



HUA XUE
AO LIN PI KE
JING SAI
JIAO CHENG



化学奥林匹克竞赛教程

张灿久 主编

◆ 湖南师范大学出版社

HUA XUE
AO LIN PI KE
JING SAI
JIAO CHENG

化学奥林匹克竞赛教程

主编:张灿久

编者:张灿久 刘理中

吴际初 薛凤春

湖南师范大学出版社

化学奥林匹克竞赛教程

主 编:张灿久

责任编辑:李 琪

湖南师范大学出版社出版发行

(长沙市岳麓山)

湖南省新华书店经销 长沙市银都教育印刷厂印刷

850×1168 32开 16.5印张 414千字

1996年12月第1版 1999年2月第5次印刷

印数:24,231—34,280

ISBN7—81031—541—2/O·028

定价:19.60元

若有印装质量问题,请直接与印刷厂技质科联系调换

(厂址:长沙市远大一路马王堆 邮编:410001)

内 容 摘 要

本书是根据 1992 年中国化学会颁发的《奥林匹克化学竞赛培训大纲》的基本要求编写的一本培训教程。全书分 9 章,内容包括化学反应原理、物质结构知识、单质和无机化合物、有机化合物四大部分。每部分精选了竞赛所需的基本知识。在叙述上,条理清楚,深入浅出,循序渐进,自成体系。对于重点和难点问题阐述清楚,分析透彻,以便于自学。例题是新编的或精选的,具有代表性和针对性,以配合对基本知识的理解与应用。章末有相当多的习题,其中不少题目综合性、灵活性较强,以训练学生的能力。书末附有习题答案,以备学生自检用。近三年的湖南省化学竞赛(决赛)理论试题及参考答案也列在附录中,可作为检查学生知识和能力水平参考用。总之本书选材恰当,具有一定深度,分析透彻,是一本既便于教又便于自学的化学竞赛培训教材。

本书可作为中学化学竞赛的培训教材和学习化学的参考用书。

前 言

“化学奥林匹克竞赛教程”一书是配合国际化学奥林匹克竞赛在省市范围内的选拔而编写的一本培训教程。国际化学奥林匹克(International Chemistry Olympiad 缩写为 IChO)是指一年一度的国际中学生化学竞赛活动。它自 1968 年起,除 1971 年外,一年一届,延续到现在。举办这种竞赛的目的是:激励兴趣,培养能力,发现人才,优化教育途径,增进国际交流。我国自 1987 年参赛以来,10 年间共派出 40 名选手(每年限选 4 名),获 27 枚金牌,9 枚银牌,4 枚铜牌,充分显示了我国优秀中学生的巨大学习潜力。因此在全面打好各学科基础的前提下,奥林匹克竞赛为那些品学兼优、学有余力的少数优秀中学生提供了发展他们才华的条件和机会,以便让他们尽早脱颖而出。

鉴于我国目前现行的中学化学教学大纲与国际化学奥林匹克竞赛的知识要求尚有一段较大差距,1988 年中国化学会印发了《I-ChO 竞赛省、市培训大纲》(1992 年修订为《奥林匹克化学竞赛培训大纲》),本书就是根据培训大纲的基本要求编写的。全书分 9 章,内容包括:化学反应原理、物质结构知识、单质和无机化合物、有机化合物四大部分。每部分精选了竞赛所需的最基本的知识。在叙述上力求做到条理清楚,深入浅出,循序渐进,自成体系。对于重点和难点问题尽可能分析透彻,以便于自学。例题是新编的或精选的,具有代表性和针对性,以配合对基本知识的理解与应用。章末有相当多的习题,其中不少题目综合性、灵活性较强,以训练学生的能力。书末附有习题答案,以备学生自检用。近三年的湖南省化学竞赛(决赛)理论试题及参考答案也列在附录中,可作为检查学

生的知识和能力水平参考用。总之,本书选材恰当,具有一定深度,对问题分析透彻,是一本既便于教、又便于自学的化学竞赛培训教材。

本书的编写人员是近几年担任湖南省化学奥林匹克竞赛选拔与培训的几位教练,有张灿久、刘理中、吴际初、薛凤春,全书由张灿久主编并审定。编写过程中得到湖南省教科所杨慧仙、徐远征的鼓励与支持,王珏精心绘制了全书的插图,张军验算了全部习题,在此谨向他们表示衷心的感谢。

