



高中化学

浙江省化学会 编

# 竞赛解题方法

GAOZHONG  
HUAXUE  
JINGSAI  
JIETI  
FANGFA



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS  
浙江大學出版社

# 高中化学竞赛解题方法

浙江省化学会 编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS  
浙江大學出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

高中化学竞赛解题方法 / 浙江省化学会编. —杭州：  
浙江大学出版社, 2006. 12  
ISBN 7-308-04815-2

I . 高... II . 浙... III . 化学课—高中—解题  
IV . G634. 85

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 076523 号

**高中化学竞赛解题方法**

浙江省化学会 编

---

**责任编辑** 徐素君

**出版发行** 浙江大学出版社

(杭州天目山路 148 号 邮政编码 310028)

(E-mail:zupress@mail.hz.zj.cn)

(网址: <http://www.zupress.com>)

**排 版** 浙江大学出版社电脑排版中心

**印 刷** 浙江大学印刷厂

**开 本** 787mm×960mm 1/16

**印 张** 14.25

**字 数** 300 千

**版 印 次** 2006 年 12 月第 1 版 2006 年 12 月第 1 次印刷

**印 数** 0001—6000

**书 号** ISBN 7-308-04815-2/G · 1097

**定 价** 18.00 元

---

**版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换**

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88072522

主 编 龚钰秋 斯公敏  
编 委 张永久 陈进前 朱文博  
滕启文 何巧红 林 峰  
侯 玮 叶春芳

# 前　　言

本书是《高中化学竞赛培优教程(全真模拟和A、B级)》的姐妹篇。编写目的是进一步培养和训练学生的解题思路、技巧和方法,考虑到化学竞赛解题涉及到知识层面和解题方法两个方面,因此在编写本书时对上述两个方面分列专篇予以介绍。在方法篇中着重介绍类比、分析综合、演绎与推理、假设与验证、比较与分类以及整体法等六种解题方法,相信参加竞赛的学生和辅导教师定会从中受益。在知识篇中,其内容安排则是依据中国化学会2006年4月全国化学竞赛工作会议上通过的“全国化学竞赛(省级赛区)基本要求”,按物质的三态、物质结构基础、溶液体系中的四大平衡、化学反应速率与化学平衡、主族元素与副族元素化学、烃类化学、烃的衍生物和有机合成编写。之所以不按大纲条目逐一叙述,目的是为了增强学生对知识的综合性、灵活性和实践性方面的理解,培养解题能力。

两篇各章均设有三个小栏目:

[赛题精选]选择相关的典型性赛题,重点用解题思路和技巧方法来获取结果,告诉你如何寻找解题的方法,而不是直接给出答案。

[实例剖析]自选自编有典型性或竞赛中精彩之题进行解题技巧方面的示范,告诉你从题面怎样切入解题的思路,如怎样利用信息?怎样验证结果?怎样少走弯路?等等。

[模拟演练]精选较多题目由学生自测,看看自己的解题方法和思路是否合理妥当,知识水平上则体现难易性、新颖性和典型性,以开阔视野,增长综合运用知识的能力。书中每章均附有参考答案,大部分模拟演练题还特别给出较多提示。

本书可作为高中化学竞赛的专用书,也可作为化学教师教学研究的参考读物。参加本书编写的人员均在化学竞赛辅导方面具有相当丰富的经验,参加方法篇编写的老师有杭州二中的张永久和朱文博、学军中学的陈进前,知识篇的编写老师有浙江大学的滕启文、龚钰秋、何巧红、林峰、叶春芳和浙江教育学院的侯伟。全书由龚钰秋和斯公敏两位教授统稿,浙江大学出版社徐素君编辑为本书的出版做了大量细致的工作,在此表示衷心感谢。由于时间紧迫和业务水平的限制,编写者虽有良好的愿望,书中难免仍有疏漏之处,并且某些解题方法还有待进一步补充和完善,敬请读者批评指正。

