



GAOZHONG HUAXUE JINGSAI JIAOCHENG

高中化学竞赛教程

无机化学

◎ 龚钰秋 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社



数据加载失败，请稍后重试！

高中化学竞赛教程

无机化学

主编 龚钰秋



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高中化学竞赛教程. 无机化学 / 龚钰秋主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2016. 7

ISBN 978-7-308-15607-3

I. ①高… II. ①龚… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 026993 号

高中化学竞赛教程 无机化学

主编 龚钰秋

责任编辑 徐素君

责任校对 潘晶晶

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310028)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排版 杭州星云光电图文制作有限公司

印刷 杭州杭新印务有限公司

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 20

字数 500 千

版印次 2016 年 7 月第 1 版 2016 年 7 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-308-15607-3

定价 40.00 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中心联系方式: 0571-88925591; <http://zjdxcbbs.tmall.com>

前言

自2014年6月《高中化学竞赛解题策略 无机化学》出版之后,受到广大中学师生的好评,不少中学老师还建议我在此基础上,再撰写一本基础知识更为广泛深入的类似于“教程式”那样的无机化学竞赛用书,受他们的鼓励和启发,我欣然决定在保留“解题策略”部分内容的基础上,对本书着重做以下三方面的改进:

第一,在基础理论知识方面,增加了“酸、碱及其化学”和“配合物的制备方法、热力学性质和几何构型的理论预测”两讲,因为酸碱化学原理在水溶液化学、分析化学、有机化学、配位化学、催化和生命科学等领域都是不可缺少的基本内容,且酸碱化学在自然界和日常生活中几乎无处不在,把它单独列出一讲是必要的。出于同样的原因,配合物的制备方法、溶液中的热力学性质和几何构型的理论预测等亦非常重要,并且在近十余年中有了许多新的进展,包括新观点、新试剂、新反应、新方法屡屡出现,因此有必要专门列出一讲给予适当的介绍。

第二,在元素化学方面,增加了“ⅡB分族、ⅣA分族和ⅤA分族元素化学”一讲,把一些重要的主族和副族元素化学知识进行整理和归纳。在第五讲“氮磷硫化学概述”中增写了“氮磷硫化学的小结与主族元素的立体化学”一节,对它们的化学反应性和全部主族元素的立体化学按周期表分类进行总结和归纳。

第三,全书增写了测试题的数量(合计16套),并附有详细答案。测试题部分取材于笔者的科研成果或国内外文献资料和参考书籍,还选取了部分全国竞赛试题内容。有的老师和学生反映(包括在网上)希望再增加一些真题附录,考虑到这部分资料在网上都可以找到,没有必要占用太多篇幅把它们再一一罗列,故本教程仅增加了28届(2014年)全国初赛试题一份。在此,笔者要对这些书籍、文献的作者以及竞赛命题者们表示诚挚的感谢。同时还要感谢浙江大学出版社徐素君编辑认真细致的工作。书中部分插图由博士生冯刚和陈爱苹完成,谨向他们表示感谢。

现在书店里各种竞赛相关书籍很多,要写出一本特点鲜明、内容较为贴近竞赛实际的辅导书实属不易,虽然笔者对此做了一些尝试和努力,并寄予良好的愿望,但囿于水平及个人精力,书中难免仍有不妥和疏漏之处,敬请读者不吝批评指正。

龚钰秋

2015年2月于浙江大学启真名苑

目 录

上篇 专题知识

第 1 讲	关于无机化学奥赛题之思考	(1)
§ 1	奥赛题的方向	(1)
§ 2	综合思考题	(14)
第 2 讲	配合物化学基础	(16)
§ 1	几个基本概念	(16)
§ 2	配合物的结构与性质	(19)
§ 3	综合思考题	(38)
第 3 讲	配合物的制备方法、热力学性质和几何构型的理论预测	(40)
§ 1	配合物的制备方法	(40)
§ 2	配合物在溶液中的热力学性质	(55)
§ 3	配合物几何构型的理论选择	(64)
§ 4	综合思考题	(67)
第 4 讲	酸、碱及其化学	(69)
§ 1	经典的酸碱电离理论	(69)
§ 2	酸碱质子理论	(75)
§ 3	酸碱电子理论	(78)
§ 4	综合思考题	(81)
第 5 讲	氮磷硫的化学概述	(85)
§ 1	氮及其化合物	(85)
§ 2	磷及其化合物	(89)
§ 3	硫及其化合物	(94)
§ 4	氮磷硫化学小结与主族元素的立体化学	(98)
§ 5	综合思考题	(103)
第 6 讲	第一过渡系元素化学	(105)
§ 1	过渡元素的氧化态	(105)
§ 2	过渡元素的分类化学	(108)
§ 3	过渡元素的 d 电子构型	(113)
§ 4	综合思考题	(115)
第 7 讲	ⅡB 分族、ⅣA 分族和ⅤA 分族元素化学概论	(118)
§ 1	通 性	(118)
§ 2	重要的化合物及其性质	(119)