书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

1996年10月

目 录

第一章 物质的聚集状态	(1)
1.1 气态	(1)
1.1.1 理想气体	(1)
1.1.2 实际气体及其状态方程.....	(17)
1.1.3 气体的液化.....	(19)
1.2 液体.....	(20)
1.2.1 液体的蒸发(气化).....	(21)
1.2.2 液体的沸点.....	(23)
1.3 固体.....	(24)
1.3.1 液体的凝固和固体的熔化.....	(25)
1.3.2 晶体与非晶体.....	(26)
1.3.3 晶体的形状.....	(26)
1.3.4 晶格和晶胞.....	(27)
1.4 水的相图.....	(29)
习题 1	(32)
第二章 化学热力学原理	(36)
2.1 几个基本概念.....	(36)
2.2 化学反应的能量变化.....	(38)
2.2.1 能量守恒定律.....	(38)
2.2.2 等压和等容过程的功.....	(41)

2.2.3	热化学	(43)
2.3	化学反应的自发方向	(54)
2.3.1	焓变与反应方向的关系	(55)
2.3.2	熵变与反应方向的关系	(56)
2.3.3	吉布斯自由能变与反应方向的关系	(58)
2.4	化学反应的限度	(64)
2.4.1	实验平衡常数	(64)
2.4.2	化学反应等温式 标准平衡常数	(68)
2.4.3	化学平衡的移动	(76)
习题 2		(82)
第三章	溶液中的平衡	(88)
3.1	非电解质稀溶液的依数性	(88)
3.1.1	溶液的蒸气压下降	(88)
3.1.2	溶液的沸点升高	(89)
3.1.3	溶液的凝固点降低	(90)
3.1.4	溶液的渗透压	(92)
3.2	弱电解质的电离平衡	(94)
3.2.1	水的电离平衡	(94)
3.2.2	弱酸和弱碱的电离平衡	(96)
3.2.3	同离子效应	(101)
3.3	盐类水解平衡	(105)
3.3.1	各类盐的水解	(105)
3.3.2	水解平衡的移动	(112)
3.4	沉淀溶解平衡	(113)
3.4.1	溶度积	(113)
3.4.2	同离子效应与盐效应	(116)
3.4.3	溶度积规则的应用	(117)
3.5	氧化还原平衡	(121)

3.5.1	氧化还原反应的配平(离子—电子法)	(121)
3.5.2	原电池和电极电势	(123)
3.5.3	标准电动势与氧化还原平衡	(127)
3.5.4	电动势法测定 K_{sp} 和 K_a	(131)
3.6	配位平衡	(136)
3.6.1	配位平衡及其平衡常数	(136)
3.6.2	配位平衡的移动	(142)
	习题 3	(150)
第四章	化学动力学原理	(156)
4.1	基本概念	(156)
4.2	浓度对反应速率的影响	(158)
4.2.1	速率方程和速率常数	(158)
4.2.2	反应级数	(160)
4.3	温度对反应速率的影响	(176)
4.3.1	阿累尼乌斯公式	(176)
4.3.2	活化能	(178)
4.4	催化剂对反应速率的影响	(180)
	习题 4	(182)
第五章	物质结构基础	(189)
5.1	原子结构	(189)
5.1.1	原子核外电子的运动状态	(189)
5.1.2	原子核外电子排布与元素周期表的关系	(194)
5.1.3	原子基本性质的周期性	(199)
5.2	分子结构	(204)
5.2.1	电子配对法	(204)
5.2.2	杂化轨道理论	(206)
5.2.3	价层电子对互斥理论	(207)
5.2.4	离域 π 键	(211)

5.3 晶体结构	(215)
5.3.1 离子晶体	(216)
5.3.2 金属晶体	(225)
5.3.3 原子晶体	(227)
5.3.4 分子晶体	(228)
5.3.5 化学键和晶体类型的过渡	(232)
5.4 配位化合物的结构	(234)
5.4.1 基本概念	(234)
5.4.2 价键理论	(238)
5.4.3 异构现象	(243)
习题 5	(248)
第六章 单质和无机化合物	(259)
6.1 氢	(259)
6.1.1 氢在周期表中的位置	(259)
6.1.2 氢化物	(259)
6.2 <i>s</i> 区元素	(261)
6.2.1 <i>s</i> 区元素通论	(261)
6.2.2 Li 和 Be 的特殊性——对角线规则	(266)
6.3 <i>p</i> 区元素	(268)
6.3.1 <i>p</i> 区非金属元素	(268)
1. 非金属元素通论(268)	2. 卤素(274)
3. 硼(279)	4. 硅(282)
5. 氮和磷(284)	6. 氧和硫(290)
7. 第二周期 <i>p</i> 区元素的特殊性(294)	
8. 第四周期元素与第三周期元素的化学差异(295)	
6.3.2 <i>p</i> 区金属元素	(296)
1. 铝、锡、铅和铋(296)	2. 惰性电子对效应(297)
6.4 <i>d</i> 区、 <i>ds</i> 区元素	(298)

