



奥林匹克金牌之路丛书

# 金牌

# 之路

# 竞赛辅导

## 高中化学

李安 肖鹏飞 主编

- ★ 适应决赛需要
- ★ 传授竞赛秘诀
- ★ 例析精典赛题
- ★ 强化综合训练

陕西师范大学出版社



通向金牌之路 王逢昌

金牌

之路

竞赛辅导

高中化学

主编 李安 肖鹏飞

编写 李安 肖鹏飞 周泽宇 苏建祥

陕西师范大学出版社

图书代号:JF094410

图书在版编目(CIP)数据

高中化学竞赛辅导/李安编著. - 西安: 陕西师范大学出版社, 2000. 6  
(奥林匹克金牌之路丛书)

ISBN 7 - 5613 - 1734 - 4

I. 高… II. 李… III. 化学 - 竞赛 - 高中 - 教学参考资料

IV. G634. 83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 09679 号

---

责任编辑 张八合  
装帧设计 陶安惠  
责任校对 张八合  
出版发行 陕西师范大学出版社  
社 址 西安市陕西师大 120 信箱(邮政编码: 710062)  
E-mail: nuph@pub. xaonline.com  
经 销 新华书店  
印 刷 安康天宝印务公司  
开 本 850 × 1168 1/32  
印 张 18.375  
字 数 405 千字  
插 页 2  
版 次 2000 年 6 月第 2 版  
印 次 2001 年 4 月第 3 次  
定 价 18.00 元

---

开户行:西安工行小寨分理处 账 号:216-144610-44-815  
读者购书、书店添货或发现印刷装订问题,请与发行科联系、调换。  
电 话:(029)5251046(传真) 5233753 5307864

## 作者简介

**李安,特级教师。**1942年生,湖南省南县人。1964年毕业于湖南师大化学系。现在湖南师大附中任教化学,担任化学教研组组长。

长期从事中学化学基础教学和负责培养化学尖子人才的工作,取得了较优秀的成绩。曾培养84届一学生获湖南省高考理科状元。辅导的学生获得第25届国际中学生化学奥林匹克竞赛金牌1块,银牌1块;7人进入全国化学竞赛冬令营,7人获得全国化学竞赛一等奖;50人获得湖南省化学竞赛一等奖,19人获得二等奖;9人获得三等奖。担任化学教研组组长期间,该组培养的学生共获得国际中学生化学奥林匹克竞赛金牌4块,银牌2块。主编的著作有:《高中化学竞赛辅导》、《初中化学竞赛辅导》、《高考必备梯级训练化学题库》、《高中化学竞赛解题指导》、《初中化学竞赛解题指导》等10多本教学用书。关于英才教育的主要论文有:“倾心启导、为国育才”、“化学奥林匹克教育的实验探讨”、“化学竞赛与素质教育”等10多篇论文。1993年参加的湖南师大附中《优化教育措施,培养拔尖人才的实验与研究》等两项课题分别获得湖南省中小学教研成果二等奖和发展奖。1995年被评为湖南省优秀教师。1993年、1996年两次分别获得湖南省教委省教师奖励基金会颁发的“神箭”英才导师一等奖、二等奖和优胜奖。

## 前 言

由陕西师范大学出版社策划、出版的奥林匹克金牌之路丛书,以其一流的作者、精良的内在质量,赢得了读者的认可。自出版以来,一直畅销不衰。1999年度被评为全国教育图书优秀畅销书奖。

为了满足市场需要,完善本丛书的体系,形成规模效应,我们将借势而动,对已出版的初、高中数、理、化进行了修订。新增了计算机、生物、英语三个科目。形成两大系列:竞赛辅导系列、竞赛解题指导系列。这两大系列图书跨越小学、初中、高中三个阶段,门类齐全,成龙配套,贯穿于竞赛的各个阶段,适用于不同层次的读者。在知识方面,以教材的加深加宽为基础,有较低的起点和较高的落点。在能力方面,通过课本知识与课外知识的相互渗透,使不同层次的学生都有机会能力超前。所聘请的作者均为全国各科竞赛方面的权威人士。