§ 3 综合思考题	(127)
第 8 讲 贵金属配合物与化学奥林匹克	(130)
§ 1 奥赛题回顾	(130)
§ 2 解题方式	(136)
§ 3 奥赛题模拟	(140)
§ 4 综合思考题	(142)
第 9 讲 非经典配合物化学简介	(145)
§ 1 金属羰基化合物	(145)
§ 2 其他气体小分子配体配合物	(154)
§ 3 综合思考题	(157)

中篇 模拟测试

无机化学测试题(一)	(159)
无机化学测试题(二)	(163)
无机化学测试题(三)	(167)
无机化学测试题(四)	(171)
无机化学测试题(五)	(174)
无机化学测试题(六)	(177)
无机化学测试题(七)	(180)
无机化学测试题(八)	(183)
无机化学测试题(九)	(186)
无机化学测试题(十)	(190)
无机化学测试题(十一)	(193)
无机化学测试题(十二)	(196)
无机化学测试题(十三)	(199)
无机化学测试题(十四)	(203)
无机化学测试题(十五)	(206)
无机化学测试题(十六)	(209)

下篇 真题附录

中国化学会 2005 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)备用试卷	(213)
中国化学会 2008 年全国高中学生化学竞赛(省级赛区)备用试卷	(217)
2000 年全国高中学生化学竞赛(决赛)理论试题	(222)
2010 年全国高中学生化学竞赛(决赛)理论试题	(225)
中国化学会第 28 届中国化学奥林匹克初赛试题	(233)
参考答案	(237)

第1讲 关于无机化学奥赛题之思考

奥林匹克竞赛题一般具有基础性、综合性、新颖性和针对性等特点,有些题面叙述文字较长,信息量也较多,如何从中总结提炼出一些规律性的东西给学生加以指导,是老师和同学们普遍关心的问题。十余年来,以笔者对竞赛试题的理解和体会,有如下几个方面愿和大家讨论与分享。

§1 奥赛题的方向

第一类 示范题

一、重大事件

以重大事件为背景的试题在奥赛题中经常出现,也最受竞赛命题人的青睐。重大事件往往因具有鲜明的时代特征而让人铭记于心,而且许多重大事件还具有重要的科学价值。

【例1】“明星分子”NO(1997年全国初赛第6题)。

【原题简介】 NO的生物活性已引起科学家高度重视。它与超氧离子(O_2^-)反应,该反应的产物本题用A为代号。在人体的生理pH值条件下,A的半衰期为1~2秒。A被认为是人类生病,如炎症、中风、心脏病和风湿病等引起大量细胞和组织毁坏的原因。A在巨噬细胞里受控生成却是巨噬细胞能够杀死癌细胞和入侵的微生物的重要原因。科学家用生物拟态法探究了A的基本性质,如它与硝酸根的异构化反应等。他们发现,当 ^{16}O 标记的A在 ^{18}O 标记的水中异构化后,得到的硝酸根有11% ^{18}O ,可见该反应历程复杂。请回答如下问题:

(1)写出A的化学式。写出NO跟超氧离子的反应。你认为A离子的可能结构是什么?试写出它的路易斯结构式(即用短横表示化学键和用小黑点表示未成键电子的结构式)。

(2)A离子和水中的 CO_2 迅速一对一地结合。试写出这种物质可能的路易斯结构式。

(3)在含 Cu^+ 离子的酶的活化中心作用下,亚硝酸根转化为一氧化氮。写出 Cu^+ 和 NO_2^- 在水溶液中的反应。

(4)在常温下把NO气体压缩到100个大气压,在一个体积固定的容器里加热到 50°C ,发现气体的压力迅速下降,压力降至略小于原压力的 $2/3$ 就不再改变。已知其中一种产物是 N_2O ,写出化学方程式。并解释为什么最后的气体总压力略小于原压力的 $2/3$ 。

【信息启示】 由于发现NO具有生理作用和生物活性,1992年NO被美国《科学》杂志誉为“本年度明星分子”。在20世纪70年代前,人们普遍认为NO只是大气中的一种污染物。随后经过20多年的研究,人们对于NO的认识发生了根本性变化。特别是1998年诺贝尔生理学/医学奖授予3位美国科学家R. F. Furchgott、L. J. Iganarro和F. Murad,以表彰他们

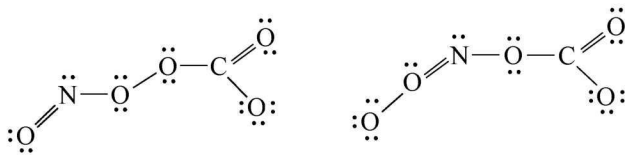
在“一氧化氮作为心血管系统的信号分子”上的重大发现,从而引起了生命科学领域对 NO 生物学效应及其作用机制的高度关注,至 2001 年,每年对 NO 的研究论文超过 7500 篇。

本题最重要的信息是题示表述中两次提到 A 是硝酸根的异构体,A 又是 NO 和超氧离子(O_2^-)反应的产物,所以:

(1) A 的化学式只能为 ONO_2^- , 然后写出其反应式和路易斯结构式。



(2) 题示 A 与 CO_2 可以 1 : 1 的比例结合,因此可以大胆设想其产物是两者分子的加合,即 $\text{ONO}_2\text{CO}_2^-$, 同时还可有另一异构体 $\text{O}_2\text{NOCO}_2^-$, 所以可以方便地写出一对异构体的结构式(解题思路亦从题示而来)。



(3) $\text{NO}_2^- + \text{Cu}^+ + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 。

(4) $3\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$ (歧化反应)。由于发生 $2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ 的聚合反应,因此最后压力仅略低于 2/3。

当年命题的时候,在人们心目中,NO 还只能算是个普通但又让人联想翩翩的化合物,“明星分子”的含义尚未为人们真正理解。然时至今日,以诺贝尔奖得主命名的治疗心血管病的“Iganarro-NO”产品已风靡全球了。

【例 2】 人造元素丰收年(2000 年全国初赛第 1 题)。

【原题简介】 1999 年是人造元素丰收年,一年间得到第 114、116 和 118 号三个新元素。按已知的原子结构规律,118 号元素应是第 _____ 周期第 _____ 族元素,它的单质在常温常压下最可能呈现的状态是 _____ (气、液、固,选一填入) 态。近日传闻俄罗斯科学家合成了第 166 号元素。若已知原子结构规律不变,该元素应是第 _____ 周期第 _____ 主族元素。

【信息启示】 1999 年 7 月,从美国传出一个震惊世界的消息:美国劳伦斯-利弗莫尔实验室成功合成了第 114 号元素,并设法使它存活了 30 秒。同时宣布合成了第 118 号元素,它的原子核中带有 118 个质子和 175 个中子,这个超重元素几乎顷刻间衰变成本身也存在不了多久的第 116 号元素。在短时间内合成出地球上绝无仅有的三个新原子,是化学界的一件惊天大事。要知道题中的第 118 号元素和第 166 号元素的周期和族数,我们只要按照原子结构规律就很容易获知它们在周期表中的位置,其中第 118 号元素:第 7 周期,零族,常态下为气体。第 166 号元素:第 8 周期,ⅥA 族元素。

【例 3】 国际物理年(2005 年全国初赛第 2 题)。

【原题简介】 为纪念 1905 年爱因斯坦连续发表 6 篇论文导致物理学大变革 100 周年,今年被定为国际物理年。本题涉及的“热电效应”机理也是爱因斯坦首先阐释的,即由他提出的被后人称为“爱因斯坦振荡器”的独立振荡原子与温度关系的模型。

图 1-1A 是热电效应之一的图解。图 1-1B 是化学家合成的能实现热电效应的一种晶体

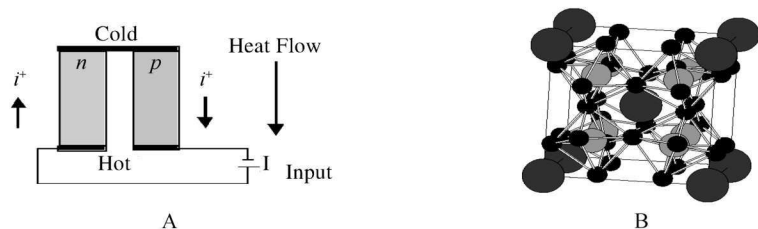


图 1-1 热电效应(A)及其有关的一种晶胞模型(B)

的晶胞模型。图中的大原子是稀土原子,如镧;小原子是周期系第五主族元素,如锑;中等大小的原子是周期系Ⅷ族元素,如铁。按结构图 B 写出这种热电晶体的化学式,并给出计算过程。提示:晶胞的 6 个面的原子数相同。设晶体中锑的氧化态为 -1 ,镧的氧化态为 $+3$,问:铁的平均氧化态多大?

【信息启示】 命题者巧妙地将“爱因斯坦振荡器”的振荡原子和温度的关系与能实现热电效应的一种合成晶体的晶胞模型相联系,是要引导学生以开放性思维来思考问题,从而将物理学和化学两者相关知识结合在一起,但化学主题依然不变。本题的重点是要写出该热电晶体的化学式和确定铁的平均氧化态,问题又回到大家熟知的晶体结构上来了。从图中可以清楚地看到:La 原子位于立方体的 8 个顶角及体心,单元晶胞中原子占有率为 $8 \times (1/8) + 1 = 2$ 个原子;Fe 原子为六配位八面体,有 8 个原子位于 8 个八面体中央,原子占有率为 8 个原子;Sb 原子占据八面体顶角,每个八面体有 6 个原子,共有 8 个八面体,则原子占有率为 $6 \times (1/2) \times 8 = 24$ 个原子。所以该热电晶体化学式为 $\text{La}_2\text{Fe}_8\text{Sb}_{24}$,即 $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$;氧化态为 $\text{La}(+3), \text{Sb}(-1), \text{Fe}(+2.25)$ 。