编　　者

2006年10月

# 目 录

## 第一篇 方法篇

第一章	类比方法	(1)
	赛题精选	(3)
	实例剖析	(5)
	模拟演练	(8)
	参考答案	(21)
第二章	分析综合法	(29)
	赛题精选	(31)
	实例剖析	(32)
	模拟演练	(34)
	参考答案	(46)
第三章	演绎与推理法	(53)
	赛题精选	(53)
	实例剖析	(56)
	模拟演练	(60)
	参考答案	(66)
第四章	假设与验证法	(72)
	赛题精选	(72)
	实例剖析	(74)
	模拟演练	(75)
	参考答案	(85)
第五章	比较与分类法	(92)
	赛题精选	(92)
	实例剖析	(94)
	模拟演练	(97)

	参考答案	.....	(106)
第六章	整体法	.....	(109)
	赛题精选	.....	(109)
	实例剖析	.....	(112)
	模拟演练	.....	(114)
	参考答案	.....	(118)

## 第二篇 知识篇

第七章	物质的三态	.....	(126)
	赛题精选	.....	(126)
	实例剖析	.....	(129)
	模拟演练	.....	(132)
	参考答案	.....	(135)
第八章	物质结构基础	.....	(137)
	赛题精选	.....	(137)
	实例剖析	.....	(140)
	模拟演练	.....	(143)
	参考答案	.....	(145)
第九章	溶液体系中的四大平衡	.....	(147)
	赛题精选	.....	(148)
	实例剖析	.....	(155)
	模拟演练	.....	(157)
	参考答案	.....	(159)
第十章	化学反应速率与化学平衡	.....	(161)
	赛题精选	.....	(161)
	实例剖析	.....	(162)
	模拟演练	.....	(166)
	参考答案	.....	(169)
第十一章	主族元素与副族元素化学	.....	(170)
	赛题精选	.....	(170)
	实例剖析	.....	(175)
	模拟演练	.....	(182)
	参考答案	.....	(186)

第十二章	烃类化学	(190)
	赛题精选	(190)
	实例剖析	(191)
	模拟演练	(194)
	参考答案	(197)
第十三章	烃的衍生物和有机合成	(200)
	赛题精选	(200)
	实例剖析	(202)
	模拟演练	(210)
	参考答案	(212)



# 第一篇 方法篇

## // 第一章 类比方法 //

类比方法是自然科学和技术领域中进行创造性思维时普遍采用的方法,是形象思维、逻辑思维和直觉思维的综合体现。类比是根据两个对象或两类事物的一些属性相同或相似,猜测另一些属性也可能相同或相似的思维方法。类比思维的认识依据是客观事物或对象之间存在的普遍联系——相似性。因此,美国数学家 G·波利亚指出,“类比就是一种相似”。由于“相似”的含义非常广泛,所以类比方法的表现形式也就丰富多样。通常可以分为简单的类比与复杂的类比(或形式的类比与实质的类比);也可以分为精确的类比(包括关系同一的类比、系统同构或同态的类比)和可能的类比等。

简单的类比是一种形式性的类比,其具体过程是:通过对两个不同的对象进行比较,找出它们的相似点,然后以此为依据,把其中某一对象的有关知识或结论推移到另一对象中去,其基本推理模式是:

对象 A 具有 a、b、c、d 属性或关系,  
对象 B 具有 a'、b'、c' 属性或关系,且与 a、b、c 相似。

对象 B 可能有与 d 相似的 d' 属性或关系。

复杂的类比是一种实质性的类比,它的推理依据(H)并不是直接或明显的,需要通过较为深入的分析去猜测和发现,其推理模式为:

H 蕴含 A  
H 蕴含 B  
B 真                  A 类似于 B  
                          B 真  
————— 或 —————  
A 更可靠              A 更可靠

从哲学角度看,世界上一切事物之间都存在着某种程度的相似性,所以类比方法在广阔的背景下把两个不同事物联系起来,不仅可以用于同类事物之间,也可用于不同发展阶段的事物之间。从原则上说,世界上一切事物之间,都存在着应用类比方法的可能

性。作为一种创造性的思维方法,类比方法在化学中起着非常重要的作用,主要体现在以下几个方面:

