基本技能,又要有良好的解题思维方式和多变的方法技巧。从选拔化学人才角度来看,后者尤为重要。

思维能力是诸种能力的核心。思维敏捷,思路清晰,是解题的先决要素。不少参赛选手虽有较好的知识基础,但深感开题难、入手难,难就难在如何快捷选准突破口。这个问题实质上是思维能力不足的表现。思维能力的提高,需要相应的训练和培养。

本篇以科学思维为指导,较系统地介绍了常用的思维方式,联系典型的竞赛题、奥赛题,全方位、深层次地进行解说,目的在于让学生得到启迪,打开思路,拓宽思维,排除思维定势的干扰,提倡求异思维,养成积极思维的素质及良好的思维方式。『教是为了不教』,学生的一切能力和素质都要通过学生自身的努力才能获得。我们在每一章都设置一定数量的相应思考题,便于学生在学习中巩固和掌握思维方式,提高运用能力和实战能力。更期望学生不局限于提示,而是大胆思维,形成勇于创造性思维的能力。

第一章 整体思维

整体思维,就是对于一个化学问题,不着眼于局部特征,不纠缠于细枝末节,而是纵观全局,着眼于它的整体性。通过对问题和信息全面、深刻地考察,从宏观上理解和认识问题的实质。挖掘和发现整体中的关键条件,可通过结构整体、性质综合、组成统虑、整体组装等几方面的通盘考虑,从而找出解决问题的办法。

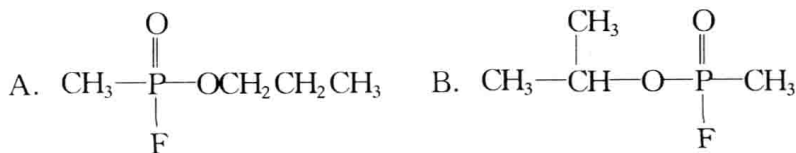
§ 1-1 结构整体

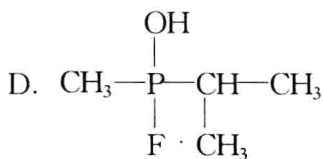
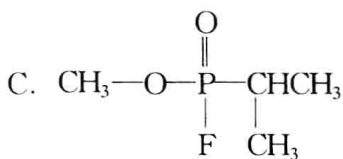
结构整体是整体思维方式中的一种,即从物质的结构整体性出发,综合题面信息,挖掘和发现整体结构中的关键条件,从而快速解决问题。

例 1 1995 年 3 月 20 日,日本东京地铁发生了震惊世界的“沙林”毒气袭击事件,伤亡 5 000 余人。恐怖分子使用的“沙林”

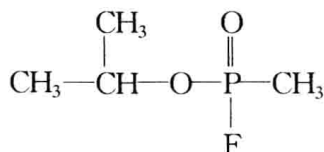
是剧毒的神经毒气。已知甲氟磷酸的结构式为 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{OH}$,

“沙林”的化学名称是甲氟磷酸异丙酯,则它的结构式为 _____。

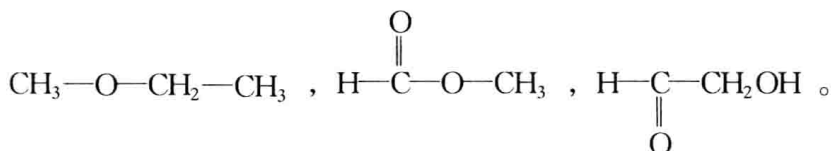


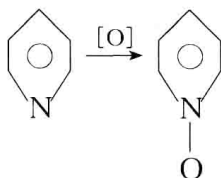


(1995 年山西省化学竞赛题)

解析 略。**解** 根据题示, 甲氟磷酸异丙酯的结构式为**答** B。**例 2** 试写出 6 种与甲酸的分子量相差 14, 但不是甲酸同系物的烃的含氧衍生物的结构简式, 它们是_____。

(1997 年广西赛区化学竞赛题)

解析 甲酸分子量为 46。要写出分子量为 60 或 32 的非甲酸同系列的含氧衍生物 6 种。**解** CH_3OH , $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{CH}_3-\underset{\underset{\text{OH}}{|}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$,**答** 略。**例 3** 配体 L 能够与许多过渡金属生成配合物。L 是将双吡啶、冰醋酸和过氧化氢的混合物在 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 加热 3 小时合成的。它以细小的针状晶体析出, 分子量为 188。**提示** 吡啶的类似反应如下:



配体 L 与 Fe 和 Cr 的配合物的分子式为：
 $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) 和 $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B)。其元素分
 析结果和物理性质如表 a 和 b 所示。颜色与波长的关系见表 c。

表 a 元素分析结果

配合物	元素分析(wt. %)
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

请应用下列数据：

原子序数：Cr = 24, Fe = 26

原子量：H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

表 b 物理性质

配合物	磁矩, μ (B. M.)	颜色
A	6.13	黄
B	未测量	红紫

表 c 颜色和波长的关系

波长(nm)和吸收的颜色	补色
400(紫)	黄绿
450(蓝)	黄
490(蓝绿)	橙
500(绿)	红
570(黄绿)	紫
580(黄)	蓝
600(橙)	蓝绿
650(红)	绿

(1)写出 L 的分子式。

(2)如果 L 是双齿螯合配体,请画出所用的双吡啶的结构式和 L 的结构。

(3)配体 L 有无电荷(净电荷)?