【例 4】 国际化学年(2011 年全国初赛第 1 题)。

【原题简介】 2011 年是国际化学年,是居里夫人获得诺贝尔化学奖 100 周年。居里夫人发现的两种化学元素的元素符号和中文名称分别是_____和_____。

【信息启示】 为纪念玛丽·居里在化学科学发展过程中作出的历史性贡献,2011 年被联合国教科文组织确定为国际化学年,以纪念这位杰出伟人。本题要求写出居里夫人发现的两种化学元素的元素符号和中文名称,题目虽然简单却紧扣重大事件主题,同时检测学生对重大事件的关注度和知识面。

【答案】 Ra, 镭 Po, 钋

二、名人名言

【例 5】 “勒夏特列原理”(2000 年全国初赛第 2 题)。

【原题简介】 今年是勒夏特列(Le Chatelier, 1850—1936)诞生 150 周年。请用勒夏特列原理解释如下生活中的常见现象:打开冰镇啤酒瓶把啤酒倒入玻璃杯,杯中立即泛起大量泡沫。

【信息启示】 勒夏特列是溶液中化学平衡移动理论的创立者。本题从打开冰镇啤酒的话题设问,虽然是一个日常的生活问题,但从观察到的现象来提出隐含着的化学问题甚为耐人寻味。本题唯一的关键主要是建立下列平衡: $\text{CO}_2(\text{气}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{溶液})$, 而温度和压力是影响平衡的主要因素。打开瓶盖啤酒冒泡是压力减小,平衡向左移动使然。而紧跟着的问题就是, CO_2 气体由液相进入气相是一个吸热过程,所以瓶子外壁温度降低甚至附有水珠,这些现象都服从勒夏特列原理。

【例 6】 炼丹学家的智慧(1999 年全国决赛第 2 题)。

【原题简介】 东晋葛洪所著《抱朴子》中记载有“以曾青涂铁,铁赤色如铜”。“曾青”即硫酸铜。这是人类有关金属置换反应的最早的明确记载。铁置换铜的反应节能、无污染,但因所得的镀层疏松、不坚固,通常只能用于铜的回收、不用作铁器镀铜。能否把铁置换铜的反应开发成镀铜工艺呢?从化学手册上查到某些数据如下:电极电势 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, $E^\ominus = -0.440\text{V}$; $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $E^\ominus = -0.771\text{V}$, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, $E^\ominus = 0.342\text{V}$; $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, $E^\ominus = 0.160\text{V}$ 。平衡常数 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuOH}) = 1.0 \times 10^{-14}$; $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.6 \times 10^{-19}$; $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8.0 \times 10^{-16}$; $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ 。回答下列问题:

(1)造成镀层疏松的原因之一可能是夹杂固体杂质。为证实这一设想,设计了如下实验:向硫酸铜溶液加入表面光洁的纯铁块。请写出 4 种可能被夹杂的固体杂质的生成反应方程式(不必写反应条件)。

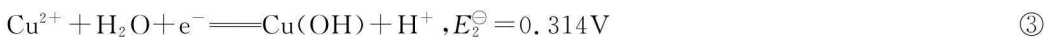
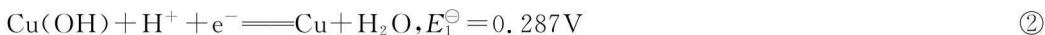
(2)假设镀层夹杂物为 CuOH (固),实验镀槽 $\text{pH}=4$, CuSO_4 的浓度为 $0.040\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,温度为 298K ,请通过电化学计算说明在该实验条件下 CuOH 能否生成。

(3)提出 3 种以上抑制副反应发生的(化学的)技术途径,不必考虑实施细节,说明理由。

【信息启示】 葛洪是我国东晋时期知名的炼丹学家(炼丹学即现在的冶金学),在他所著的《抱朴子》一书中提出“以曾青涂铁,铁赤色如铜”的知名论断即是下列反应的写照:



置换反应原理的本质是氧化还原化学反应,而电镀层的致密与否和电化学过程有关。两者虽然同属氧化还原反应,但反应机理却有所不同。置换反应通常发生在离子浓度较高或是强还原剂条件下,其反应速度很快,得到的产物常常是疏松的海绵铜。电镀则一般要求电镀液中游离金属离子浓度保持在较低水平,在电流作用下利用各电对反应电极电势的差别来控制各种可能发生的副反应,所以电镀液大多采用金属配合物的方法,使金属离子从配离子中慢慢释放出来,以达到电镀层光亮致密之目的。例如工业上用铁粉从硫酸铜溶液中置换回收铜,或以粗铜作阳极、硫酸铜为电解液电解获得精铜。但电镀铜的电镀液要用配合物 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ 的原因即在于此。当然铜产物中可能混杂的物质要考虑 $\text{Cu}(\text{OH})$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等。有关杂质 $\text{Cu}(\text{OH})$ 在提示条件下是否生成的问题可用下列反应的电极电势加以说明:



③-②即为①

所以 $\Delta E = 0.027\text{V}$,故在此条件下有 $\text{Cu}(\text{OH})$ 生成反应发生。

抑制副反应的途径则可用控制酸度、添加络合剂或抗氧化剂等。

三、科学前沿

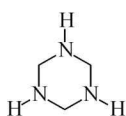
从 1987 年我国中学生参加国际化学奥林匹克竞赛(IChO)以来,化学学科的发展已经进入了崭新发展的新时期,期间有许多新的科学发现,隐含科学前沿问题的化学基础知识命题,是化学奥林匹克竞赛的活力所在。