6.4.1	通论	(298)
6.4.2	铬	(300)
6.4.3	锰	(301)
6.4.4	铁、钴、镍	(303)
6.4.5	铜和银	(305)
6.4.6	锌和汞	(307)
6.4.7	多酸	(308)
习题 6		(309)
第七章 烃		(316)
7.1	有机化合物的分类和命名	(316)
7.1.1	有机化合物的分类	(316)
7.1.2	有机化合物的命名	(318)
7.2	烷烃	(325)
7.2.1	烷烃的物理性质	(325)
7.2.2	烷烃的构象	(326)
7.2.3	烷烃的化学性质	(328)
7.2.4	卤代反应	(329)
7.3	烯烃	(332)
7.3.1	烯烃的化学性质	(332)
7.3.2	亲电加成反应的历程	(334)
7.4	立体化学基础	(335)
7.4.1	异构体的分类	(335)
7.4.2	对映异构	(337)
7.4.3	顺反异构	(341)
7.5	共轭二烯烃	(342)
7.6	炔烃	(344)
7.7	脂环烃	(345)
7.8	芳香烃	(348)

7.8.1	苯的结构	(348)
7.8.2	苯的化学性质	(349)
7.8.3	亲电取代反应历程	(351)
7.8.4	苯环上亲电取代反应的定位规律	(352)
7.8.5	多环芳烃	(352)
7.8.6	非苯芳香族化合物	(354)
习题 7		(356)
第八章 烃的衍生物		(362)
8.1	卤代烃	(362)
8.1.1	卤代烃的化学反应	(362)
8.1.2	亲核取代反应	(363)
8.2	醇、酚、醚	(365)
8.2.1	醇	(365)
8.2.2	酚	(366)
8.2.3	醚	(368)
8.2.4	消除反应	(369)
8.2.5	碳正离子的重排反应	(371)
8.3	醛和酮	(374)
8.3.1	醛和酮的化学反应	(374)
8.3.2	羰基亲核加成反应历程	(377)
8.4	羧酸	(381)
8.4.1	羧酸的化学反应	(381)
8.4.2	取代基对羧酸酸性的影响	(383)
8.5	羧酸衍生物	(385)
8.5.1	羧酸衍生物的化学反应	(385)
8.5.2	丙二酸二乙酯在合成中的应用	(388)
8.5.3	乙酰乙酸乙酯在合成中的应用	(389)
8.6	含氮有机化合物	(392)

8.6.1 胺	(392)
8.6.2 重氮和偶氮化合物	(394)
习题 8	(395)
第九章 有机化合物的合成	(404)
9.1 碳链增长的反应	(404)
9.2 碳链缩短的反应	(408)
9.3 芳香族化合物的合成	(410)
9.4 有机合成中的基团保护	(411)
9.5 导向基	(412)
9.6 有机合成的一般原则及解题的方法	(416)
9.7 官能团的引入	(425)
9.8 有机合成中的选择性	(427)
习题 9	(431)
习题答案	(435)
附 录	(469)
I、湖南省化学竞赛(决赛)理论试题及答案	(469)
1993 年理论试题	(469)
1994 年理论试题	(474)
1995 年理论试题	(478)
1993 年理论试题答案	(482)
1994 年理论试题答案	(488)
1995 年理论试题答案	(495)
II、不同温度下水的蒸气压	(502)
III、常见物质的热力学数据	(503)
IV、标准电极电势	(509)

第一章 物质的聚集状态

物质的聚集状态主要有气态、液态和固态三种。它们各有其特征,且在一定的外界条件下可以相互转化。

气体的基本特征是它的无限的扩散性和无限的掺混性。不管容器的形状和大小如何,即使极少量的气体也能均匀地充满整个容器;不论几种气体,只要互不反应,都可以以任意比例均匀地混合。

液体的形状随所盛容器的形状而变,但其体积恒定。

固体的体积和形状均是恒定的。

外界压力*、温度对气体体积的影响较大,对液体的体积影响不大,而对固体体积的影响甚微。这是由于三者的分子间距离、分子间吸引力和分子的运动情况互有差异所致。对任何物质来说,当改变外界温度和压力条件,其存在状态可以发生改变,所以说物质的聚集状态是温度和压力的函数。