第一,类比方法是提出化学假说、建立化学概念的重要手段。类比推理依据类象和本象的相似性,而将一个对象的有关知识或结论推移到另一个对象上去,这说明类比方法既借助了已有的旧知识,但又可以超越已有旧知识的框架,它可以使两个表面看来风马牛不相及的事物联系起来,进而产生新的信息,提出假说,可以使新的化学概念、化学理论在已有的旧知识领域中脱颖而出。化学史上汤姆生的原子结构理论就是类比了西瓜的内部结构,卢瑟福的行星原子结构模型是将原子和太阳系作了类比,卡诺的理想热机则是类比了水车。更具体地说,如电子云概念的形成也利用了类比的方法,在描述微观粒子运动状态时,由于微观粒子具有波粒二象性,因此,它的状态用波函数来描述,即在某一时刻,空间某一点附近单位体积内粒子出现的几率正比于该时刻、该地点的波函数模的平方(几率密度)。从波函数的统计解释可以看出,在原子中讨论的电子运动轨道是没有意义的,只能说离开原子核周围空间某一点附近发现电子的几率是多少,借助于我们丰富的想像力,利用类比方法,把几率密度的分布称为电子云。

第二,类比方法是探索未知物质的重要途径。人们常常依据已知化合物的分子结构与其性质之间的关系来类比未知物质的分子结构及性质。例如,1962年,加拿大化学家巴特列发现 $O_2$ 可与 $PtF_6$ 反应生成一种新化合物 $O_2^-[PtF_6]^-$ ,此时他考虑到 $Xe$ 的第一电离势( $1170\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )与 $O_2$ 的第一电离势( $1175\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )很接近,是否 $Xe$ 也可与 $PtF_6$ 反应呢?此外,他又估算了 $XePtF_6$ 的晶格能,发现只比 $O_2PtF_6$ 的晶格能小 $41.84\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,这说明 $XePtF_6$ 一旦制得,尚能稳定存在。于是他根据自己的推测进行了实验。当他把等体积的 $PtF_6$ 蒸气与 $Xe$ 的混合气体在室温下反应时,结果很容易地得到一种化学式为 $Xe^-[PtF_6]^-$ 的红色固体,这是稀有气体元素的第一个真化合物,它震惊了化学界,稀有气体化学从此有了崭新的一页。

第三,类比方法是解决具体化学问题的有力武器。因为类比方法常常具有启发思路、提供线索、借助于某种范例而举一反三、触类旁通的作用。例如,如何解释在液态 $BrF_3$ 中用 $KBrF_4$ 滴定 $Br_2PbF_{10}$ 过程中出现电导最低点的问题?我们只要将此反应过程与水溶液中的酸碱反应进行类比。即从水的自偶电离: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ,类比得出 $BrF_3$ 发生自偶电离: $BrF_3 + BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$ ,从已知物 $KBrF_4$ 与 $Br_2PbF_{10}$ [即 $(BrF_2)_2PbF_6$ ]、可证实这种推测,则 $KBrF_4$ 相当于 $KOH$ , $Br_2PbF_{10}$ 相当于水中的质子酸,自偶电离过程比较微弱,但其逆过程非常容易进行,如同酸碱中和一样,故不难写出下列反应:



当反应恰好进行完全时,溶液中的离子浓度最小,电导降至最低点。

因此,类比不仅是一种从特殊到特殊的推理方法,也是一种寻求解题思路、猜测问



●

## 第一章

### 类比方法

●

3

题答案或结论的发现方法。在化学教学中,特别是在竞赛辅导中,应突出其对发展学生创造性思维的重要作用。

当然,应该指出的是,类比的结论有或然性,主要原因有两个方面:一方面,因为对象之间不仅具有相似性,而且具有差异性。也就是说,A、B 对象尽管在一系列属性(a、b、c)上是相同或相似的,但由于它们毕竟是两个不同的对象,总还有某些属性是不同的。如果 d 属性恰好是 A 对象与 B 对象相区别的特殊性,那么,我们作出 B 对象也具有 d' 属性的结论显然是错误的。另一方面,对象中并存的诸属性,有些是固有属性,有些是偶有属性。如果作出类推的 d 属性是 A 对象的偶有属性,那么,B 对象很可能就不具有 d' 属性。

