

JP Olympic

金牌之路

初赛辅导

● 主编 李安 苏建祥

高中化学

陕西师范大学出版社

金牌之路

初赛辅导

高中化学

主 编：李 安 苏建祥
编 写：李 安 苏建祥
周泽宇 肖鹏飞
何 翔

陕西师范大学出版社

图书代号:JF3N0192

图书在版编目(CIP)数据

高中化学初赛辅导/李安主编. -- 西安:陕西师范大学出版社,2003.6(金牌之路丛书)

ISBN 7-5613-2599-1

I. 高... II. 李... III. 化学课-高中-教学参考资料 IV. G634.83
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 036095 号

责任编辑	张八合
责任校对	陈常宝
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)
网 址	http://www.snuph.com
经 销	新华书店
印 制	陕西丰华印务有限公司
开 本	850×1168 1/32
印 张	12.625
插 页	2
字 数	298 千
版 次	2003 年 7 月第 1 版
印 次	2003 年 7 月第 1 次
定 价	13.90 元

开户行:光大银行西安南郊支行 账号:0303070-00330004695

读者购书、书店添货或发现印装问题,请与本社营销中心联系、调换。

电 话:(029)5307864 5233753 5251046(传真)

E-mail: if-centre@snuph.com

前言

金牌教练 倾心铸造

《金牌之路》丛书由培养国际金牌获得者的全国一流专家联袂编写,涉及到10个省市20个中学的26位作者。他们培养的学生获得国际及国内奖牌数均在全国名列前茅。

著名金牌教练、特级教师张大同自1991年以来培养的学生获国际物理竞赛金牌8枚、银牌1枚,这在全国是独一无二的;

武钢三中特级教师刘诗雄培养的学生获国际数学竞赛金牌7枚;

湖南师大附中特级教师李安等人培养的学生获国际化学竞赛金牌5枚、银牌2枚;

特级教师高建军培养的学生获国际生物竞赛金牌2枚、银牌3枚;

特级教师江文哉培养的学生获国际计算机竞赛金牌5枚、银牌1枚、铜牌1枚。

他们在长期的教学和竞赛辅导中,积累了丰富的参赛经验,丛书汇集了他们培养金牌得主的良方妙计。

竞赛辅导 引路夺冠

新版的特点:融入了最新的教改理念,沉淀了专家的高超智慧,展示了奥赛的国际水平,记载了中国的竞赛历程。

新版的体例:以我国现行的竞赛大纲为依据,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,每讲分四个部分进行辅导。

第一部分:竞赛导入。全面介绍竞赛中涉及的问题。精析重点,分解难点。

第二部分:解法点拨。提出问题,介绍解决问题的策略。运用方法,点拨解题思路,以达到激活思维、灵活运用知识的目的。

第三部分:点面突破。通过例题,展示知识的综合利用和解题方法的灵活运用,达到点面突破。

第四部分:实战冲刺。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、提高能力的机会。

书后附有参考答案,对较难的题目,给出了解答提示。

竞赛辅导将伴随您走向金牌之路,上名牌学校,圆金牌梦。



目 录

第一讲 化学基本概念

竞赛导入.....	(1)
解法点拨.....	(26)
点面突破.....	(32)
实战冲刺.....	(55)

第二讲 物质结构初步

竞赛导入.....	(60)
解法点拨.....	(90)
点面突破.....	(96)
实战冲刺.....	(111)

第三讲 化学平衡

竞赛导入	(115)
解法点拨	(124)
点面突破	(130)
实战冲刺	(151)

第四讲 电化学基础

竞赛导入	(155)
------------	---------

解法点拨	(170)
点面突破	(182)
实战冲刺	(204)

第五讲 元素化学

竞赛导入	(210)
解法点拨	(265)
点面突破	(292)
实战冲刺	(321)

第六讲 有机化学

竞赛导入	(326)
解法点拨	(344)
点面突破	(347)
实战冲刺	(370)

参考答案	(376)
------------	-------

附:全国高中学生化学初赛基本要求	(396)
------------------------	-------

第一讲 化学基本概念

竞赛导入

(一) 有效数字及计算规则

1. 有效数字的概念

有效数字又称为有意义的数。表示测量结果的数字,除末位是可疑数字(通常有 ± 1 个单位或下一位有 ± 5 个单位的误差),前面都是准确数字。准确数字和可疑数字都属有效数字,两者字数的总和称为有效数字的位数。有效数字可体现出测量的精度,例如 21.3 g 与 21.3000 g 分别有 3 位和 6 位有效数字,前者所用的工具是感量为 0.1 g 的托盘天平,后者用的是感量为万分之一的分析天平。处理数据时必须遵循有效数字的运算法则。