《高中化学竞赛辅导》以我国现行的高中化学竞赛大纲为依据,将竞赛大纲涉及的内容按专题讲座的形式编写,每个专题作为一讲。每讲分三个部分进行辅导:

**第一部分,竞赛中涉及的问题。**结合最新的竞赛动向,对竞赛中涉及的重点和难点问题进行精讲精析。

**第二部分,典型例题。**选择一些具有典型性、新颖性、启发性

的例题。在解析过程中,做到分析“到位”,评注“点睛”。分析重在讲清思路是怎样打通的?解法是怎样发现的?评注重在揭示解题过程的本质,暴露其在内容上、方法上、思维上的来龙去脉。

**第三部分,竞赛训练题。**有针对性地选择和设计一些对竞赛有指导意义的名题、佳题、新题。为读者提供一个强化知识、开阔视野、提高素质能力的机会。

最后附有竞赛训练题的参考答案,对较难的题目,给出了解答提示。

## 金牌之路作者阵容

张大同 特级教师 (华东师大二附中)

彭大斌 特级教师 (长沙一中)

李安 特级教师 (湖南师大附中)

刘诗雄 特级教师 (武钢三中)

江文哉 特级教师 (福建师大附中)

罗增儒 教授 (陕西师范大学)

高建军 高级教师 (长沙一中)

黄国强 高级教师 (湖南师大附中)

傅丹齐 高级教师 (武钢三中)

欧阳郁华 高级教师 (华中理工大学附中)



金牌之路出版人：高经纬

金牌之路整体策划：王佰铭

金牌之路整体设计：陶安惠

## 第一章 化学热力学基础

一、竞赛中涉及的问题 .....	1
(一) 基本概念 .....	1
(二) 热力学第一定律 .....	2
(三) 热化学 .....	6
(四) 化学反应的方向 .....	10
二、典型例题 .....	16
三、竞赛训练题 .....	39

## 第二章 原子结构与分子结构

一、竞赛中涉及的问题 .....	47
(一) 原子结构 .....	47
(二) 共价键与分子结构 .....	55
(三) 晶体结构 .....	62
(四) 配合物结构 .....	73
二、典型例题 .....	81
三、竞赛训练题 .....	110



## 第三讲 溶液中的化学反应和平衡 122

一、竞赛中涉及的问题 .....	122
(一) 液体 .....	122
(二) 非电解质稀溶液的依数性 .....	124
(三) 溶液中的平衡 .....	125
二、典型例题 .....	142
三、竞赛训练题 .....	165

## 第四讲 化学反应速率与化学平衡 176

一、竞赛中涉及的问题 .....	176
(一) 化学反应速率 .....	176
(二) 浓度对反应速率的影响 .....	177
(三) 温度对反应速率的影响 .....	181
(四) 催化剂对反应速率的影响 .....	182
(五) 化学平衡 .....	182
(六) 化学平衡移动 .....	185
二、典型例题 .....	188
三、竞赛训练题 .....	213

## 第五讲 元素周期表 230

一、竞赛中涉及的问题 .....	230
(一) 非金属元素 .....	230
(二) 金属元素 .....	237
二、典型例题 .....	241

## 三、竞赛训练题 ..... 263

### 第六讲 烃 ..... 277

一、竞赛中涉及的问题 .....	277
(一) 有机物的分类和命名 .....	277
(二) 烷、烯、炔的性质 .....	284
(三) 立体化学基础 .....	291
(四) 芳香烃及苯环上亲电取代反应的 定位规律 .....	295
(五) 烃的有关反应历程 .....	298
二、典型例题 .....	300
三、竞赛训练题 .....	328

