

彩虹策划

◎丛书总主编 吴 康

◎本册主编 莫海洪

奥赛金牌



题典

AOSAI JINPAI TIDIAN

高二化学



GUANGXI NORMAL UNIVERSITY PRESS

广西师范大学出版社

奥赛金牌之路丛书

本册主编 莫海洪

can

Aosai Jinpi

奥赛金牌题典

高二化学



GUANGXI NORMAL UNIVERSITY PRESS

广西师范大学出版社

· 桂林 ·

编委会名单

总主编:吴康

副总主编:黄照欣 莫海洪 王正询

编委:(以姓氏笔画为序)王向东 冯杰 苏文龙

吴毅 张学荣 赵获帆 骆慧明 殷志学

梁中波 黄文斐

本册主编:莫海洪

本册副主编:殷志学

本册编者:林加明 冯金洪 莫海洪 殷志学

奥赛金牌题典 高二化学

主编 莫海洪

副主编 殷志学

责任编辑:马文玉

装帧设计:杨琳

广西师范大学出版社出版发行

(广西桂林市育才路15号 邮政编码:541004)

网址:<http://www.bbtpress.cn>

广西师范大学印刷厂印刷

*

开本:890×1240 1/32

印张:12.375

字数:528千字

2004年6月第1版

2004年6月第1次印刷

ISBN 7-5633-3523-4/G·2278

定价:13.80元

前 言

一年一度的国际化学奥林匹克(International Chemistry Olympic)竞赛是中学生的世界规模的学科竞赛之一,越来越引起各国的高度重视。近年来,我国积极开展各级化学竞赛活动,努力培养和选拔竞赛尖子参加国际化学奥林匹克竞赛,取得了优异的成绩。这大大激发了广大中学生积极参加化学竞赛的热情,有力地推动了国内化学竞赛的蓬勃开展。

为了适应化学竞赛的需要,帮助读者加强思维训练,掌握各种题型的解题方法和技巧,提高解题能力,在竞赛中取得好成绩,我们编写了《奥赛金牌题典》(化学卷)高中第二册。

本书包括两部分:第Ⅰ部分为例题精析及训练。该部分包括A类题和B类题。这两类题分别涉及化学竞赛试题和化学竞赛训练题,具有综合性强,灵活性强,题型新颖等特点。有的题难度适中,有的题难度较大,以适应不同层次读者的需要。A类题相当于典型例题,有详细的分析和解答过程,以帮助读者理清解题思路,掌握解题方法,提高解题能力。多阅读A类题,能起到触类旁通、举一反三的作用。B类题相当于竞赛练习题或自测题,只有简单的解答或提示(一些难度较大的题目列出了较详细的解答),这有利于读者独立思考,自己完成解题过程,自己检测解题能力,从而达到提高解题水平的目的。第Ⅱ部分为化学竞赛套题。该部分收录了近年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题和答案,以及广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题和答案,帮助读者系统地了解全国初赛和省级复赛的内容、题型和要求,争取在初赛和复赛中取得较好的成绩,为参加全国决赛做准备。

本书由莫海洪、冯金洪、蔡鹭、林加明、殷志学共同编写,由莫海洪统稿。本书在编写过程中得到了吴国庆、蒋雄、刘立寿、龚行三、谭小青五位同仁的帮助和支持。在此,我们致以诚挚的谢意。本书优选了部分省、市、全国和国际化学竞赛的若干题目。在此,对所参考使用资料的作者一并表示衷心的感谢。

由于我们的时间和水平所限,书中错漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者



目 录

第 I 部分 例题精析及训练

第一章 氮族元素

A 类题	1
B 类题	12
B 类题解答或提示	26

第二章 化学平衡和电离平衡

A 类题	43
B 类题	50
B 类题解答或提示	60

第三章 镁 铝

A 类题	72
B 类题	85
B 类题解答或提示	96



第四章 铁

A 类题	107
B 类题	125
B 类题解答或提示	135

第五章 烃

A 类题	144
B 类题	157
B 类题解答或提示	171

第六章 烃的衍生物

A 类题	196
B 类题	212
B 类题解答或提示	231

第七章 糖类 蛋白质 合成材料

A 类题	258
B 类题	267
B 类题解答或提示	275

第八章 化学实验

A 类题	282
B 类题	290
B 类题解答或提示	297

第Ⅱ部分 化学竞赛套题

1998 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题	300
1998 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题答案	304
1999 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题	314
1999 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题答案	319
2000 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题	327
2000 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题答案	330