2. 有效数字位数的确定

在实验中,有效数字是指仪器实际能测量到的数字。

(1) 有效数字的位数是根据测量仪器和观察的准确度确定的,其最后一位数是不准确的,又称“可疑数字”。数字中的 0 是否是有效数字应具体分析,0 在数字前不是有效数字,0 在数字中间和末尾是有效数字。如 6.005 中间的两个 0 和 0.0100 中 1 后面的两个 0 都是有效数字,所以前者有 4 位有效数字,后者有 3 位有效数字。其他如 1300 g 和 21000 m 中的 0,就很难说它们是否为有效数字,这时最好用指数写法来表示,此时把 10 的方次前面的数字称为有效数字,如 1.30×10^3 g 和 2.1×10^4 m,其有效数字分别为 3 位和 2 位。

在使用具体的仪器时,有效数字确定如下:①当量筒的最小刻度为 1 mL 时,能估读出 0.1 mL,所以能读出 25.8 mL 或 6.2



mL,其有效数字分别为3位和2位,当然数字的最后一位为可疑数字。②感量为0.1 g的托盘天平,能估读到0.01 g,则可读得3.70 g或12.35 g,这时的有效数字分别为3位和4位。③滴定管能估读出0.01 mL,所以可以读出22.27 mL、6.25 mL,有效数字分别为4位和3位。50 mL滴定管的最小刻度一格为0.1 mL。眼睛可以估计到一格的十分之一,即0.01 mL,故读数22.27 mL中前三位是准确数字,末位7是可疑数字,有 ± 0.01 的误差,有效数字共4位。但若写成0.02227 L时,前面的两个0仅作定位用,并非有效数字,故有效数字仍是4位。万分之一的分析天平称准到 ± 0.0001 g,称重的记录应该到小数点后第4位,因此在重量分析和滴定分析中,计算结果只需保留四位有效数字就可以了。

(2) 有效数字是由测量对象和测量仪器所决定的,单位转换时,有效数字的位数不能改变,否则将会改变其精确程度。如18.6 L用mL表示时,不能写成18600 mL,应写成 1.86×10^4 mL。

(3) 超过仪器准确度的数字是不正确的。如用最小刻度为1 mL的量筒量取液体时,体积为20.8 mL,表示准确到0.1 mL,该液体体积为 20.8 ± 0.1 mL,有效数字为3位,但不能记作20.80 mL,因为所用量筒能准确量取1 mL,小数点后第二位数字没有意义。

(4) pH、pK、 $\lg c$ 等对数值的有效数字的位数仅取决于小数部分(尾数)数字的位数,整数部分为10的方次,不是有效数字。如 $\text{pH} = 11.20$,有效数字仅2位,所以 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg K_{\text{稳}} = 10.69$,即 $K_{\text{稳}} = 4.9 \times 10^{10}$ 。

3. 有效数字的修约规则

在进行涉及有效数字的运算前,先要对参与运算的数据根据问题对有效数字的要求,对题给数据进行修约。

数字的修约通常用四舍五入法,即 ≥ 5 时进位, ≤ 4 时舍去。目前通常采用四舍六入五留双的修约法,即 ≥ 6 时进位, ≤ 4 时舍去,等于5时,则看保留下来的末位数是奇数还是偶数,是奇数时

就将 5 进位,是偶数时,则将 5 舍去,总之,保留下来的末尾数为偶数。根据此原则,如将 4.175 和 4.165 处理成三位数,则分别为 4.18 和 4.16。在进行数字修约时应注意:

(1) 数字修约应一次到位,如将 2.5491 修约为两位有效数字应为 2.5,不能选修约为 2.55,再修约为 2.6。

(2) 无论用四舍五入或四舍六入五留双的修约法,在每次测定中应始终保持一致。

4. 有效数字的计算规则

(1) 加减法

几个数相加或相减时,所得结果的小数点后面的位数与各加数中小数点后位数最小者的相同。在计算时为简便起见,可先修约再计算。如:

$$\begin{aligned} & 18.2145 + 2.563 + 4.55 + 1.008 \\ &= 18.21 + 2.56 + 4.55 + 1.01 = 26.33 \end{aligned}$$