### 第七讲 烃的衍生物 ..... 336

一、竞赛中涉及的问题 .....	336
(一) 烃的衍生物的基本性质 .....	336
(二) 几种常见反应的反应历程 .....	347
(三) 同分异构体 .....	351
(四) 有机合成 .....	356
二、典型例题 .....	367
三、竞赛训练题 .....	396

### 第八讲 化学实验 ..... 416

一、有关实验的基础知识 .....	416
-------------------	-----

(一) 化学实验中常用的基本操作 .....	416
(二) 实验设计 .....	442
(三) 误差和数据处理 .....	442
二、典型实验 .....	448
三、历届全国化学竞赛试题 .....	472

第

一

讲

## 化学热力学基础

### 一、竞赛中涉及的问题

#### (一) 基本概念

##### 1. 体系和环境

热力学把作为研究对象的这一部分物质和空间称为体系,体系以外的其它部分称为环境。根据体系与环境之间的物质和能量交换关系,可将体系分成敞开体系、封闭体系和孤立体系这三类。

化学热力学主要研究与环境只有能量交换而无物质交换的封闭体系。本章涉及的体系,若无特别说明,均指封闭体系。

##### 2. 状态和状态函数

由一系列表征体系性质的物理量所确定的体系存在形式,称为体系的状态。描述体系状态的物理量,称为体系的状态函数。如温度  $T$ 、压强  $p$ 、体积  $V$  等,都是体系的状态函数。体系的各状态函数之间往往相互联系,如理想气体状态方程  $pV = nRT$  就反映了其  $T$ 、 $p$ 、 $V$  与其物质的量  $n$  之间的关系。

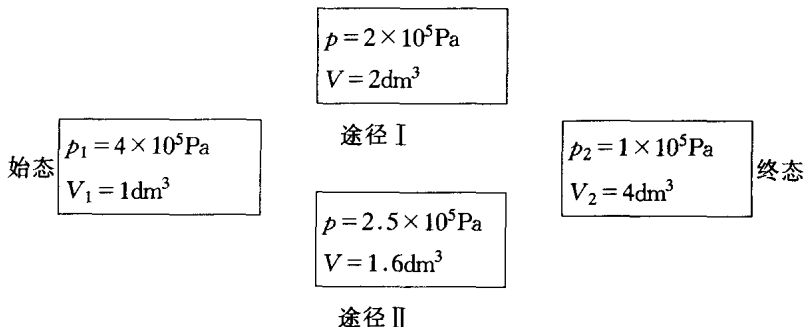
体系的状态一定,则所有状态函数也一定;体系只要有一个状态函数变化,则状态也发生变化。体系发生变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。某体系状态变化的始终态一经确定,其状态函数的改变量(一般以希腊字母  $\Delta$  表示)也为定值。如始态压强为  $p_1$ ,终态压强为  $p_2$ ,压强改变量为  $\Delta p = p_2 - p_1$ 。

##### 3. 过程和途径

体系的状态发生变化就称为“过程”。某些过程是在特定条件

下进行的,如恒压过程指始态压强与终态压强相等且等于外界压强这一条件下进行的过程。类似地还有恒温过程、恒容过程(体积保持不变的过程)等。体系从始态变化到终态所经过的具体步骤,称为途径。

例 一定量的理想气体由始态  $p_1 = 4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $V_1 = 1 \text{ dm}^3$  经恒温过程膨胀到终态  $p_2 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $V_2 = 4 \text{ dm}^3$ ,可由下列框图所示的两种或更多种途径来实现。



状态函数的改变值只决定于过程的始终态,与具体的途径无关。状态函数的这一特性对于求其改变值十分方便。

#### 4. 标准状态和平衡状态

化学热力学规定:固体或液体,摩尔分数为 1;溶液中的物质之浓度为  $m_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,在水溶液中常近似为  $c_i$  或  $[i] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;气体物质,其分压  $p = 1.103 \times 10^5 \text{ Pa}$  的状态,称为标准状态,简称标准态。