2001 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题	336
2001 年广东省高中学生化学竞赛(复赛)试题答案	341
1998 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题	349
1998 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题答案	352
1999 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题	356
1999 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题答案	359
2000 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题	364
2000 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题答案	368
2001 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题	371
2001 年全国高中学生化学竞赛(初赛)试题答案	377

附录 全国高中学生化学竞赛大纲

全国高中学生化学竞赛大纲说明	382
初赛大纲	383
决赛大纲	385

● 第 I 部分 例题精析及训练

第一章 氮族元素

A 类题

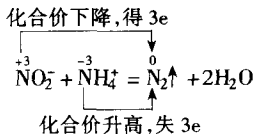
[A1] 运用化合价升降或电子得失方法(用双桥线法)完成和配平下列化学方程式。

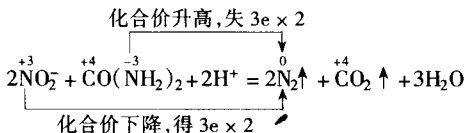
合成反应中,过量的亚硝酸根可以用铵盐或尿素[CO(NH₂)₂,非电解质]还原(在酸性介质中),写出用这两种方法还原亚硝酸根的离子方程式。

分析:亚硝酸及其盐既有氧化性,又有还原性,以氧化性为主,因此可以用铵盐或尿素去还原它。由于在酸性条件下,亚硝酸根又是过量的,故还原产物一般为氮气。NH₄⁺ 中氮元素显 -3 价,尿素中碳元素显 +4 价,氮元素仍显 -3 价,其结构

简式为: $\text{H}_2\text{N}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 。

解:





A2. 把盛满 NO_2 和 O_2 的混合气体的试管倒立于水中。

1. 若一段时间内水上升且充满试管, 则原混合气体中 NO_2 和 O_2 的体积最简整数比是_____。

2. 若一段时间后上升的水只升到试管容积的一半, 则原混合气体中, NO_2 和 O_2 的体积最简整数比是_____。

分析: NO_2 和 O_2 的混合气体通入水中, 反应的化学方程式如下:



将反应的化学方程式① $\times 2$ + ②, 消去左右两边的 NO , 则得:



即 NO_2 与 O_2 按物质的量之比(相同条件下的体积比)4:1混合通入水中, 将无气体剩余或生成。符合题中第一种情况, 水上升且充满试管。

第二种情况中, 水只能升到试管的一半, 显然剩余了一种气体, 它只能是 O_2 。若是 NO , 不可能剩余半试管。根据化学方程式①可知, 若剩余 NO , 其体积必小于试管的 $1/3$ 。设试管的体积为 1, 则参加反应的 NO_2 和 O_2 的总体积为 $\frac{1}{2}$, 根据化学方程式③可得:

$$V(\text{NO}_2) = \frac{1}{2} \times \frac{4}{5} = \frac{2}{5} \quad V(\text{O}_2) = 1 - \frac{2}{5} = \frac{3}{5}$$

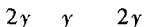
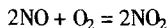
答: 1. 4:1 2. 2:3

A3. 一定量的 NO 和一定量的 O_2 充分混合反应后, 其气体的密度是相同状况下氢气密度的 20 倍。求混合前 NO 和 O_2 的物质的量之比。

分析: NO 和 O_2 充分反应后形成的混合气体有两种可能: 若 NO 过量, 则是 NO 和 NO_2 的混合气体; 若 O_2 过量, 则是 NO_2 和 O_2 的混合气体。混合气体的平均相对分子质量为 $2 \times 20 = 40$, 说明以上两种情况皆有可能。

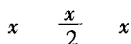
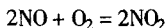
解: 设 NO 的物质的量为 x , O_2 的物质的量为 y 。则:

① 若 NO 过量, 混合气体为 NO 和 NO_2 。



$$\frac{30 \times (x - 2y) + 46 \times 2y}{x - 2y + 2y} = 40 \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{16}{5}$$

② 若 O_2 过量,混合气体为 O_2 和 NO_2 。



$$\frac{32 \times \left(y - \frac{x}{2}\right) + 46 \times x}{y - \frac{x}{2} + x} = 40 \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{4}{5}$$

因此,当 NO 过量时, $n(\text{NO}) : n(\text{O}_2) = 16 : 5$; 当 O_2 过量时, $n(\text{NO}) : n(\text{O}_2) = 4 : 5$ 。

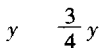
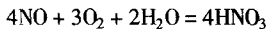
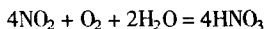
A4. 将标准状况下 2 240 mL 的 NO_2 和 NO 的混合气体与 1 120 mL O_2 混合后,再充分与水作用,剩余 280 mL 无色气体,而所得溶液体积为 1 L。问:

1. 若所得 HNO_3 浓度为最大,原混合气体中 NO_2 、 NO 的体积各为多少?
2. 所得硝酸的物质的量浓度是多少?

分析: 要想所得 HNO_3 浓度最大,必须要求 NO_2 和 NO 全部溶入水中,剩余的无色气体只能是 O_2 。

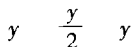
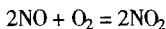
解: 设混合气体中 NO_2 的体积为 x , NO 的体积为 y 。则:

方法一:



$$\begin{cases} x + y = 2\,240 \text{ mL} \\ \frac{x}{4} + \frac{3}{4}y = 1\,120 \text{ mL} - 280 \text{ mL} \end{cases}, \text{解得} \begin{cases} x = 1\,680 \text{ mL} \\ y = 560 \text{ mL} \end{cases}$$

方法二:





$$x + y - \frac{1}{4}(x + y)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{4}(x + y) + \frac{y}{2} = 1\,120\text{ mL} - 280\text{ mL} \\ \frac{1}{4} \times 2\,240\text{ mL} + \frac{y}{2} = 840\text{ mL} \end{cases}, \text{解得} \begin{cases} x = 1\,680\text{ mL} \\ y = 560\text{ mL} \end{cases}$$

根据氮原子质量守恒可得:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{2\,240\text{ L}}{22.4\text{ L/mol}} \div 1\text{ L} = 0.1\text{ mol/L}$$

因此,原混合气体中, NO_2 的体积为 1 680 mL, NO 的体积为 560 mL。所得的 HNO_3 的物质的量浓度为 0.1 mol/L。

[A5] 化合物 E(含两种元素)与 NH_3 反应,生成化合物 G 和 H_2 , 化合物 G 的相对分子质量约为 81, G 分子中硼元素(B 的相对原子质量为 10.8)和氢元素的质量分数分别是 40% 和 7.4%, 由此推断:

1. 化合物 G 的化学式为_____。
2. 反应消耗 1 mol NH_3 可生成 2 mol H_2 , 组成化合物 E 的元素是_____和_____。
3. 1 mol E 和 2 mol NH_3 恰好完全反应, 化合物 E 的化学式为_____。

分析: G 化合物中含:

$$\text{B 原子的个数} = \frac{81 \times 40\%}{10.8} = 3。$$

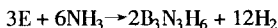
$$\text{H 原子的个数} = \frac{81 \times 7.4\%}{1} = 6。$$

$$\text{N 原子的个数} = \frac{81 \times (1 - 40\% - 7.4\%)}{14} = 3。$$

则化合物 G 的化学式为 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 。

根据质量守恒, 1 mol NH_3 中只有 3 mol H 元素, 而 2 mol H_2 中含 4 mol H 元素, 必有 1 mol H 来自化合物 E, 故 E 中必有 B 元素和 H 元素。因题中规定 E 只含两种元素, 故没有氮元素。

由 $1\text{E} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 + 4\text{H}_2$ 可推出:



则可知 E 的化学式为 B_2H_6 。

答: 1. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 2. 硼; 氢 3. B_2H_6

[A6] 把 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 固体受热分解所产生的气体在标准状况下充满一只烧瓶,

