

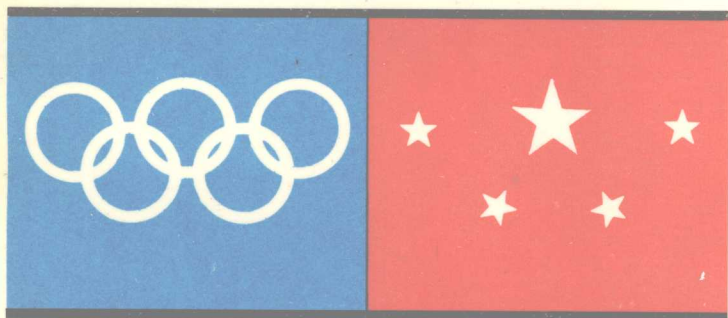
中学奥林匹克丛书
全国竞赛

中学化学·高中分册·

奥林匹克 全国竞赛

基础教程及应试指导

编著 严宣申 陆 禾 杜芷芬 吴国庆
胡鼎文 黄佩丽 黄儒兰 曹居东
审定 严宣申



光明日报出版社

中学化学奥林匹克全国竞赛基础教程
及应试指导

(高中分册)

编 著 (以姓氏笔画为序)

严宣申

陆 禾

杜芷芬

吴国庆

胡鼎文

黄佩丽

黄儒兰

曹居东

审 定 严宣申

光明日报出版社

(京)新登字101号

中学化学奥林匹克 全国竞赛基础教程
及应试指导
(高中分册)

*

光明日报出版社出版发行

(北京永安路106号)

邮政编码: 100050

电话: 3017733-225

新华书店北京发行所经销

通县向阳印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张19.5 字数430千字

1992年5月第1版 1992年5月第一次印刷

印数: 1—9700册

ISBN 7-80091-238-8/G·502

定 价: 8.50元

奥林匹克
中学 基础教程及应试
全国竞赛

指导丛书

顾问 苏步青

主编 刘鸿坤

编委 (以姓氏笔画为序)

王云方 邓小飞

刘鸿坤 陆 禾

张东之 杨惠娟

呼智陶 黄儒兰

内 容 简 介

本书共有六部分，前五部分是针对全国性化学竞赛和选拔赛而编写的，它们是在中学化学教材水平基础上为竞赛而需的系统和更加深的知识和习题，即：化学反应速度和化学平衡、水溶液化学原理(主要以电解质溶液和电化学等为内容)、物质结构和化学热力学基础、无机元素化学、有机化学。后一部分为高考水平的选择题练习，最后有最近期的全国性化学竞赛试题及答案。本书主要针对高中化学竞赛，也可作为高中学生自学和供教师参考用的培养特长生的教材。

前 言

为了促进广大中学生对化学的爱好和深入理解与运用。按全国高中化学竞赛和奥林匹克化学竞赛的需要，特邀请从事全国化学竞赛和国际奥林匹克化学竞赛代表队领队和主教练以及奥林匹克化学学校主讲教师、主教练工作的专家，共同编写了本书。书中共有六部分，基本包括了竞赛要求的知识内容和能力训练。在编排时力求层次分明，有针对性、可读性和实用性。力争能适应应试竞赛的要求。可作为竞赛辅导用教材。教师讲课时，可根据学生情况灵活安排章节顺序。

本书作者有第一章严宣申、第二章胡鼎文、第三章吴国庆、第四章黄佩丽、第五章曹居东，基本功选择题杜芷芬。近年全国性化学竞赛题由竞赛委员会提供。

本书由北京大学化学系严宣申教授审定。全书由陆禾统稿。在编写过程中还有黄儒兰、魏安、黄盈、沈军等人参加。

由于时间仓促和经验关系，书中会有疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

1991年10月

目 录

第一章 化学反应速度与化学平衡	1
第一节 化学反应速度.....	1
第二节 化学平衡.....	52
第二章 水溶液化学的原理	90
第一节 基本概念.....	91
第二节 水溶液中的反应与平衡.....	105
第三节 水溶液的酸碱性.....	139
第四节 原电池与电解池.....	157
第三章 物质结构 化学热力学基础	182
第一节 物质结构.....	182
第二节 化学热力学基础.....	237
第四章 元素化学	253
第一节 非金属元素.....	253
第二节 金属元素.....	293
第五章 有机化学	338
第一节 概述.....	338
第二节 烷烃.....	342
第三节 立体化学初步——旋光异构.....	360
第四节 烯烃和炔烃.....	372
第五节 环烷.....	393