例如,高氯酸、高碘酸(盐)早在 19 世纪初就已被合成,然而高溴酸盐却迟迟未能制得。许多化学家按照熟知的热分解反应: $4\text{KClO}_3 \xrightarrow{\Delta} 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ ,进行溴酸盐热分解的实验,希望由此得到高溴酸盐,但均未成功。直到 1968 年,人们变换了思维方式,应用  $\text{XeF}_2$  与  $\text{NaBrO}_3$  溶液反应,首次制得了高溴酸盐。再探讨此前失败的原因,发现高溴酸盐的热分解温度明显低于相应溴酸盐的分解温度,前者是  $270^\circ\text{C}$ ,后者是  $390^\circ\text{C}$ ,即  $\text{KBrO}_3$  的热稳定性比  $\text{KBrO}_4$  要大。显然,此前的化学家所犯的错误是:认为同主族的元素及化合物的性质一定是相似的,可以依次类推。

### 赛题精选

**例 1** A 的单质和 B 的单质在加热下激烈反应,得到化合物 X,X 的蒸气密度是同温度下的空气密度的 5.9 倍。X 遇过量的水激烈反应,反应完全后的混合物加热蒸干,得一难溶物。后者在空气中经  $1000^\circ\text{C}$  以上高温灼烧,得到化合物 Y,Y 的一种晶体的晶胞可与金刚石晶胞类比。A 原子的位置相当于碳原子在金刚石晶胞中的位置,但 Y 晶胞中 A 原子并不直接相连,而是通过 E 原子相连。X 与过量氨反应完全后得到含 A 的化合物 Z,Z 在无氧条件下经高温灼烧得化合物 G,G 是一种新型固体材料。

(1)写出 X 的化学式 (2)写出 Y 的化学式 (3)写出 Z 的化学式 (4)写出 G 的化学式 (5)你预计 G 有什么用途?用一两句话说明理由。 [2000 年全国决赛]

### 解题思路

运用类比的思维方法就可顺利解答此类题:

a. Y 的一种晶体的晶胞可与金刚石晶胞类比,且 A 原子位置相当于碳原子在金刚石晶胞中的位置,可推得 Y 晶体有四面体结构单元,且 A 的氧化数为 4。

b. X 是 A 与 B 反应的产物,且 X 遇水能激烈反应,可类比  $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$  等物质与水的反应,则  $\text{X}(\text{A}_m\text{B}_n)+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}(\text{OH})_n+\text{H}_m\text{B}$ ,显然  $\text{A}(\text{OH})_n$  经高温灼烧得到的 Y

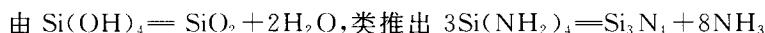
应为 A 的氧化物,比较 a 的结论,属于原子晶体氧化物的很可能为  $\text{SiO}_2$ ,应用 X 的蒸气相对密度,得  $M_x = 171.1$ 。可确定 B 为  $\text{Cl}_2$ ,进而确证之。

c. X 与氨的反应,又可由 X 与水的反应类比而得:

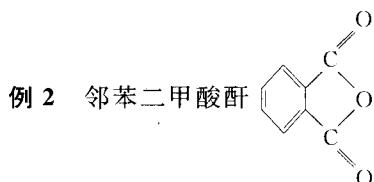


(所得的 HCl 再与  $\text{NH}_3$  反应得  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),故 Z 为  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 。

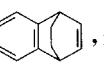
d. Z 在失氧条件下高温灼烧得产物 G,又可与  $\text{Si}(\text{OH})_4$  即  $(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  类比:



e. 新型固体材料  $\text{Si}_3\text{N}_4$  再与  $\text{SiO}_2$  类比,得其为原子晶体,故晶体的熔点高、硬度大,可作耐磨、耐高温材料。



在紫外光的作用下,能形成一种稳定性很小、反应

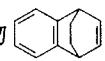
性很强的物质 A,人们至今没有把 A 独立地分离出来,只能在低温下(8K)观察其光谱,或用活性试剂截获。例如,用 1,3-环己二烯截获 A,可得 ,若用呋喃()来截获 A,可得产物 B,将 B 物质置于酸性条件下,可得比 B 更稳定的酸性物质 C。A 物质在惰性溶剂中,可自身聚合生成 D。