把烧瓶倒置水中,瓶内液面逐渐上升。假设烧瓶内溶质不扩散到外面的水中,最终烧瓶内溶液的物质的量浓度是_____。

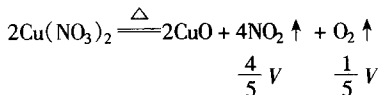
分析:硝酸盐受热分解一般分 3 种情况,按金属活动顺序表的位置可得:

① K ~ Na: 如 $2\text{KNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$, 得到亚硝酸盐和氧气。

② Mg ~ Cu: 如 $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$, 得到金属氧化物、二氧化氮和氧气。

③ Hg ~ At: 如 $2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$, 得到金属单质、二氧化氮和氧气。

设烧瓶的体积为 V , 则由化学方程式:



$$\begin{aligned} \text{则 } n(\text{HNO}_3) &= \frac{\left(\frac{4}{5}\right)V \times 10^{-3} \text{ L/mL}}{22.4 \text{ L/mol}} \div (V \times 10^{-3} \text{ L/mL}) \\ &= \frac{0.8}{22.4} \text{ mol/L} = 0.0357 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

答: 0.0357 mol/L

【A7】 一种无色气体,可能是由 H_2 、 NO 、 NH_3 、 CO_2 、 HCl 、 HBr 、 HI 气体中的一种或几种组成。将此混合气体通过盛浓硫酸的洗气瓶后,体积缩小 100 mL,而硫酸的颜色不发生改变。继续通过盛有足量过氧化钾的干燥管时,从干燥管出口端共放出 500 mL 红棕色的混合气体,这些气体能全部被水吸收,得到无色溶液。根据上述情况,请回答下列问题:

1. 原混合气体中一定有_____,一定没有_____。

2. 原混合气体中各气体体积是多少? 请写出推断过程。

分析:混合气体通过浓硫酸后体积缩小 100 mL,而硫酸的颜色不变,说明无 HI 、 HBr 气体,浓硫酸吸收的 100 mL 气体是 NH_3 。500 mL 红棕色混合气体能全部被水吸收,说明组分为 400 mL 的 NO_2 和 100 mL 的 O_2 。 NO_2 应是 NO 被氧化的产物, O_2 来自 CO_2 与 K_2O_2 反应后的产物。

答: 1. NH_3 、 CO_2 、 NO ; H_2 、 HCl 、 HBr 、 HI 2. 因为经过浓硫酸后,混合气体体积缩小 100 mL,则氨气必为 100 mL。经过装有 K_2O_2 的干燥管后,500 mL 红棕色混合气体全部被水吸收,证明含 NO_2 400 mL, O_2 100 mL (因为 $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$

4HNO₃)。由此可知,原混合物中含 NO 400 mL,将这些 NO 氧化成 NO₂,需耗 O₂ 200 mL。这样 O₂ 的总需要量为 300 mL,由 2K₂O₂ + 2CO₂ = 2K₂CO₃ + O₂ 可知,CO₂ 必有 600 mL。因此,NH₃ 为 100 mL,CO₂ 为 600 mL,NO 为 400 mL。