第六节	芳香烃	400
第七节	卤代烃	423
第八节	醇 酚 醚	435
第九节	醛 酮 糖	450
第十节	羧酸及其衍生物	465
第十一节	含氮有机化合物	479
第十二节	有机合成设计简论	494
基本功训练——选择题练习		562
一九九一年理科试验班化学试题(初试)		591
一九九一年理科试验班化学试题(复试)		598
一九九一年全国高中化学竞赛(北京赛区)试题		606

第一章 化学反应速度与化学平衡

第一节 化学反应速度

化学反应的速度有快有慢。火药能在瞬时爆炸，水溶液中离子间反应常于分秒内实现，许多有机反应在几小时里才能完成，塑料、橡胶老化时间按年计，岩石风化需按百年、千年计。

本节介绍测定化学反应速度的方法，瞬时速度和平均速度，反应的级数和分子数，可逆反应和连续反应的反应速度，温度、催化剂对化学反应速度的影响等问题。

一、测定化学反应速度的方法

化学反应必然伴随着热效应，加上改变温度对化学反应速度有明显的影响，所以常在恒温槽(图1-1)——一种维持恒定温度的装置——中测定化学反应的速度。

取一定量反应物置于

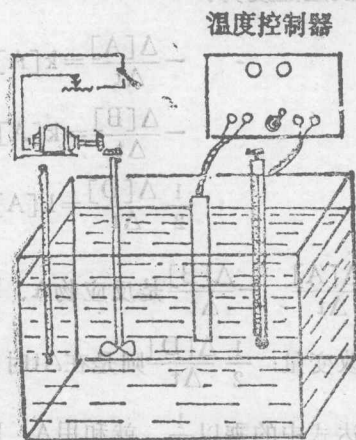


图1-1 恒温槽

反应容器中混合均匀，放入某温度的恒温槽中，经过一定时间后取出反应器并设法“中止”反应，分析其中的成份。

“中止”化学反应的方法是：把取出的反应器迅速放入致冷剂(如干冰和丙酮的混合物温度可低至203K)中，因温度急剧降低，反应速度明显减慢；也可用化学方法，如反应物之一是酸，则可加入一定量的碱以“中止”其反应……有时根据反应物或生成物某种物理性质，如气体的体积、压强，电导，颜色，折光……等在反应过程中的明显改变，确定反应速度。

二、化学反应速度 瞬时速度和平均速度

恒温条件下化学反应的速度通常以某种反应物或生成物浓度、压强或某种物理性质在单位时间内的改变量来表示。如



的反应速度为：

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A][B]$$

$$-\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A][B]$$

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = k[A][B]$$

$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ 、 $-\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$ 是反应物A、B的浓度在单位时间(Δt)内的改变量； $\frac{1}{2} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$ 则是在 Δt 时间内生成物D的增加量，反应表达式中的乘以 $\frac{1}{2}$ ，就和用A、B浓度改变量表示的反应速度相一致了，即以上三种速度表达式是等效的，它们的单位

均为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (若单位时间以分、小时表示,则速度为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$)。 k 为反应速度常数。

恒温条件下化学反应的速度一般都是开始快,而后逐渐减慢,反应速度随时间的推移而改变。在一定的时间间隔里,如根据1min(分)内反应物或生成物浓度(压强)改变而求得反应速度是该min内反应的平均速度。显然在这一分钟里的第1s(秒)的反应速度最快,而第60s的反应速度最慢,期间每s的反应速度不同于在该min内的平均速度;如若实验测得的是1s内的平均速度,则在这1s内,第0.1s的反应速度快于以后时间里的反应速度,此时每0.1s的反应速度也不同于在该s内的平均速度……若取一个足够短的时间间隔,则其平均速度和实际速度(即瞬间速度)相近,甚至相同。瞬时反应速度为:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt}$$

现以反应 $A+B \rightarrow D$ 为例说明平均速度和瞬时速度。如若这个反应的速度表达式为

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

设A、B的起始浓度, $[A]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[B]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 已知反应速度常数 $k = 1.2 \times 10^3 \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, t 是单位时间,以s表示,则

(1) 第1s开始时($t=0$)的瞬时速度是:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = 1.2 \times 10^3 \times 5.0 \times 10^{-4} \times 5.0 \times 10^{-4} = 3.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

(2) 第1s内($t=0-1$)的平均速度计算如下:

因 $[A]_0 = [B]_0$ ，故反应速度表达式可改写为：

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

即 $\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$

积分得 $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$

将 $[A]_0$ 、 k 、 t 代入得($t=1s$ 时A的浓度) $[A]$

$$[A] = 3.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

在第1s内，A、B浓度分别降低了

$$(5.0 - 3.1) \times 10^{-4} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即在第1s内的平均速度为

$$1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) 第2s开始时的瞬时速度

第2s开始时A、B的浓度均为 $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，其瞬时速度

$$-\frac{d[A]}{dt} = 1.2 \times 10^{-3} \times 3.1 \times 10^{-4} \times 3.1 \times 10^{-4}$$

$$= 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

.....

现将第1、第2、第3s开始时的瞬时速度及有关的平均速度列于表1-1，并用图1-2表示。

表1-1 平均速度和瞬时速度

时 间	瞬时速度	图1-2中	时 间	平均速度	图1-2中
1s开始	3.0×10^{-4}	A点切线	0~2s	1.9×10^{-4}	AB割线
2s开始	1.2×10^{-4}	B点切线	1~2s	8.0×10^{-5}	BC割线
3s开始	6.3×10^{-5}	C点切线	0~2s	1.4×10^{-4}	AC割线

由表中数据可知：瞬时速度随时在变，其趋势是越变越慢；平均速度因所取的单位时间不同而变，当取定单位时间后，平均速度随着时间推移，越来越慢。

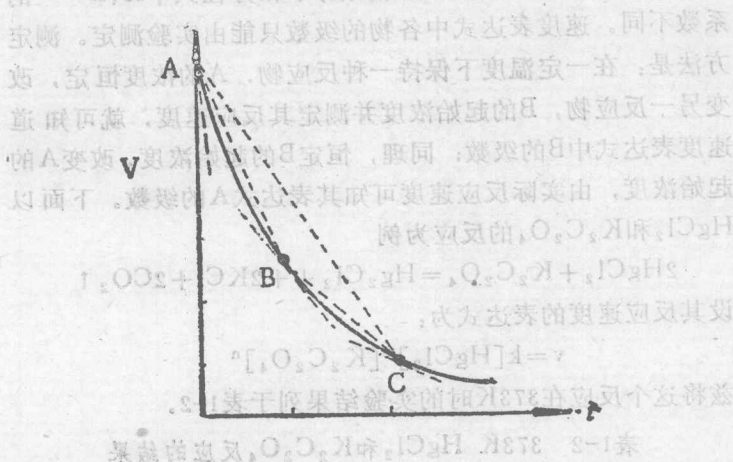


图1-2

三、反应的级数和分子数

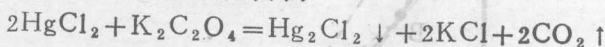
1. 反应级数 实验测得反应速度表达式中各物浓度的幂，即该物在反应中的级数；各物幂的总和即该反应的级数。如实验测定某反应的速度表达式为：

$$v = k[A]^m[B]^n$$

表明速度对反应物A为m级，对B是n级，该反应为(m+n)级。

反应级数的意义是：在恒温条件下以上述速度表达式为例，保持B的起始浓度不变，而把A的浓度增大一倍，则其反应速度将是原先的 2^m 倍；若保持A的起始浓度不变而把B的浓度增大一倍，其反应速度将是原先的 2^n 倍。

化学反应方程式只表明反应物和生成物的(mol)计量关系,但却不能表明反应是如何进行的。在大多数情况下,化学反应速度表达式中的 m 、 n (级数)常和方程式中 A 、 B ……的系数不同。速度表达式中各物的级数只能由实验测定。测定方法是:在一定温度下保持一种反应物, A 的浓度恒定, 改变另一反应物, B 的起始浓度并测定其反应速度, 就可知道速度表达式中 B 的级数; 同理, 恒定 B 的起始浓度, 改变 A 的起始浓度, 由实际反应速度可知其表达式 A 的级数。下面以 HgCl_2 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应为例



设其反应速度的表达式为:

$$v = k[\text{HgCl}_2]^m[\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4]^n$$

兹将这个反应在373K时的实验结果列于表1-2。

表1-2 373K HgCl_2 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应的结果

实验序号	反应物起始浓度, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		反应时间, min	生成 Hg_2Cl_2 , mol
	HgCl_2	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$		
1	0.0836	0.404	6.5	0.0068
2	0.0836	0.202	12.0	0.0031
3	0.0418	0.404	6.2	0.0032