(1)请画出 A、B、C 的结构简式。

(2)请画出 D 的两个可能的结构简式。

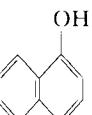
[2004 年浙江省竞赛题]

### 解题思路

从 1,3-环己二烯截获 A 所得的产物  分析,A 肯定是一种烃,且从结构上看应是稳定性较差的分子。由 1,3-环己二烯与另一种烃的反应,可以类推,很可能是狄尔斯-阿尔德反应,那么 A 必为苯炔 。因呋喃同样含有共轭双烯的结构,类比于 1,3-

环己二烯,应也能发生类似的反应,其产物为: .

该产物在酸性条件下会生成酸性物质 C,故 C 应为酚类(B 为醚类物质,在酸作用

下不会生成羧酸),相应的结构为 .

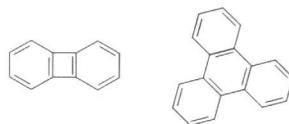


# 第一章

## 类比方法



至于 A 物质在惰性溶剂中,可自身聚合生成 D,可从其结构中碳碳叁键与乙炔分子的性质类比,如乙炔分子可发生二聚、三聚等。故 A 发生二聚、三聚的产物应为



(其余多分子自聚的产物,只要结构合理也可)。

### 实例剖析

**例 1** 某同学在做苯酚的性质实验时,将少量溴水滴入苯酚溶液中,结果没有发生沉淀现象,他思考了一下,又继续在反应混合液中滴入足量的氢氧化钠溶液,此时他发现

( )

- A. 溶液中仍无沉淀
- B. 溶液中产生白色沉淀
- C. 先产生沉淀后沉淀溶解
- D. 溶液呈橙色

### 解题思路

•

这道看似相当平常的题目,在检测中却令“无数英雄竞折腰”。在苯酚的性质实验中,加溴水后未发现沉淀的情况常常发生,而此处给出的是少量溴水,学生一般马上会想到是过量的苯酚溶液溶解了三溴苯酚沉淀,于是考虑用足量的氢氧化钠溶液来中和过量的苯酚,这样大多数学生便选了答案 B。那么实际情况怎样呢?溶液中仍无沉淀!也就是说,该题的正确答案应是 A。其实,用类比方法即可迅速解答此题。将三溴苯酚的结构与苯酚相类比,该分子中的酚羟基同样会使三溴苯酚呈酸性,故加足量的氢氧化钠溶液后生成的是三溴苯酚钠的水溶液,因此溶液中无沉淀生成。当然,要设计实验来验证三溴苯酚呈酸性的事实,其实也很简单:在浓溴水中加入几滴苯酚溶液,此时立即产生白色沉淀,然后再加入 NaOH 溶液,沉淀马上溶解。

**例 2** 2005 年 1 月美国科学家在 Science 上发表论文,宣布发现了 Al 的超原子结构,并预言其他金属原子也可能存在类似的结构,这是一项将对化学、物理以及材料领域产生重大影响的发现,引起了科学界的广泛关注。这种超原子是在 Al 的碘化物中发现的,以 13 个 Al 原子或 14 个 Al 原子形成  $\text{Al}_{13}$  或  $\text{Al}_{14}$  超原子结构,量子化学计算结果表明,  $\text{Al}_{13}$  形成 12 个 Al 在表面,1 个 Al 在中心的三角二十面体结构;  $\text{Al}_{14}$  可以看作是一个 Al 原子跟  $\text{Al}_{13}$  面上的一个三角形的 3 个 Al 形成 Al—Al 键而获得的。文章还指出,  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  超原子都是具有 40 个价电子时才最稳定。

(1)根据以上信息可预测  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  的稳定化合价态分别为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。  
 $\text{Al}_{14}$  应具有元素周期表中 \_\_\_\_\_ 族化学元素的性质,理由是:

(2) 对  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  的 Al—Al 键长的测定十分困难, 而理论计算表明,  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  中的 Al—Al 键长与金属铝的 Al—Al 键长相当, 已知金属铝的晶体结构采取面心立方最密堆积, 密度约为  $2.7 \text{ g/cm}^3$ , 请估算  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  中 Al—Al 的键长。

(3)  $\text{Al}_{13}$  三角二十面体中有多少个四面体空隙? 假设为正四面体空隙, 如果在其中掺杂其他原子, 请通过计算估计可掺杂原子的半径最大为多少?

