

奥林匹克化学

吴国庆 李克安 严宣申 段连运 程铁明
北京大学出版社



奥林匹克化学

吴国庆 李克宝 严嘉申

段连运 程铁明

北京大学出版社

新登字(京)159号

图书在版编目(CIP)数据

奥林匹克化学/吴国庆等. —北京: 北京大学出版社
1993.8

ISBN 7-301-02196-8

I. 奥…

II. 吴…

III. 化学—竞赛—高中—教学参考资料

IV G633.8

书 名 奥林匹克化学

责 任 者: 吴国庆等

标准书号: ISBN 7-301-02196-8/G·185

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京大学校内

邮政编码: 100871

排 印 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

版本记录: 850×1168毫米 32开本 7.875印张 200千字

1993年10月第一版 1993年10月第一次印刷

印数: 0001—5000册

定 价: 7.50元

内 容 摘 要

为了适应现代科学的迅猛发展与科学知识急剧增长的需要,进一步加强青少年学生的智能开发已刻不容缓。而化学竞赛对培养中学生的智力和能力有着重要作用。

本书是约请我国中学生化学竞赛的组织者、命题人、评委及曾率队参加国际化学奥林匹克竞赛的教练编写的。其目的是帮助读者开阔眼界,启迪思维,从而获得知识、能力和素质的全面提高。

本书内容包括:关于化学反应方程式的书写和配平,若干典型试题的分析,溶液化学反应平衡及定量化学分析法,有机合成及结构化学基础。

本书首先突出了“解题思路”。作者在分析例题的过程中,列举了典型的错误并指出了较科学的思考方法,其次强调了综合解题能力的培养,力求通过对具体例题的剖析,达到举一反三的目的。

本书可作为对化学竞赛感兴趣的中学生及辅导教师的参考书。

序

王 菱

中国化学会从1983年开始探索发现和培养优秀中学生的途径,至今将近10年。从表面看,有两大收获:一是我们大家都觉得国际水平并非高不可攀,二是我们大家也都觉得我们现在的中学化学教学水平总的来说与国际一般水平相比还有差距。这两方面的收获变成一种动力,使我们下决心继续促进中学化学教学改革,也使我们有信心培养出更多的优秀中学生。

我们知道广大中学师生都在教和学两方面努力提高,希望自己的学校和自己创造出优异的成绩。但是有许多人总感觉摸不着头绪。我想在这里提一点我的看法,作为本书的序言。

我认为优秀的标准是变动的,从小学到中学再到大学,每一年级,甚至每一学科,对优秀的评定标准都不一样。但是对一个人(不一定指人才)来说,优秀的重要指标之一在于创造性。虽然能算多少道题、能背多少个化学反应方程式和能背诵多少条定律或公式……,因而在工作中或学习中比别人敏捷多少,这也是评价一个人优秀程度的标准之一。虽然能把实验做得多么准确,能把计算算得多么简单无误……,因而他报告的结果比一般人可靠多少,也是评价指标。不过,作为一个优秀人才的评价指标,最重要的是创造性。推动人类进步主要靠创造性。因此我们在选拔和培养优秀学生时,特别注重学生潜在的创造能力。

有人一听创造能力,就觉得这是一种只有伟大科学家才具有的素质。事实上绝非如此,因为从小就有创造活动能力。如果这种初始的创造力一直不被抑制,而得到不断发展,则会有许许多多的学者出现。可惜的是,在许多情况下,学习所得本应完全成为创造的基础,却被不恰当的教育变成限制创造力发展的框框,

如把一个个定义、定律、关系式绝对化，把本来依附于化学问题的数学手段变成化学问题的实质，把由部分事实推想出来的假说、模型当成客观存在……等等。对这些东西既要学习又要改造，甚至建立新的来代替旧的。

除去破除框框之外，创造性在于能够由某一事物的原理经过很大跨度用到另一事物。跨度愈大，创造性愈大，我们常说“举一反三”。实际上，研究了一个桌子的一条腿，能说出其他三条腿的高度、粗细和形状来，这是起码要求，没什么创造性。但有人能在学了一张桌子四条腿的原则之后，能想出三条腿的以至一条腿的桌子倒有不小的创造性了。由稳定的左右两个轮子的车能想出停止时不稳定，走起来稳定的前后两轮的自行车便更有创造性了。

创造性思维要求不同程度的抽象思维。化学学习中常遇到看不见的质点、数不了的数目、难以称量的质量、描述不了的运动形式，因而作为抽象思维的产物的各种模型（电子云、轨道、杂化……等）成为现今化学理论的基础。创造性思维需要抽象思维能力，但是抽象思维的产物并非客观实际的东西。因此，既要培养学生从这些模型的建立过程中学习创造性思维能力，又要让学生知道，这些模型还只是人们认识和描述事物的一种办法，还有待改进。东方和西方人相比，东方人一向善于而且欣赏抽象思维。也许正因为如此，我们在参加的历届国际化学奥林匹克中，总是在抽象度高的所谓“难题”上压倒一切取得最高分，这也是为各国领队所惊服的地方。不过，我们应看到西方人极其重视实践的特点。同样从朴素的元素概念出发，中国古代的自然哲学家把金木水火土衍变成五行、阴阳……，而西方的自然哲学家却推出了原子、分子、元素等自然科学概念。显然，一切社会实践都不能单靠抽象的思维去指导，化学作为实验科学更是如此。希望教师和学生充分注意实验能力的训练。

以上几点，姑妄言之，不当之处，请指正。

一九九三年春

目 录

第一章 关于化学反应方程式的书写及其配平

..... (吴国庆, 严宣申) (1)