实验1、2中 HgCl_2 的起始浓度相同, 由此可求得 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的级数

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[0.0836]^m[0.404]^n}{k[0.0836]^m[0.202]^n} = \frac{0.0068}{0.0031} \cdot \frac{6.5}{12.0}$$

解得 $n=2$

再由实验1、3($K_2C_2O_4$ 的起始浓度相同)的结果, 求算 $HgCl_2$ 的级数

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k[0.0836]^m[0.404]^n}{k[0.0418]^m[0.202]^n} = \frac{\frac{0.0068}{6.5}}{\frac{0.0032}{6.2}}$$

解得 $m=1$

即373K时, $HgCl_2$ 和 $K_2C_2O_4$ 反应的速度表达式为

$$v = k[HgCl_2][K_2C_2O_4]^2$$

这是一个三级反应, 其中对 $HgCl_2$ 为一级, 对 $K_2C_2O_4$ 为二级。请注意, 化学方程式中 $HgCl_2$ 的系数为2, $K_2C_2O_4$ 的系数为1, 可见不能由化学方程式中各物的系数直接写出反应速度表达式, 后者只能由实验测定。

目前已知的反应级数有零、一、二、三及分数级等。零级反应表示其速度和反应物的浓度无关。如 N_2O 在Au表面分解成 N_2 和 O_2 的反应就是零级反应, 其速度表达式为

$$-\frac{d[N_2O]}{dt} = k[N_2O]^0$$

N_2O 分子被Au表面吸附并分解, 能促使 N_2O 分解的Au的表面位置是有限的, 当这些位置被 N_2O 所饱和后(被吸附的 N_2O 被分解后, 腾空出来的位置再吸附 N_2O ……), 在一定条件下适度增减 N_2O 的浓度(或压强)对反应速度的影响不大。目前已经确证的零级反应大多是发生在固相表面上的多相反应

在恒温条件下大多数化学反应的速度随着时间推移逐渐减慢, 直到反应“停止”。用实验方法测定反应终止的时间是

很困难的，但测定反应进行到一半所需的时间——叫半衰期，以 $t_{\frac{1}{2}}$ 表示——是可能的。现以一级反应为例讨论其半衰期。

一级反应的速度表达式为：

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

C 为反应物的浓度，也可以用分压表示。在时间由 0 到 t 时，反应物的浓度由 C_0 (起始浓度) 降为 C

$$\frac{dC}{C} = -kt$$

积分

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt$$

得

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad \text{或} \quad 2.303 \lg \frac{C_0}{C} = kt$$

反应进行一半时，即 $C = \frac{C_0}{2}$ 所需的时间为 $t_{\frac{1}{2}}$

$$\text{即} \quad 2.303 \lg \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = kt_{\frac{1}{2}}$$

$$\text{则} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

由以上推导可知，不论起始浓度为 1.0、0.50、0.25…… $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，当它们分别降为 0.50、0.25、0.125…… $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需的 $t_{\frac{1}{2}}$ 均相同。或者说，恒温条件下若某反应物的起始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，经 $t_{\frac{1}{2}}$ 时间后其浓度降低为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，又经 $t_{\frac{1}{2}}$ ，浓度降低为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ；再经 $t_{\frac{1}{2}}$ ，浓度为 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ……也就是说，对于一级反

应, 其 $t_{1/2}$ 和反应物的绝对浓度无关。若用 $\lg C$ 对 t 作图, 则得一直线(图1-3②)。

现将零、一、二、三级反应速度的表达式, 速度常数 k 的单位及和时间 $t_{1/2}$ 呈直线关系的浓度表示式列于表1-3。

设反应式为



反应物于起始($t=0$)和某时间时的浓度分别为 C_0 , C , 把计算结果列于表1-3(都是用微积分算得的结果, 读者只要知道其结果就可以了)。

图1-3 浓度和时间的关系

把实验结果和上表所列 $t_{1/2}$ 和 C 的关系进行比较, 也可求得反应的级数。现介绍二种求算反应速度的方法如下:

(1) 把多次实验结果分别代入各种(即各级)反应的表达式, 计算其速度常数, k 值。恒温条件下某反应的速度常数只能有一个, 因此把不同浓度下的反应速度代入相应的速度表达式, 所得的 k 值必相等; 若所得 k 值不同, 表明该速度表达式和实际情况不符。以 $HgCl_2$ 和 $K_2C_2O_4$ 反应为例(数