A8 图 1-1 中①~⑪分别代表有关反应中的一种物质,请填写以下空白。

- ①、③、④的化学式分别是_____、_____、_____。
- ⑧与⑨反应的化学方程式是_____。

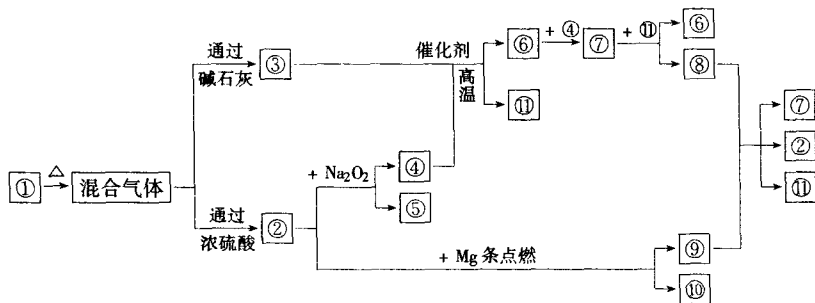


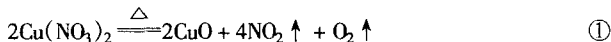
图 1-1

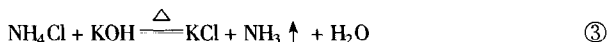
分析:与 Na₂O₂ 反应的气体很容易使人想到 CO₂,则④为 O₂。催化剂和高温的条件使人联想到“4NH₃ + 5O₂ $\xrightarrow[\text{高温}]{\text{催化剂}}$ 4NO + 6H₂O”这个反应,⑥为 NO,正好被 O₂ 氧化为 NO₂,⑪应为 H₂O,这样⑧为 HNO₃。CO₂ 与 Mg 反应得到⑨为 C,⑩为 MgO。⑧与⑨反应就是 HNO₃ 与 C 反应:4HNO₃ + C = CO₂ ↑ + 4NO₂ ↑ + 2H₂O,则正好得到⑦、②、⑪。那么谁受热分解会得到 NH₃ 和 CO₂ 呢?很容易想到是 NH₄HCO₃ 或 (NH₄)₂CO₃。

答:1. NH₄HCO₃ 或 (NH₄)₂CO₃; NH₃; O₂ 2. C + 4HNO₃ = 2H₂O + 4NO₂ ↑ + CO₂ ↑

A9 将 6.225 g Cu(NO₃)₂、KNO₃、NH₄Cl、KOH 的固体混合物加热,把生成的气体用水吸收,得到 pH = 2 的溶液 1 L,余下 112 mL 不溶于水的无色气体(标准状况)。将加热后的残余固体溶于水,水溶液呈碱性,并有 0.8 g 不溶性固体生成。求混合物中各化合物的物质的量。

分析:混合物加热时,反应的化学方程式为:

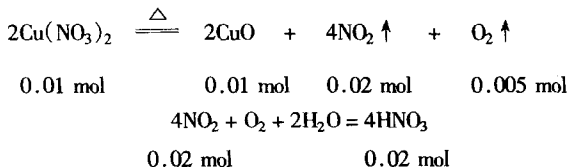




NO_2 和 O_2 溶于水可得 HNO_3 , HNO_3 是过量的, 与 NH_3 反应后, 溶液中的溶质有 NH_4NO_3 和 HNO_3 。忽略 NH_4NO_3 的水解, 剩余 HNO_3 为 0.01 mol。余下 112 mL 不溶于水的无色气体一定是 O_2 , 由化学方程式①可知, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 分解所得的 NO_2 与 O_2 正好按物质的量之比 4:1 全部溶于水中, 只剩下 KNO_3 分解放出的 O_2 , 故 0.005 mol 的 O_2 全部来自 KNO_3 分解。最后不溶性的物质只有 CuO 。

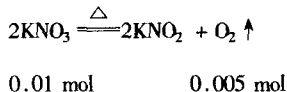
$$n(\text{CuO}) = \frac{0.8 \text{ g}}{80 \text{ g/mol}} = 0.01 \text{ mol}。$$

解: 因为 CuO 有 0.01 mol, 所以:



与 NH_3 反应的 HNO_3 有: $0.02 \text{ mol} - 10^{-2} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 0.01 \text{ mol}$, 故 NH_3 有 0.01 mol, 则 NH_4Cl 有 0.01 mol。

余下 112 mL (即 0.005 mol) O_2 来自 KNO_3 的分解, 故:



最后剩下的 KOH 有:

$$n(\text{KOH}) = (6.225 \text{ g} - 0.01 \text{ mol} \times 188 \text{ g/mol} - 0.01 \text{ mol} \times 101 \text{ g/mol} - 0.01 \text{ mol} \times 53.5 \text{ g/mol}) \div 56 \text{ g/mol} = 2.8 \text{ g} \div 56 \text{ g/mol} = 0.05 \text{ mol}。$$

所以, 混合物中含 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 mol, KNO_3 0.01 mol, NH_4Cl 0.01 mol, KOH 0.05 mol。