【例 7】 星际云发现有机分子(1999 年全国初赛第 7 题)。

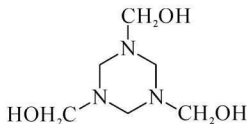
【原题简介】 在星际云中发现一种高度对称的有机分子(Z),在紫外线辐射或加热下可

转化为其他许多生命前物质,这些事实支持了生命来自星际的假说。有人认为,Z的形成过程如下:(1)星际分子 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 聚合生成 X;(2)X 与甲醛加成得到 Y(分子式 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$);(3)Y 与氨(摩尔比 1:1)脱水缩合得到 Z。试写出 X、Y 和 Z 的结构简式。

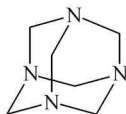
【信息启示】 本题涉及中学教学中的聚合、加成、缩合这样三个有机反应类型的概念。虽然在知识基础上没有超过中学有机化学范围,但要求灵活运用基本知识的能力却甚高。首先,要想到 X 可以由 $3\text{molCH}_2=\text{NH}$ 聚合而得的结论是本题最为关键之处,实际上同学们都知道 $3\text{molHC}\equiv\text{CH}$ 能聚合成苯,所以这个问题应该可以联想得到。至于将 X 还原便可获得 Y,Y 与 NH_3 等 mol 缩合便可形成产物 Z,都是基础知识。



(X)



(Y)



(Z)

【例 8】 新型储氢材料(2011 年全国初赛第 3 题)。

【原题简介】 近年来,某些轻元素的含氢化合物及其复合体系作为氢源受到广泛关注。化合物 A(XYH_2)和 B(XH)都是具有潜在应用价值的释氢材料。A 受热分解生成固体化合物 C 并放出刺激性气体 D,D 可使润湿的 pH 试纸变蓝。A 和 B 混合可优化放氢性能。研究发现,该混合体系的放氢反应分三步进行:



将 A 和 B 按 1:2 的摩尔比混合,在催化剂作用下,所含的氢全部以氢气的形式放出,失重达 10.4%。A、C、E 均能水解生成 F 和 D。G 是由 X 和 Y 组成的二元化合物,其阴离子是二氧化碳的等电子体,G 分解生成 E 和一种无色无味的气体 I。写出 A、B、C、D、E、F、G 和 I 的化学式。

【信息启示】 本题虽然列出了几个关联反应式,但只要仔细观察就不难发现“轻元素”的氢化物并不多,大概仅有 Li、Be、B、Al 等少数几个元素;其次,化合物 XYH_2 热分解后能放出刺激性气体,并能使润湿的 pH 试纸变蓝,应该推测为 NH_3 ,于是 Y 只能是 N 原子;再次,根据化合物 A:B=1:2 时释放全部氢气的失重百分率推算出 X 只能为 Li 元素。于是便可确定 A 的化学式为 LiNH_2 。其他问题就可按上面给出的三个反应式迎刃而解了。

A: LiNH_2 ; B: LiH ; C: Li_2NH ; D: NH_3 ; E: Li_3N ; F: LiOH ; G: LiN_3 ; I: N_2 。

【例 9】 潜在储氢材料(2009 年全国初赛第 6 题)。

【原题简介】 化合物 A 是第二周期两种氢化物形成的路易斯酸碱对,是乙烷的等电子体,相对分子质量为 30.87,常温下为白色晶体,稳定而无毒。刚刚融化的 A 缓慢释放氢气,转变为化合物 B(乙烯的等电子体)。B 不稳定,易聚合成聚合物 C(聚乙烯的等电子体)。C 在 155°C 释放氢气转变为聚乙炔的等电子体,其中聚合度为 3 的化合物 D 是苯的等电子体。高于 500°C 时 D 释放氢气,转变为化合物 E,E 有多种晶型。

(1)写出 A、B、C、D 和 E 的化学式。

(2)化合物 A 转变为 E 各步释放的氢所占的质量分数以及总共释放的氢气所占的质量分数为多大?

(3)为使 A 再生,有人设计化合物 D 在水蒸气存在下与甲烷反应,写出化学方程式。

【信息启示】 本题所要求的知识相对比较基础,揭开氯化物的有关问题并不复杂,只要把握 3 个要点:

①第二周期氯化物的路易斯酸碱对,最为典型的当属由路易斯酸 BH_3 和路易斯碱 NH_3 组成的酸碱对(A),它们的加合物正是乙烷的等电子体,符合相对分子质量为 30.87 的叙述。

②等电子体原理运用。若 $\text{A}(\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_3)$ 放出 1mol H_2 变成 B, B 是乙烯的等电子体,则 B 必为 $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$, 它的聚合物 C 恰好和聚乙烯是等电子体 $[\text{H}_2\text{B}-\text{NH}_2]_n$, C 放出 1mol H_2 成为聚乙炔等电子体 $[\text{HB}-\text{NH}]_n$, 当 $n=3$ 时即为苯的等电子体 D, 其化学式为 $(\text{HBNH})_3$ 。