### 解题思路

对于第(1)小题中, 可根据  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  的价电子数分别为 39、42, 而超原子都是具有 40 个价电子时最稳定, 得出它们的稳定价态应为  $-1$  与  $+2$ , 运用类比方法, 推定  $\text{Al}_{14}$  应具有元素周期表中碱土金属族(或第ⅡA 族)化学元素的性质, 理由是  $\text{Al}_{14}$  容易失去 2 个电子而呈现  $+2$  价。

(2) 估算  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  中 Al—Al 的键长时, 应用的也是一个类比方法, 既然  $\text{Al}_{13}$  和  $\text{Al}_{14}$  中的 Al—Al 键长与金属铝的 Al—Al 键长相当, 故只要求得采取面心立方最密堆积的铝晶体中的 Al—Al 的键长即可。首先根据晶体密度公式可得:

$$V = \frac{M Z}{N_A \rho} = \frac{27 \times 4}{6.02 \times 10^{23} \times 2.7} = a^3, \text{ 晶胞参数 } a = 405 \text{ pm}$$

因为金属铝形成面心立方晶胞, 所以原子半径与晶胞参数之间的关系为:

$$\sqrt{2}a = 4r \quad r = \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 405 \text{ pm} = 143 \text{ pm}$$

所以估计 Al—Al 键长约为:  $2r = 2 \times 143 \text{ pm} = 286 \text{ pm}$

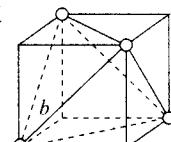
第(3)小题中确定  $\text{Al}_{13}$  三角二十面体中四面体空隙的数目比较简单, 因中心有一个铝原子, 故该二十面体必有 20 个四面体空隙。

要在  $\text{Al}_{13}$  中掺杂其他原子, 则正四面体空隙必须可以容纳该掺杂原子。可以设 Al 的半径为  $R$ , 正四面体空隙可以填充的内切球半径为  $r$ , 则正四面体边长  $b = 2R$ , 立方体边长  $\sqrt{2}R$ 。

立方体对角线为:  $[(\sqrt{2}R)^2 + (2R)^2]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{6}R$

$$\frac{1}{2} \times \sqrt{6}R = r + R$$

所以  $r = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right)R = 0.225R = 0.225 \times 143 \text{ pm} = 32.2 \text{ pm}$



**例 3** 化合物 M 是一个重要的染料中间体, 它的许多衍生物在医药化工上有重要用途。M 可通过下列方法合成: 将  $\text{Cl}_2$  通入  $\text{NaCN}$  溶液( $0^\circ\text{C}$ )可制得 A( $0^\circ\text{C}$  时呈液态), 将 A 分离出来后置于  $\text{HCl}$  气氛中 2h 即可制得 M, M 是一个高度对称的平面型结构

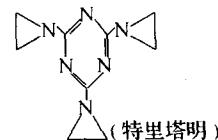
[其红外光谱在  $1720\text{cm}^{-1}$  处有一个强烈吸收峰]。

(1)写出  $\text{Cl}_2$  通入  $\text{NaCN}$  溶液( $0^\circ\text{C}$ )的反应方程式。

(2)画出 M 的结构式。

(3)试说明 M 可作染料中间体的原因。

简略表示有关反应方程式(染料以  $\text{R}-\text{NH}_2$  表示, 纤维以  $\text{X}-\text{OH}$  表示)。



(4)抗白血病及某些癌症的药物特里塔明以前是由 M 与过量的  反应制得的, 现用另一方法:

以无机物  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、尿素、环氧乙烷为原料, 合成特里塔明, 试写出合成路线。