A10 (1995 年河南省高中化学竞赛预赛试题) 在自然界里的磷矿石中, 磷酸钙矿[主要成分是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]是很少的, 主要是磷灰石矿[主要成分是 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]。目前, 在世界各国以磷灰石矿为原料制得的磷肥主要有过磷酸钙、重过磷酸钙(不含 CaSO_4)、碱性转炉渣磷肥、熔成磷肥。试回答下列问题:

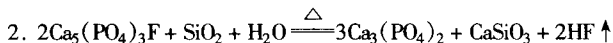
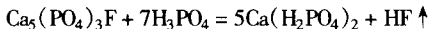
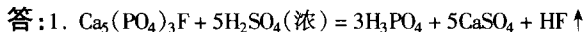
1. 写出以磷灰石矿、浓硫酸为原料制取重过磷酸钙的化学方程式。
2. 在磷灰石矿中, 加入硅砂和焦炭并装入立式炉内, 在高温条件下, 使其与水

蒸气反应进行脱氟(HF),将熔融状态的物料经冷却后,再粉碎得到熔成磷肥。写出反应的化学方程式。

3. 熔成磷肥的主要成分是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,其晶体有 α 和 β 两种形态, α 态在高温时稳定, β 态在低温时稳定。 α 态较易被植物根系所分解、吸收, β 态则不容易。现做如下实验:把熔成磷肥加热到 $1\ 200^\circ\text{C}$ 以上,分为 A、B 两部分,A 用水冷却,B 在空气中自然冷却。问把 A 和 B 当作磷肥施用,效果是否等同?为什么?

分析:要制重过磷酸钙[以 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 为主],而不能生成 CaSO_4 ,只有先用浓硫酸与磷灰石反应制得磷酸,再用磷酸与磷灰石反应,可避免最后出现 CaSO_4 。

在磷灰石矿中,加入硅砂和焦炭,高温条件下,一定得到很稳定的硅酸盐 CaSiO_3 。



3. A 与 B 不等同,A 的肥效高于 B。因为晶型的转变是在微粒的不断运动中进行的,这一过程需要一定的能量。 α 态在固体逐渐冷却的过程中,通过微粒的不断运动,吸收一定的能量,慢慢地转变为 β 态。若用水冷却,快速降温,水吸收了大量的能量, α 态根本来不及转变为 β 态,故仍以 α 态存在,这样 A 部分的效果自然好。而 B 部分,在空气中自然冷却, α 态已渐渐转变为 β 态,故肥效较差。

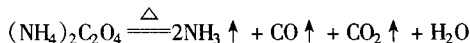
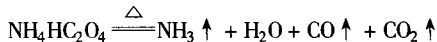
[A11] 在真空容器中,将一种晶体物质 A 加热到 200°C 时,产生 4 种气体,它们的物质的量之比为 $1:1:1:1$ 。冷却容器到 0°C 时,生成结晶物质 B。此时原 4 种气体中有一种没有参加反应,该气体相对于氢气的密度为 14,能在空气中燃烧。

1. 写出 A 和 B 的化学式。

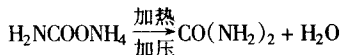
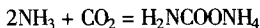
2. 上述气体中的两种,按物质的量比 $2:1$ 进行反应时生成结晶物质 C,写出该物质的结构式。

3. 物质 C 在加热脱水时能够生成何种人所共知的肥料?

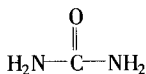
分析:该气体相对于氢气的密度为 14,则相对分子质量为 28,又能在空气中燃烧的物质一定是 CO。CO 一般可由甲酸或草酸受热分解而得到,但现在题中要求受热分解能产生 4 种气体,这样只能是草酸氢铵或草酸铵。



草酸铵分解所得的气体产物的物质的量之比不是 1:1:1:1, 不符合题意。故物质 A 只能是草酸氢铵。又因为 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{HCO}_3$, 所以物质 B 只能是碳酸氢铵。两个氨分子可与一个 CO_2 分子生成氨基甲酸铵, 它加热脱水可得尿素。



答: 1. A 是 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$, B 是 NH_4HCO_3 2. C 是 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ 3. 尿素