③硼氮苯在高温下分解得到 $\text{BN}(\text{E})$ 。题中各步骤释放氢气所占的质量分数以及总共释放的氢气所占的质量分数计算如下: $\text{A} \rightarrow \text{B}$, $(2.016/30.87) \times 100\% = 6.531\%$; $\text{B} \rightarrow \text{D}$, $(2.016/28.85) \times 100\% = 6.988\%$; $\text{D} \rightarrow \text{E}$, $(6.048/80.508) \times 100\% = 7.512\%$; $\text{A} \rightarrow \text{E}$, $(6.048/30.87) \times 100\% = 19.59\%$ 。

再生 A 的化学方程式为: $3\text{CH}_4 + 2(\text{HBNH})_3 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_3\text{BHNH}_3$ 。

第二类 模拟题

一、基础知识

【例 10】 配合物中的异构现象。

【原题简介】 配合物 $\text{CuPt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ 通过离子中配体间交换可得 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ 的配位异构体, 由于 d^9 的 Cu^{2+} 的发色团不同, 前者呈紫色, 后者却呈绿色。聚合异构现象作为配位异构中的一种特例, 其异构体的相对分子质量比化学实验式的分子质量有成倍数的增加。请写出实验式 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ 的相对分子质量增至 5 倍时的聚合异构体数目及结构简式。

【信息启示】 聚合异构是配位异构的特例, 无论表现形式是配体交换还是金属离子互换, 总的要求是必须做到两点: ①正负电荷达到平衡; ②各物质内组成质点要符合实验式的最简比值。有了此总原则便可顺利解决上述问题。例如下列结构式 ($M=2\sim 5$) 都是 $M=1$ 的聚合异构体(见表 1-1)。

表 1-1 配合物的聚合异构体

结构式	M
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$	5

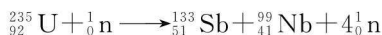
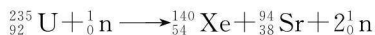
【例 11】 原子裂变反应。

【原题简介】 2008 年是 Hahn 发现原子重核裂变反应 70 周年。用高能中子轰击 ^{235}U 时裂变产物中没有新元素产生, 仅为两种质量相差不多的核素, 如: $^{144}_{56}\text{Ba}$ 和 $^{89}_{36}\text{Kr}$, $^{140}_{54}\text{Xe}$, $^{94}_{38}\text{Sr}$, $^{133}_{51}\text{Sb}$ 和 $^{99}_{41}\text{Nb}$ 。Hahn 的开创性工作为人类和平利用核能开辟了道路, 1944 年他荣获诺贝尔化学奖。

(1) 写出用高能中子轰击 ${}^{235}_{92}\text{U}$ 的三个核反应方程式。

(2) 简述以核裂变反应实现和平利用核电能的工作原理。

【信息启示】 用高能中子轰击重核发生核裂变是核能利用的基础,书写此类反应时必须注意反应前后质子和中子的总数相等。三个反应如下:



在 ${}^{235}\text{U}$ 裂变过程中每消耗一个中子,就会再产生几个中子,它们又能使其他 ${}^{235}\text{U}$ 发生裂变,同时再产生几个中子,如此往复,形成链式反应。用人工控制的方法,使连续核裂变的巨大能量加热水蒸气,推动发电机发电,这就是核电站的工作原理。如果核裂变的巨大能量不断积蓄,并在瞬间爆炸,便是制造原子弹的原理。

【例12】 镭和钡的分离。

【原题简介】 1989年,玛丽·居里和皮埃尔·居里从铀矿中首次分离出一种具有放射性的新元素——镭(Ra),两年后的1911年,居里夫人荣获诺贝尔化学奖,2011年是她获奖100周年。为纪念居里夫人的历史性成就,2011年被定为国际化学年。

(1) 镭常伴生于铀矿中,含量仅为铀的 $3.7 \times 10^{-5}\%$ (原子百分数)。铀常以 U_3O_8 形式存在,其中含有钡和镭等氧化物。写出硫酸溶解铀矿时上述诸元素发生的化学反应方程式。

(2) 钡和镭的性质极其相似,分离工作十分困难。通常采用硫酸盐与浓苏打溶液浸煮、浓盐酸溶解的方法进行预处理,写出有关化学反应方程式。

(3) 钡和镭分离的最佳方法是离子交换法,将预处理后溶液注入一支装有磺基苯乙烯(以RH表示)直径1cm、高15cm的玻璃柱中。请问:

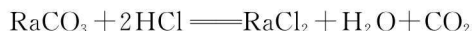
① 在交换柱中发生什么反应? 钡和镭在交换柱中的分布情况怎样?