(2) 乘法

在乘法中,所得结果的有效数字位数应与各数值中最少的有效数字(即准确度最小、相对误差最大的那位数)的位数相同,而与小数点位置无关。如:

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = 0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

在计算过程中,可暂多保留一位数字,得到最后结果时,再弃去多余的数字。

(二) 理想气体

所谓理想气体,可视为该气体分子的体积为零,气体分子间作用力为零。理想气体只是一种人为的气体模型,它在实际中是不存在的。但在高温、低压的条件下,许多实际气体很接近于理想气体。

1. 理想气体标准状态

各气体的分压为 1.01325×10^5 Pa 下的状态为标准状态。



2. 理想气体状态方程

将在高温低压下得到的波义耳定律、查理—盖·吕萨克定律和阿伏加德罗定律合并整理,即可得到气体状态方程: $pV = nRT$

$pV = \frac{m}{M}RT$ 其中 p 以 Pa、 V 以 m^3 、 T 以 K、 n 以 mol 为单位, R 为 $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (或 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。 m 的单位为 g, M 的单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 气体密度

气体密度是单位气体所占的质量,其表达式为: $\rho = \frac{m}{V}$ 其中 ρ 的单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4. 气体相对分子质量测定

(1) 相对密度法测定气体物质相对分子质量

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1} = D \quad M_2 = DM_1$$

式中 M_1 、 ρ_1 表示第一种气体的相对分子质量和气体的密度。 M_2 、 ρ_2 表示第二种气体的相对分子质量和气体的密度。 D 表示第二种气体对第一种气体的相对密度。

(2) 标准摩尔体积法求气体的相对分子质量

$$M = \rho (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) \times 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 利用理想气体方程求气体物质的相对分子质量

$$pV = nRT \quad pV = \frac{m}{M}RT \quad M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p}$$

(4) 根据格拉罕姆气体扩散定律求气体的相对分子质量

一种气体可以自发地同另一种气体相混合,而且可以渗透,这种现象称为扩散。

在同温同压下,各种不同气体的扩散速度与气体密度的平方根成反比。这个结论称为气体扩散定律,其数学表达式为:

$$\frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

例题 已知甲烷在气体扩散器内以 $30 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度进行扩散,当换成另一种气体时,其扩散速度是 $10 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$,求此气体的相对分子质量。

解 已知 CH_4 的相对分子质量 $M_1 = 16.04$,根据气体扩散定律 $\frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \therefore M_2 = \frac{u_1^2 M_1}{u_2^2} = \left(\frac{30}{10}\right)^2 \times 16.04 = 144.4$

5. 气体的溶解度

气体在压强为 101 kPa ,一定温度时溶解在 1 体积水里达到饱和状态时的气体体积。

气体的溶解度随温度升高而降低,随压强的增大而增大。

(三) 溶液浓度与固体溶解度及其计算

1. 物质的量浓度 $c(\text{B})$

以单位体积溶液里所含溶质 B 的物质的量来表示溶液组成的物理量,叫做溶质 B 的物质的量浓度。其表达式为 $c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V}$

2. 固体的溶解度(S)

在一定温度下,某固体物质在 100 g 溶剂里达到饱和状态时所溶解的质量,叫做这种物质在这种溶剂里的溶解度。

3. 物质的量浓度与溶质的质量分数(w)的换算

$$c = \frac{1000 \times \rho \times w}{M}$$

4. 物质的量浓度与溶解度的换算

$$c = \frac{1000 \rho S}{M(100 + S)}$$

(四) 物质的量浓度溶液的配制

1. 所用仪器

托盘天平、烧杯、玻璃棒、药匙、量筒、容量瓶、胶头滴管。

2. 实验步骤

(1) 计算:求配制一定浓度的溶液所需溶质的质量或体积。

(2) 称量:固体溶质用托盘天平称取,液体溶质用量筒量取。



(3) 溶解或稀释:用烧杯和玻璃棒,在烧杯中溶解或稀释过程中放出大量热的物质(如浓 H_2SO_4 、固体 NaOH),溶解后需冷却至室温。

(4) 转移和洗涤:用容量瓶和玻璃棒。转移时要用玻璃棒引流,并用少量水洗涤烧杯内壁 2~3 次,洗涤液也转移至容量瓶中。

(5) 振荡:使溶液充分混合。

(6) 定容:往容量瓶中加水至离刻度 1~2 cm 处,改用胶头滴管加水至刻度。

(7) 摇匀:使溶液充分混合均匀。

3. 配制一定物质的量浓度溶液的注意事项

(1) 使用容量瓶前要检验它是否漏水

检验方法是:加水→倒立,观察→正立,瓶塞旋转 180° →倒立,观察。

(2) 容量瓶不能配制定容规格之外任一体积的溶液。常用的有 50 mL、100 mL、250 mL、500 mL、1000 mL 等规格。故配制一定体积的溶液要选用与该溶液体积相同规格的容量瓶。