[A12] (1997 年全国高中化学竞赛试题) N_2H_4 称为肼或联氨, N_2H_4 和 NH_3 的关系有如 H_2O_2 和 H_2O 的关系。

1. N_2H_4 是几元碱, 比较 N_2H_4 和 NH_3 的碱性、还原性及热稳定性的大小。
2. 指出 N_2H_4 中 N 原子的杂化方式; 已知该分子具有极性, 最多会有几个原子共一平面。
3. 25℃ 时水溶液中肼与强酸反应结合一个质子的平衡常数为 3.0×10^8 , 求 N_2H_4 的碱式电离常数 K_b 及其共轭酸的酸式电离常数 K_a 。
4. 写出在硫酸介质中 N_2H_4 与高锰酸钾反应的化学方程式。
5. 写出在碱性介质中 N_2H_4 在原电池正极上所发生的电极反应方程式。

分析: 肼可看成氨中的一个氢原子被 $-\text{NH}_2$ 基取代的衍生物。 NH_3 分子中 N 原子以 sp^3 杂化轨道形成 σ 键, 留有一对孤对电子, 可接受一个质子, 被认为一元碱。而肼中, 每个 N 原子也是 sp^3 杂化, 留有两对孤对电子, 可接受两个质子, 是二元碱, 如图 1-2。由于肼中 N 的氧化数为 -2, 故吸引质子的能力

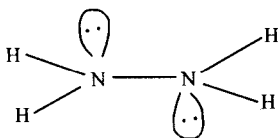
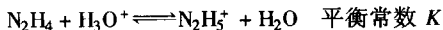
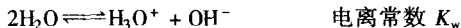


图 1-2

不如 NH_3 , 所以其碱性比 NH_3 弱, 是一个二元弱碱。从肼的结构可看出, 由于两个氮原子上的孤对电子相互排斥, 使其稳定性减小, 也使其有很强的还原性。肼的氧化产物一般为 N_2 , 可脱离反应体系。

肼的碱式电离(第一步): $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$, 电离常数 K_b 。可看做:





这两步反应的叠加,故 $K_b = K \cdot K_w = 3.0 \times 10^8 \times 1.0 \times 10^{-14} = 3 \times 10^{-6}$ 。

其共轭酸的酸式电离为: $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_2\text{H}_4$, 电离常数 K_a , 则:

$$K_a = \frac{1}{K} = \frac{1}{3 \times 10^8} \approx 3.3 \times 10^{-9}$$

胍在原电池正极得电子,其中 N 的氧化数下降至 -3,还原产物为 NH_3 。

答:1. 胍是二元弱碱;碱性 $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_3$;还原性 $\text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_3$;热稳定性 $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_3$ 。

2. N 原子是不等性 sp^3 杂化,最多 4 个原子共平面(两个 N 原子和两个 H 原子)

3. $K_b = 3.0 \times 10^{-6}$; $K_a \approx 3.3 \times 10^{-9}$

4. $4\text{KMnO}_4 + 5\text{N}_2\text{H}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{N}_2 \uparrow + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$

5. $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$

[A13] (1997 年全国高中化学竞赛初赛试题) NO 的生物活性已引起科学家的高度重视。它与超氧离子(O_2^-)反应,反应的产物用 A 作为代号。在生理 pH 条件下, A 的半衰期为 1~2 s。A 被认为是人生病(如炎症、中风、心脏病和风湿病等疾病)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的物质,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 ^{18}O 标记的 A 在 ^{18}O 标记的水中异构化得到的硝酸根中有 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. 含 Cu^+ 离子的酶的活化中心,与亚硝酸根反应使其转化为 NO。写出 Cu^+ 和 NO_2^- 在溶液中的反应。

4. 在常温下,把 NO 气体压缩到 $1.013 \times 10^7 \text{ Pa}$ (100 atm),在一个体积固定的容器里加热到 50°C ,发现气体的压强迅速下降,压强降至略小于原压强的 $2/3$ 就不再改变,已知其中一种产物是 N_2O 。写出反应的化学方程式,并解释为什么最后气体的总压强略小于原压强的 $2/3$ 。

分析:1. 突破口在于 A 与硝酸根的异构化反应,即 A 是硝酸根的异构体,由