(4)画出一个 L 分子与一个金属离子(M)键合的结构式。

(5)根据表 a 的数据确定 A 的经验式。确定 $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的 m 和 n 的数值。按惯用 IUPAC 符号写出 A 的完整的分子式。当 A 溶解在水中时,阳离子和阴离子的比为多少?

(6)Fe 在 A 中的氧化数为多少? 配合物中的 Fe 离子有多少个 d 电子? 写出该配合物可能存在的高自旋和低自旋的电子构型。你认为哪一个证据最能支持你的答案。

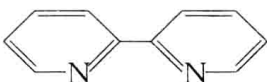
(7)根据表 c,估算 A 的 λ_{max} (单位为 nm)。

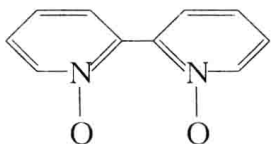
(8)对 B 的详尽分析表明它含有 Cr^{3+} 离子,试计算该化合物的单电子自旋磁矩。

(9)化合物 B 是 1:1 型电解质。试确定 B 的经验式和 $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中 x 、 y 、 z 的数值。

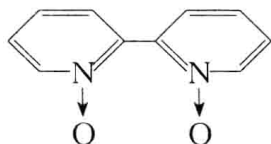
解析 本题涉及配合物的组成及结构分析。要运用整体思维方法,综合结构整体,具体分析计算。L 的分子式可由吡啶的反应类比而得;L 是双齿螯合配体,则可知 N 原子的位置,并可画出其与金属离子键合的结构式。由元素分析数据及性质可判断分析 A、B 的组成和结构。

解 (1) 吡啶氧化后得 C_5H_5NO , 故 L 的分子式为 $C_{10}H_8N_2O_2$, 分子量为 188。

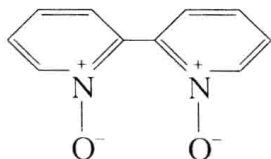
(2) 联(双)吡啶结构式为 ; L 的结构为



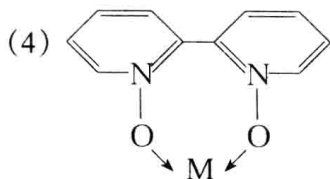
或



或



(3) L 中无电荷(净电荷为 0)。



(5) A 中 Fe:C:H:Cl:N:O

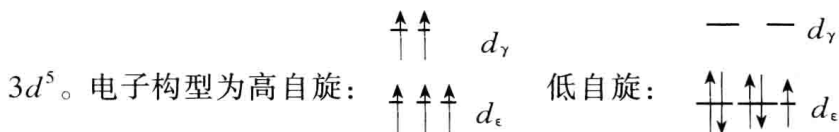
$$= \frac{5.740}{55.8} : \frac{37.030}{12} : \frac{3.090}{1} : \frac{10.940}{35.45} : \frac{8.640}{14} : \frac{34.560}{16}$$

$$= 1:30:30:3:6:21$$

故 A 的经验式为 $FeC_{30}H_{30}Cl_3N_6O_{21}$ 。

将 A 的经验式与 $FeL_m(ClO_4)_n \cdot 3H_2O$ 及 $L = C_{10}H_8N_2O_2$ 比较, 可得 $m = 3, n = 3$ 。因此 A 的完整的分子式为 $[FeL_3](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 。当 A 溶于水时, $[FeL_3]^{3+} : ClO_4^- = 1:3$ 。

(6) Fe 在 A 中的氧化数为 +3 或 III, Fe^{3+} 的 d 电子数为 5, 即



因为 A 中 $\mu = 6.13 \text{ B.M.}$, 故 $n = 5$, 因此 A 是高自旋配合物。

(7) A 呈黄色, 查表 c 知 A 吸收了蓝光, 其 $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$ 。

(8) Cr^{3+} , $3d^3$, $n = 3$ 。

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ (B.M.)}$$

(9) B 中 $\text{Cr}:\text{C}:\text{H}:\text{Cl}:\text{N}:\text{O}$

$$\begin{aligned} &= \frac{8.440}{52} : \frac{38.930}{12} : \frac{2.920}{1} : \frac{17.250}{35.45} : \frac{9.080}{14} : \frac{23.380}{16} \\ &= 1:20:18:3:4:9 \end{aligned}$$

故 B 的经验式为 $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_9$ 。

因 $\text{L} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, $\therefore x = 2$ 。

因 B 是 1:1 型电解质, 且 Cr^{3+} 是六配位的, 故 $z = 1$, $y = 2$ 。

§ 1-2 性质综合

性质综合也属于整体思维, 即将所有性质综合起来通盘考虑, 将所求问题置于宏观的、整体的综合性质之中, 不受零碎的、局部的信息左右, 对性质进行综合分析, 从而解题。

例 1 已知一水溶液中含 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等 6 种离子, 按一定顺序使用 a~e 5 种操作, 可将上述离子从溶液中一一分离出来。试根据流程图把操作的代号和沉淀的化学式填写在答案题纸上表格中的相应位置。