体系内各热力学性质处于平衡且不随时间变化的状态,称为平衡状态。它要体系同时处于温度均匀、压强均匀、化学平衡、相平衡(性质均匀的聚集状态称为一个相,如冰为固相,水为液相等)。体系的状态实际就是指平衡状态。

### (二) 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律在热力学体系的形式,即体系与环境之间的能量交换必须服从能量守恒定律。

### 1. 热力学能

体系内一切能量的总和称为体系的热力学能(又叫内能),以  $U$  表示。它包括体系内各种微粒(分子、原子、电子……)的各种运动(平动、振动、转动……)的能量及相互作用势能,但不包括体系整体的动能和势能。

热力学能只与体系状态有关,是状态函数。体系状态一定, $U$  就一定。由于微观粒子的运动及相互作用的复杂性, $U$  的绝对值无法确定,但体系状态变化时,其改变值  $\Delta U$  可以求得。

### 2. 热和功

体系热力学能的改变,是因为与环境之间有能量传递。而体系与环境之间的能量交换方式只有两种:热和功。

#### (1) 热

体系与环境之间由于存在着温度差而引起的能量传递,称为热,以  $Q$  表示。环境传热给体系称为吸热,相反称为放热。热力学规定:体系吸热  $Q$  为正;放热  $Q$  为负。热不是状态函数,是体系状态变化时的能量传递,是与过程有关的“过程变量”。

热的计算:对于无化学变化、无相变化的体系,体系吸热或放热将引起温度改变,只要测定体系  $\Delta T$ ,就可求得过程的热。恒容过程、恒压过程的热分别以  $Q_V$ 、 $Q_p$  表示,则

$$Q_V = nC_V\Delta T \quad (1-1)$$

$$Q_p = nC_p\Delta T \quad (1-2)$$

式中  $n$  为物质的量; $C_V$ 、 $C_p$  分别称为恒容摩尔热容、恒压摩尔热容,即恒容或恒压条件下,1mol 物质温度升高 1 度所需要的热,单位为  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $C_V$ 、 $C_p$  都是由物质的本性决定的量,均有手册可查。

#### (2) 功

体系与环境之间除了热以外的其它所有形式传递的能量,统称为功,以  $W$  表示。热力学规定:体系对环境做功  $W$  为负,得功  $W$  为正。功与热一样,也是与过程有关的变量,不是状态函数。

功可分为体积功(又叫膨胀功,因体积变化而传递的能量)、非体积功(又叫其它功,如表面功、机械功、电功等)。热力学主要讨论体积功。有关体积功的计算推导如下

在一气缸中盛入一定量理想气体,将气缸放入恒温槽中。气缸上有一面积为  $S$  的无质量无摩擦的理想活塞,如图 1-1 所示。活塞上外压为  $p_{外}$ ,当气体膨胀时推动活塞移动,因反抗外力(等于压强乘以受力面积  $S$ )就要做功。已知功等于力乘以力方向的位移  $\Delta l$

$$W = -p_{外} \times S \times \Delta l$$

而  $S \times \Delta l$  就是体系的体积改变量  $\Delta V$ ,则

$$W = -p_{外} \times \Delta V$$

$$(1-3)$$

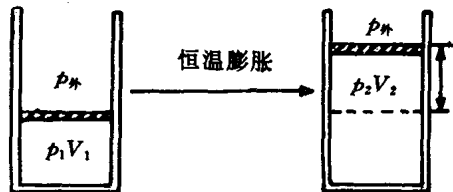


图 1-1 恒温膨胀体积功

体积功的计算:

- 1) 若  $p_{外} = 0$ , 体系将自由膨胀,  $W = 0$ 。
- 2) 若  $p_{外}$  为定值,  $W = -p_{外}(V_2 - V_1)$ ; 若  $p_1 = p_2 = p_{外}$  即恒压膨胀, 对于理想气体,  $W = -nR\Delta T$
- 3) 若  $p_{外} \approx p_{体}$ , 理想气体恒温可逆膨胀或压缩。