对物质的聚集状态的研究,不仅可以说明许多物理现象,而且可以解决许多的化学问题。

1.1 气态

1.1.1 理想气体

如果有这样一种气体:它的分子只有位置而无体积,且分子之

* 读者注意:化学书刊中的“压力”,即为物理学中的“压强”。

间没有作用力,这种气体称之为理想气体。当然它在实际中是不存在的。实际气体分子本身占有一定的体积,分子之间也有吸引力。但在低压和高温条件下,气体分子本身所占的体积和分子间的吸引力均可以忽略,此时的实际气体即可看作理想气体。

1. 理想气体定律

(1) 理想气体状态方程

将在高温低压下得到的波义耳(Boyle)定律、查理(Charles)定律和阿佛加德罗(Avogadro)定律合并,便可组成一个方程:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

这就是理想气体状态方程。

式中 p 是气体压力, V 是气体体积, n 是气体物质的量, T 是气体的绝对温度(热力学温度,即摄氏度数+273), R 是气体通用常数。

在国际单位制中,它们的关系如下表:

表 1.1 R 的单位和值

	p	V	n	T	R
国际单位制	Pa	m ³	mol	K	8.314 $\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ 或 $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
	kPa	dm ³	mol	K	8.314 $\frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

(1.1)式也可以变换成下列一些形式:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.2)$$

$$p = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M} = \frac{\rho RT}{M}$$

则 $\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1.3)$

式中 m 为气体的质量, M 为气体的摩尔质量, ρ 为气体的密度。

根据(1.1)、(1.2)和(1.3)式,在已知三个变量时,就可以求算出第四个变量。

[例1] 25°C时,用一只 250cm³ 的烧瓶收集了气压为 7.33×10^4 Pa 的一种天然气,称得此气体的净质量为 0.118g,求此气体的分子量。

[分析] 物质的分子量是无单位的,但在数值上等于其摩尔质量。

[解] 由(1.2) 式得:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.118\text{g} \times 8.31\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298\text{K}}{7.33 \times 10^4 \text{Pa} \times 250 \times 10^{-6} \text{m}^3} \\ = 15.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的分子量为 15.9。

[例2] 在 25.0°C 和 1.013×10^5 Pa 的压力下,测得某气体的密度是 $1.340\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。并测得该气体的组成是 C: 79.8% 和 H: 20.2%。

(1) 求该气体的最简式;

(2) 求该气体的分子量;

(3) 求该气体的分子式。

[解] (1) 组成中碳和氢的物质的量之比等于其原子个数比。

$$\text{C} : \text{H} = \frac{79.8\text{g}}{12\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{20.2\text{g}}{1.01\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1 : 3$$

故最简式为 CH₃, 式量为 15.03。

$$(2) M = \frac{\rho RT}{p} \\ = \frac{1340\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298.0\text{K}}{1.013 \times 10^5 \text{Pa}} \\ = 32.77\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则气体的分子量为 32.77。

(3) 因为 $\frac{32.77}{15.03} \approx 2$, 所以分子式为 C₂H₆。

由以上例题可知,在运算前各物理量的单位应化作与表 1.1 中的一致,否则容易出错;在运算中代入的是物理量(含单位),而不是数字,此法称为量值算法。因为任一公式所表达的物理规律是物理量之间的相互关系,所以量值算法才是正确的。

对于一定量(n 一定)的同一气体在不同条件下,则有:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1.4)$$

如果在某些特定的条件下,将(1.1)、(1.2)和(1.3)式同时应用于两种不同的气体时,又可以得出一些特殊的应用。

如将(1.1)式 $n = \frac{pV}{RT}$, 在等温、等压、等容时应用于各种气体,则可以说明阿佛加德罗定律。因为物质的量相等的气体,含有相等的分子数。

若将(1.2)式 $\frac{m}{M} = \frac{pV}{RT}$, 在等温、等压和等容时应用于两种气体,则得出:

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \quad (1.5)$$

[例 3] 设有一真空的箱子,在 288K 时, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下,称量为 153.679g。假若在同温同压下,充满氯气后为 156.844g;充满氧气后为 155.108g,求氯气的分子量。

[分析] $M_{\text{O}_2} = 32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若将(1.2)式先用于氧气,求出箱子的体积 V ,再将(1.2)式用于氯气,求出 M_{Cl_2} ,这当然是可行的。但运算繁杂,既费时又易出差错。由题意可知,这实际上是在等温、等压和等容条件下,(1.2)式的两次应用。所以可以直接用(1.5)式,则简便得多。

$$[\text{解}] m_{\text{O}_2} = 155.108 \text{ g} - 153.679 \text{ g} = 1.429 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 156.844 \text{ g} - 153.679 \text{ g} = 3.165 \text{ g}$$