(3) 定容的操作要领是先缓缓地把蒸馏水直接注入容量瓶中,当液面接近刻度线 1~2 cm 处时,再改用胶头滴管加水到瓶颈刻度的地方,使溶液的凹面正好跟刻度相平。

(4) 量筒内壁的残液不要洗下倒入烧杯。因为玻璃量器的定量方式有两种:“容纳量”和“流出量”式。“容纳量”式,是指注入量器的液体体积等于刻度所示的体积,如容量瓶;而“流出量”式,是指流出量器的液体体积等于刻度所示体积,如量筒、移液管、滴定管等。例如:用量筒量取 30 mL 浓硫酸,倒出的体积(不包括量筒内壁的残液)就为 30 mL,故配制一定物质的量浓度的溶液时不要把量筒内残液用水洗后又倒入烧杯中。

(5) 溶液注入容量瓶前需要冷却至室温。因为溶质在烧杯内稀释或溶解时总有热效应。而容量瓶都有一定的温度指数,只标明在一定温度下的正确体积(如 20°C , 250 mL)。其含义是:在

20 ℃ 时当液体充满到刻度线时,液体体积恰好与容量瓶上所注明的 250 mL 相等。另一方面容量瓶不耐高温,注入过热的溶液不但会影响容积,使配制溶液浓度不准,而且还会引起容量瓶炸裂。

(6) 溶质溶解的操作在转移至容量瓶时,必须用少量蒸馏水将烧杯及玻璃棒洗涤 2~3 次,洗涤液倒入容量瓶中。因为烧杯内壁及玻璃棒表面沾有溶质,如不洗涤,溶质有损失,所配溶液的浓度偏低。

(7) 用胶头滴管滴入蒸馏水定容后再振荡容量瓶,出现液面低于刻度线时不要再加水。因为容量瓶属“容纳量”式的玻璃量器(指注入量器的液体体积等于刻度所示的体积),用胶头滴管加水定容到液面正好与刻度线相切时,溶液体积恰好为容量瓶的标定容量。如果再把容量瓶振荡后,竖直容量瓶时会出现瓶内液面低于刻度线,这是因为极少量溶液在润湿磨口处而损耗了,但仍然在容量瓶内,并没有流出,既不影响溶液的总体积,也不影响溶液的浓度。若再加水,则配成的溶液浓度要减小。

(8) 容量瓶通常不用于贮存试剂,因此,配制好的溶液要倒入试剂瓶中,并贴好标签存放。

(五) 容量分析的基本概念

容量分析法是指以测量容积为基础的分析方法,通常是指滴定分析法。

1. 被测物

容量分析中所需测定浓度的物质。

2. 标准溶液

已知准确浓度的试剂溶液。可将它滴加到被测物的溶液中,或者将被测物溶液滴加到标准溶液中,直到标准溶液与被测物溶液按化学计量定量反应为止,然后根据标准溶液的浓度和用量,计算被测物溶液的浓度。

3. 滴定反应

被测物溶液与标准溶液通过滴定管的滴定,在锥形瓶(或烧



杯)中发生的反应,叫滴定反应。滴定反应通常包括酸碱滴定反应、络合滴定反应、氧化还原滴定反应和沉淀滴定反应。

4. 基准物质

能用于直接配制或标定标准溶液的物质,称为基准物质(或标准物质)。基准物质应符合下列要求:

(1) 试剂的组成应与它的化学式完全相符。若含结晶水,如草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等,其结晶水含量也应该与化学式完全相符。