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ 或 } W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-4)$$

- 4) 等温等压条件下的化学反应或相变化

$$W = -\Delta nRT$$

式中  $\Delta n$  为反应前后气体的物质的量之差:  $\Delta n = n_2 - n_1$ 。忽略固体、液体的体积。

### 3. 热力学第一定律表达式

设体系从始态变到终态,过程中吸热为  $Q$ ,并对环境做功  $W$ ,体系热力学能从  $U_1$  变到  $U_2$ ,根据能量守恒定律

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$(1-5)$$

这就是热力学第一定律的表达式。它表明对于一个封闭体系,其状态变化前后热力学能的改变值,等于体系吸收的热加上其所做之功。

#### 4. 焓

##### (1) 恒容过程的功和热

封闭体系若不做其它功,则为恒容过程( $\Delta V=0$ )

$$W=0$$

$$\Delta U = Q_V = nC_V\Delta T$$

##### (2) 恒压过程的功和热——焓

封闭体系若不做其它功,则为恒压过程( $\Delta p=0$ )

$$-W = p_{\text{外}}\Delta V = pV_2 - pV_1$$

$$Q = Q_p$$

将此  $W$ 、 $Q$  代入  $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$

$$U_2 - U_1 = Q_p - (pV_2 - pV_1)$$

移项并整理,得

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

由于  $U$ 、 $p$ 、 $V$  都是状态函数,它们的组合  $U + pV$  也应由体系状态所决定的函数。热力学上定义  $U + pV$  为一个新的状态函数,称为焓,以  $H$  表示

$$H = U + pV \quad (1-6)$$

焓是状态函数,且其绝对值也无法确定。但其改变值可以求得。在恒压过程中

$$\Delta H = Q_p$$

##### (3) $Q_V$ 与 $Q_p$ 的关系

由焓的定义可知

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$Q_p = Q_V + \Delta(pV)$$

体系中的固体和液体,其  $\Delta(pV)$  可忽略不计,若将气体看作理想气体,则对于无化学变化、无相变化的体系



$$Q_p = Q_V + nR\Delta T \quad (1-7)$$

将(1-1)、(1-2)式代入上式并约简,可得

$$C_p = C_V + R \quad (1-8)$$

此式表示理想气体  $C_p$  与  $C_V$  的关系。

若体系有化学反应,设为恒温反应,则

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \quad (1-9)$$

若反应的  $\Delta n = 0$ ,或反应物、生成物全是液体或固体时,  $Q_p = Q_V$ 。

### (三) 热化学

利用热力学第一定律研究化学反应过程中的吸热、放热问题,称为热化学。

#### 1. 化学反应的热效应

某化学反应当生成物与反应物温度相同时,反应过程中吸收或放出的热,称为反应的热效应,简称反应热。恒压过程的反应热  $\Delta H$ ,称为恒压反应热;恒容过程的反应热  $\Delta H$ ,称为恒容反应热。若无特别说明,本章所说反应热,均指恒压反应热。

#### 2. 热化学方程式

表示出反应热效应的化学方程式,称为热化学方程式,例如:



$\Delta_r H_m^\ominus$  表示标准状态下,反应物以“摩尔”为单位按方程中计量系数完全反应时的恒压反应热。书写热化学方程式时要注意下列几点:

(1) 要注明反应的温度和压强。若反应是在 298K 和  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  条件下进行,可不予注明。

(2) 要注明反应物和生成物的聚集状态或晶型。常用 s、l、g 分别表示固、液、气态。

(3)  $\Delta_r H_m^\ominus$  与方程式计量系数有关,注意方程式与对应  $\Delta_r H_m^\ominus$  不要弄错。计量系数以“摩尔”为单位,可以是小数或分数。