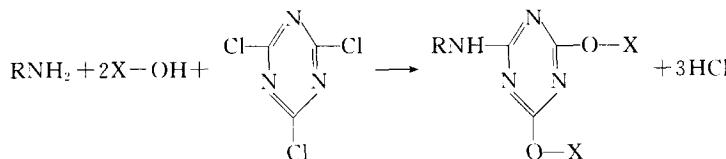
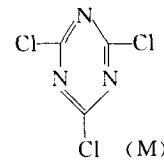
### 解题思路

此题突破首先应从 A 入手。因 A 是由  $\text{Cl}_2$  通入  $\text{NaCN}$  溶液( $0^\circ\text{C}$ )制得的, 故有可能是  $(\text{CN})_2$ , 但 A 在  $0^\circ\text{C}$  时呈液态, 可排除  $(\text{CN})_2$  的可能性, 进而推得 A 很可能就是  $\text{ClCN}$ 。由“A 分离出来后置于  $\text{HCl}$  气氛中  $2\text{h}$  可制得 M, M 是一个高度对称的平面型结构”, 及对照特里塔明的结构反推之, 可以断定 A 就是  $\text{ClCN}$ 。故反应方程式为

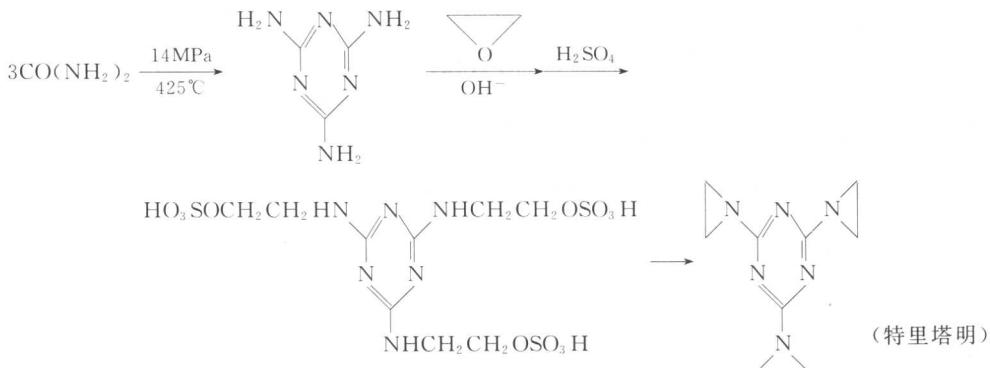


M 是 A 的三聚产物, 由其具有高度对称的平面型结构, 不难推得其结构如右图所示。

M 分子中的 Cl 很活泼(相当于酰氯), 易与纤维上的一 $\text{OH}$  及染料的一 $\text{NH}_2$  缩合, 简略表示如下:



由题意可知, 特里塔明以前是由 M 与过量的  反应制得的, 现以无机物  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、尿素、环氧乙烷为原料合成特里塔明, 我们首先考虑的是如何形成含有三个氮原子的六元环? 我们可从  $\text{ClCN}$  的三聚类比于尿素的三聚, 这里有一个转换, 可以设想尿素分子先脱水:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ , 此结构可视为  $\text{ClCN}$  广义上的等电子体, 性质类似, 发生三聚应无问题。其次应该考虑形成三个含氮的三元环, 由于尿素的三聚产物中含有三个氨基, 故与环氧乙烷加成后, 再用硫酸磺化, 最后脱硫酸分子成环, 即可得特里塔明。合成路线如下:



### 模拟演练

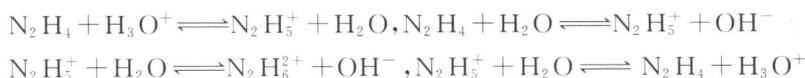
1. 有一种锂电池，用金属锂和石墨作电极材料，电解质溶液是由四氯铝锂( $\text{LiAlCl}_4$ )溶解在亚硫酰氯( $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\text{---}}} \text{Cl}$ )中形成的，电池总反应方程式为： $8\text{Li} + 3\text{SOCl}_2 = 6\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_3 + 2\text{S}$ ，下列叙述中正确的是 ( )