② 用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{pH}=7.8$ 的柠檬酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{Cit}$ 溶液淋洗交换柱对钡和镭分离起什么作用? 请简述理由。

【信息启示】 铀和钋是居里夫人首先发现的两个新元素,2011年是她获诺贝尔化学奖100周年纪念,我们在回忆她对化学科学的发展作出卓越贡献的同时,也不禁回忆起她和她丈夫及助手们当年进行钡和镭分离工作的艰难岁月。镭和钡的化学性质十分相似而共生在铀矿中,它们与浓硫酸反应的方程式如下:



由于硫酸溶解后获得的硫酸盐中镭和钡共存,所以要用苏打液将沉淀转化为碳酸盐,然后用盐酸溶解使镭和钡一起进入溶液中,反应如下:

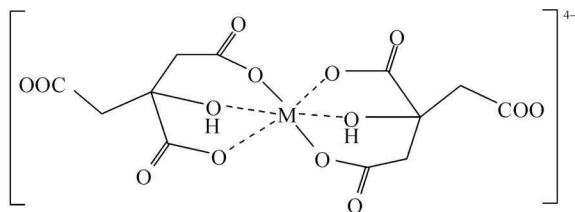


进一步分离镭和钡的方法有多种,目前最有效的方法首推阳离子交换法,在交换柱中发生阳离子交换反应:



由于钡的离子水化能大于镭,而在交换柱上的反应又必须是去水化后的阳离子,所以在柱上首先进行交换反应的是水化能较小的镭离子,于是在柱上形成镭上钡下的格局。当淋洗剂注入后,淋洗剂优先和在交换柱较下部分、半径较小的钡离子结合而流出柱子,而镭离子配合物流出柱子的速度较慢,如此反复多次操作可以使镭和钡达到相当满意的分离结果。

镭(II)与 Cit^{3-} 形成的配离子结构如下:



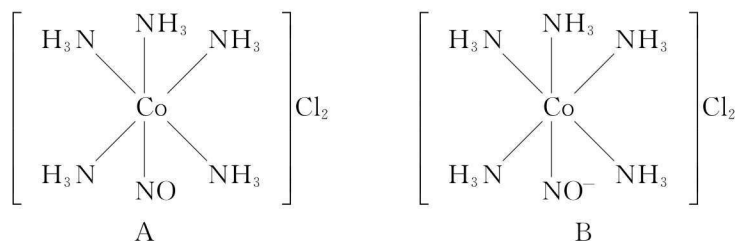
【例 13】 等电子体。

【原题简介】 氯化亚钴的氨溶液中通入一氧化氮气体后得到黑色物质 A,呈顺磁性,含 N 34.29%,H 6.12%,在空气中 A 逐渐转变为淡红色物质 B,呈反磁性。B 和 A 有相同分子质量,为等电子体。相对原子质量:Co,59;Cl,35.5。

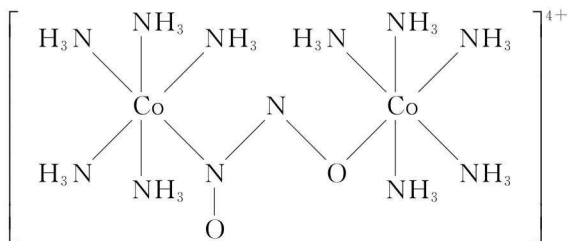
(1)写出 A 和 B 的配位结构式。

(2)指出 A 和 B 的杂化轨道类型,并指出何者稳定性高。

【信息启示】 本题实际上是 $\text{Co(II)}-\text{NO}$ 和 $\text{Co(III)}-\text{NO}^-$ 中配体之间的交换形成的配合物为等电子体,计算结果 A 和 B 均符合八面体构型,且 A 中钴(II)为 sp^3d^2 杂化,B 中钴(III)则为 d^2sp^3 杂化,故 A 呈顺磁性,B 呈反磁性。其化学结构如下:



需要特别注意的是,因黑色配合物 A 中有一个 $\text{Co}-\text{N}-\text{O}$ 的直线形基团,其结构较易确定。而对于红色配合物 B 的结构,一直以来都有着争论,通过精细 X 射线晶体学对配合物 B 进行研究,发现了一种甚为有趣的现象,特别是那些以硝酸盐和溴化物混合阴离子形式存在的红色异构体,结构分析证明它是一个特殊的双核结构,其中带有一个桥连的顺式-连二次硝酸根基团,因为空间的原因,只有顺式结构才允许通过 $[\text{ONNO}]^{2-}$ 基团桥连两个 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$ 形成双核配合物,并且它们仍然保持等电子体的性质。



【例 14】 氧化还原反应。

【原题简介】 往 CuSO_4 水溶液中加入强还原剂次磷酸 H_3PO_2 , 并加热到 $40\sim 50^\circ\text{C}$, 析出一种红棕色的难溶物 A。过滤后的滤液经分析检测为磷酸和硫酸的混合物。结构分析表明 A 是一种六方晶体, 结构类同于组成稳定的纤维锌矿 (ZnS)。其主要化学性质如下: ①温度超过 60°C 即分解成金属铜和一种气体; ②在氯气中易着火; ③与盐酸反应有一种气体逸出。

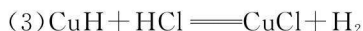
请回答如下问题:

(1) 写出 A 的化学式(要说明理由)及其生成反应方程式。

(2) 写出 A 与氯气反应的化学方程式。

(3) 写出 A 与盐酸反应的化学方程式。

【信息启示】 这是一个“由表及里”的典型问题, 其核心是要得到 A 的化学组成是什么。只要仔细分析题中给出的信息, 就可直指问题核心而解。下列 3 个信息非常关键: ①这是一个氧化还原反应, 氧化剂是二价铜离子, 还原剂是 H_3PO_2 , 反应产物是 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和 A。其反应方程式可表示为: $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{A}$ 。②A 中含有硫酸铜的还原产物低价铜离子而不是单质铜, 因为题中明确告知它属于 ZnS 型结构, 所以 A 的化学式应为 CuX 。③X 只能属于 -1 价阴离子。从整个体系来看, 能充当此角色的不可能是 O、S、P 等元素。因为从化合价角度, 它们与 Cu(I) 不可能形成 $1:1$ 型的二元化合物, 那么 X 留下的唯一可能便是 H 元素了, 即 $\text{A} = \text{CuH}$, 然后再根据题意求解就水到渠成。

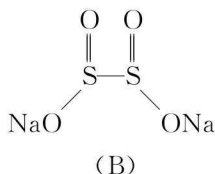
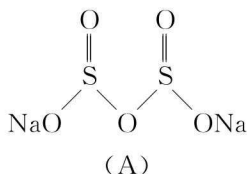
**二、报纸杂志****【例 15】 “毒”黄花菜。**

【原题简介】 2004 年 7 月 15 日《南方周末》报载: 沈阳市卫生监督所查处了一批 SO_2 超标近 200 倍的“毒”黄花菜约 24.5 吨。这种毒菜含硫量来自一种食品添加剂“焦亚硫酸钠”。少量的添加剂可使黄花菜由老黄色变为鲜黄色, 有防腐和漂白作用。回答下列问题:

(1) 焦亚硫酸钠亦称为一缩二亚硫酸钠, 写出其化学式和结构式。

(2) 比较焦亚硫酸钠(A)和连二亚硫酸钠(B)的结构, 何者有更强的还原性?

【信息启示】 报纸杂志或广播电视中出现的一些科普知识类的新闻报道, 其中有的往往引起竞赛命题人的兴趣。黄花菜在我国南方地区是一种重要的农副产品, 为了保存保鲜, 常用焦亚硫酸钠作为食品添加剂, 但超标就会殃及食品安全。因为题中已经指明它是一缩二亚硫酸钠, 故很容易写出其化学式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和结构式(A)以及连二亚硫酸钠(B)。



根据化学式计算其中 SO_2 的含量,后者高于前者,并且后者结构中含有一个 S—S 键,故其还原性更高。

【例 16】 资源再生利用——湿法提取黄金工艺。

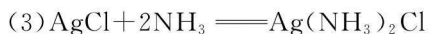
【原题简介】 2005 年《黄金》杂志刊登某冶炼厂环保工序产生的废水渣中含金 $40 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$,从自然界矿物而言,它已经属于金精矿了,弃之可惜。有人用湿法冶金技术从中提取黄金,方法如下:将废渣经硫酸化焙烧预处理后的焙砂用水氯化法浸取金,水氯化法的原料主要是漂白粉、硫酸和盐酸,还原剂为亚硫酸钠。

(1) 写出水氯化提金的化学反应方程式。

(2) 写出浸金液与亚硫酸钠反应的化学方程式。

(3) 焙砂浸出金后伴生的银用氨水浸取,并用水合肼回收银,写出上述两个步骤的化学反应方程式。

【信息启示】 金和银的提取回收,最基本而简便的方法就是利用氧化还原反应,用水氯化法使金进入溶液的形式主要为氯金酸及其钠盐,而银进入溶液几乎都是形成银氨配离子。工业上溶解金常使用的氧化剂有氯酸钠和氯气(本题为漂白粉),水合肼和亚硫酸钠都是很强的还原剂。



第三类 思考题

一、反应与组分

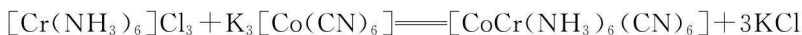
【例 17】 颜色与结构间关系。

【原题简介】 有两份溶液:A 的组分为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$,B 的组分为 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$,两组溶液各自发生反应均能产生黄色沉淀。元素分析发现两者有相同的化学组成。当用 AgNO_3 处理两溶液时都产生白色沉淀。向过滤后的滤液中倾入大量丙酮,分别析出一种黄色和暗绿色结晶。

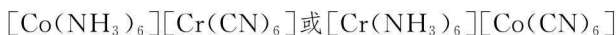
(1) 写出 A、B 两溶液中产生黄色沉淀物的实验式和配位结构式。

(2) 写出 A、B 两滤液中析出晶体的化学式。

【信息启示】 A、B 两溶液各自发生反应获得组成相同的物质,必定有下列反应发生:



这是一个典型的配位异构化反应,其配位结构式为:



用 AgNO_3 溶液处理沉淀后的母液会发生下列反应:



(黄色)