(2) 试剂的纯度应足够高,一般要求其纯度在 99.9% 以上,而杂质的含量应少到不至于影响分析的准确度。

(3) 试剂在一般情况下应该稳定。

(4) 试剂最好有比较大的摩尔质量。这样,相对比较起来,称量较多,而称量误差则较小。

(5) 试剂参加反应时,应按反应式定量进行,没有副反应。

常用的基准物质有纯金属和纯化合物,如 Ag 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Si 、 Ge 、 Al 、 Co 、 Ni 、 Fe 和 NaCl 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、邻苯二甲酸氢钾、硼砂、 As_2O_3 、 CaCO_3 等。它们的含量一般在 99.9% 以上,甚至可达 99.99% 以上。有些超纯试剂和光谱纯试剂的纯度很高,但这只说明其中金属杂质的含量很低而已,并不表明它的主成分的含量在 99.9% 以上,有时候因为其中含有不定组成的水分和气体杂质,以及试剂本身的组成不固定等原因,使主成分的含量达不到 99.9%,这时就不能用作基准物质了。所以,不要随意选择基准物质。

表 1-1 列出几种最常用的基准物质的干燥条件和应用。

表 1-1 常用基准物质的干燥条件和应用

基准物质		干燥后的组成	干燥条件 $^{\circ}\text{C}$	标定对象
名称	分子式			
碳酸氢钠	NaHCO_3	Na_2CO_3	270~300	酸
十水合碳酸钠	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	270~300	酸

(续表)

基准物质		干燥后的组成	干燥条件℃	标定对象
名称	分子式			
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	放在装有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的密闭器皿中	酸
碳酸氢钾	KHCO_3	K_2CO_3	270~300	酸
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥	碱或 KMnO_4
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	110~120	碱
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	140~150	还原剂
溴酸钾	KBrO_3	KBrO_3	130	还原剂
碘酸钾	KIO_3	KIO_3	130	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
三氧化二砷	As_2O_3	As_2O_3	室温干燥器中保存	氧化剂
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	130	氧化剂
碳酸钙	CaCO_3	CaCO_3	110	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	900~1000	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500~600	AgNO_3
氯化钾	KCl	KCl	500~600	AgNO_3
硝酸银	AgNO_3	AgNO_3	220~250	氯化物

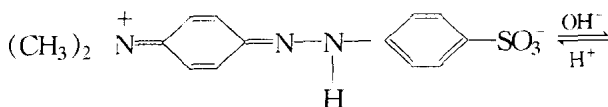
5. 指示剂

在滴定反应中,通过颜色变化来确定或指示滴定终点的试剂称为指示剂。指示剂正好发生颜色变化的转变点称为“滴定终点”。滴定终点与化学计量点(标准溶液与被测物溶液正好反应完全时称反应达到了化学计量点),不一定恰好符合,由此而造成的分析误差称为“终点误差”。选择合适的指示剂须使“终点误差”尽

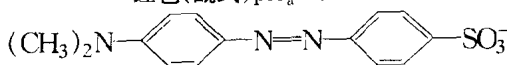


可能小些。

酸碱指示剂一般是弱的有机酸或有机碱,它的酸式及其共轭碱式具有不同的颜色。当溶液的 pH 改变时,指示剂失去质子由酸式转变为碱式,或得到质子由碱式转化为酸式,由于结构上的变化,从而引起颜色的变化。例如甲基橙(MO):

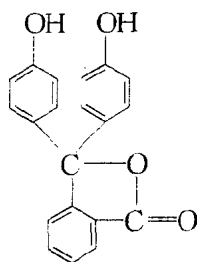


红色(醌式) $\text{pK}_a = 3.4$

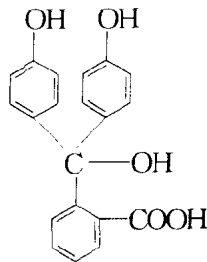


黄色(偶氮式)

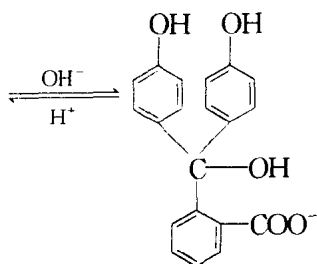
由平衡关系可以看出,增大溶液的酸度,甲基橙主要以红色双极离子形式存在,所以溶液呈红色,降低溶液的酸度,主要以黄色离子形式存在,所以溶液显黄色。又例如酚酞(PP):



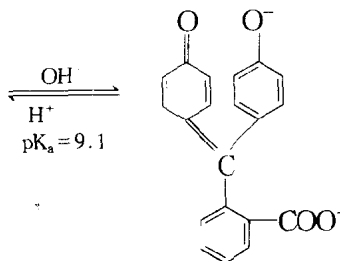
无色(内酯式)



无色



无色



红色(醌式)

碱性溶液中