- A. 电解质溶液中混入水，对电池反应无影响
- B. 金属锂作电池的正极，石墨作电池的负极
- C. 电池工作过程中，亚硫酰氯( $\text{SOCl}_2$ )被还原为  $\text{Li}_2\text{SO}_3$
- D. 电池工作过程中，金属锂提供的电子与正极区析出硫的物质的量之比为  $4:1$

2. 液氨溶解金属钠后成为蓝色的导电能力很强的溶液，其颜色被认为是形成电子的复合物  $\text{e}^-(\text{NH}_3)_n$  引起的。若放置后，蓝色逐渐褪去，蒸发褪色后的溶液得到白色氨基钠( $\text{NaNH}_2$ )，反应的化学方程式为： $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ ，下列说法中不正确的是 ( )

- A. 溶液褪色的速率与逸出氢气的速率成正比
- B. 液氨中有如下平衡： $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
- C. 液氨是一种非电解质，在水中才能电离
- D. 碱金属的液氨溶液是一种强还原剂

3.  $\text{N}_2\text{H}_4$  称为肼或联氨， $\text{N}_2\text{H}_4$  和  $\text{NH}_3$  的关系犹如  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的关系。肼能发生下列反应：



今有下列结论：① 肼水解显酸性；② 肼在水中电离出  $\text{H}^+$  离子；③ 肼是二元弱碱；④ 肼是二元弱酸；⑤ 肼分子中孤对电子数比  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子中的孤对电子数少；⑥ 肼分子的热



## 第一章

## 类比方法

稳定性比氨强。其中正确的是 ( )

- A. ①②④      B. ②④⑤      C. ①③⑤⑥      D. 只有③⑤

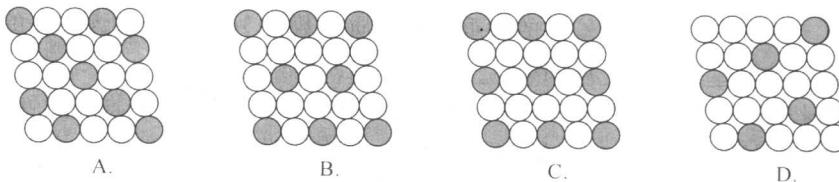
4. 若原子核外电子排布的基本规律为最外层电子数不超过 5 个, 次外层电子数不超过 10 个, 倒数第三层电子数不超过 15 个, 而各电子层电子的最大容量仍为  $2n^2$ , 则元素周期表中第三、四、五周期含有的元素分别有 ( )

- A. 5 种、10 种、15 种      B. 8 种、18 种、18 种  
C. 8 种、10 种、15 种      D. 9 种、10 种、15 种

5. 2004 年 12 月 17 日美国《科学》杂志评选出 2004 十大科学突破中, 有多项与水有关, 其中之一是关于对水的研究有新进展, 一些科学家在水分子如何聚合以及电子及质子如何在水中溶解等问题上, 都有了新发现。另据 2004 年 4 月 14 日中科院网报道, 中科院物理所王恩哥小组他们首次证明存在一种稳定的二维冰相。它是由四角形和八角形的氢键网格交替组成的, 研究人员把这种新的冰结构命名为镶嵌冰。有趣的是, 这种镶嵌冰可以在室温下稳定存在。有关这种镶嵌冰的推测肯定不正确的 ( )

- A. 镶嵌冰密度可能比 4°C 水大  
B. 镶嵌冰中四角形环比八角形环中水分间的氢键键能强  
C. 每个水分子形成两个氢键  
D. 镶嵌冰属于分子晶体

6. 下面二维平面晶体所表示的化学式为  $AX_3$  的是 ( )



7. 2004 年, 美国科学家通过“勇气”号太空车探测出水星大气中含有一种称为硫化羰(化学式为 COS)的物质, 已知硫化羰与二氧化碳的结构相似, 但能在氧气中完全燃烧, 下列有关硫化羰的说法正确的是 ( )

- A. 1 mol 硫化羰在氧气中完全燃烧时转移 6mol 电子  
B. 硫化羰可用作灭火剂  
C.  $CO_2$  和 COS 结构相似都是非极性分子  
D. 硫化羰的熔点比  $CO_2$  高