- 一、怎样书写无机化学方程式..... (1)
- 二、氧化还原方程式的配平..... (17)
- 三、配平方程式时可能出现差错的几种情况..... (22)
- 四、有副反应的氧化还原作用如何配平..... (25)
- 五、观察法..... (28)
- 六、有机氧化还原反应式的配平..... (35)
- 七、练习题..... (40)

第二章 若干典型试题的分析..... (严宣申, 吴国庆) (44)

- 一、实验数据为主体的试题..... (44)
- 二、关于硫的某些性质的一组题目..... (55)
- 三、有关元素性质、鉴定、纯化、相互作用等题目..... (65)
- 四、有关化学反应速度和化学平衡的问题..... (78)
- 五、与环境污染、环境保护有关的问题..... (88)
- 六、怎样解信息给予型试题..... (104)
- 七、关于平衡 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 等温压缩引起的颜色变化问题..... (114)

第三章 溶液化学反应平衡及定量化学分析法..... (李克安) (123)

- 一、酸碱溶液平衡及水溶液 pH 的计算..... (123)
- 二、酸碱滴定法..... (134)
- 三、络合滴定法..... (138)
- 四、基于沉淀反应的定量分析方法..... (143)
- 五、氧化还原滴定法..... (149)
- 六、定量分析实验浅议..... (154)

第四章 有机合成..... (程铁明) (161)

- 一、有机化合物结构与性质的关系在几个方面的应用..... (161)

二、合成路线的设计.....	(184)
第五章 结构化学基础.....	(段连运)(187)
一、实物微粒的波粒二象性.....	(188)
二、原子结构.....	(195)
三、分子的结构和性质.....	(204)
四、晶体的结构和性质.....	(222)

第一章 关于化学反应方程式的 书写及其配平

一、怎样书写无机化学方程式

怎样书写无机化学方程式？根据实验信息来写化学方程式是化学竞赛里经常遇到的。大多数赛题涉及的这类问题是在水溶液体系里发生的。而且，大多数在水溶液里发生的氧化-还原反应是有规律可循的。下面举的这些例子，大多数是曾经出现过的竞赛题。

【例1】在碘化钾和硫酸的溶液里加入过氧化氢，放出大量不溶于水的无色气体（现象是从溶液内部析出大量小气泡），同时，溶液呈现棕红色，可使淀粉变蓝。写出化学方程式。

【解题思路】此题粗粗看来是很简单的，反应体系的组成很简单，因而不难判断出题面提供的反应现象的本质：可使淀粉变蓝的棕红色产物是单质碘，而不溶于水的无色气体是氧气。于是，许多同学便不加思索地写出如下的化学方程式：



然后试图通过观察法来配平，这时，发现 H^+ 没有去处，便……

有的同学便接着犯错误，把未配平的上式先改写成离子方程式：



上式用观察法便“配平”了，于是大大地增强了自己的信心，此题太简单了！

以上是我们发现的典型错误。

而有的同学，在试图用观察法来配平遇到困难时便警觉起来……

氧化-还原反应是电子得失反应。这里，碘离子是还原剂，它被 H_2O_2 氧化成单质碘，失去电子； H_2O_2 就应当是氧化剂，得到电子，本身被还原，即：-1氧化态的氧还原成-2氧化态——这就发现了自己的错误：在自己写的化学方程式里， I^- 和 H_2O_2 都被氧化了，那么，谁是氧化剂呢？

为了寻找氧化剂，许多同学掉入了难以自拔的陷阱……

有的同学选硫酸，于是+6氧化态的硫被还原了——他忘了：浓硫酸才是氧化剂，在许多氧化-还原反应里加入硫酸只是起酸化的作用，即提供 H^+ ，使溶液保持酸性，而 SO_4^{2-} 是一个非氧化性酸根离子，在一般情况下，呈氧化-还原惰性！

有的同学选 H^+ ，于是 H^+ 被还原成 H_2 。恰恰， H_2 是难溶于水的无色气体——他错了：一般而言，只有强还原剂（例如在金属活动顺序表里排在氢前面的活泼金属等）才能把氢离子还原成氢气。从题面也可以发现这种想法是错误的：在硫酸（ H^+ ）加入时并未发生 I^- 氧化成 I_2 的反应，而 I^- 无疑是一个比 O^{2-} 更强的还原剂。

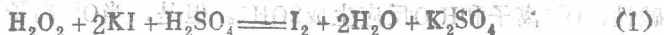
应变能力强的同学则毅然地从“陷阱”里跳出——他醒悟到： H_2O_2 是氧化剂，它还原成-2氧化态的氧； H_2O_2 和 I^- 离子反应不会放出 O_2 ！那么， O_2 是如何产生的呢？

从来没有人讲过，在一个化学实验里同时观察到的现象一定是出于同一个化学反应。其实，在这个貌似简单的实验现象后面隐藏着两个化学反应：一个是 H_2O_2 把 I^- 离子氧化成 I_2 ，本身还原成水的反应；另一个是碘对 H_2O_2 的分解（歧化）的催化反应。

碘是过氧化氢分解反应的催化剂。其可能的机理是： H_2O_2 把碘氧化成它的正氧化态的物种（例如 HIO ），后者有强氧化性，可将 H_2O_2 氧化成氧气，而自身还原成单质碘（根据电极电位可以更好地理解：电对 I_2 - HIO 的电极电位正好介于 H_2O - H_2O_2 和 H_2O_2 -

O₂ 的电极电位之间)。

【解】



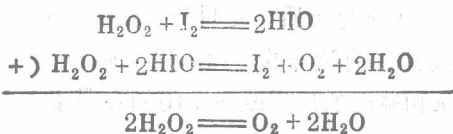
【评注】

1. 电子得失是氧化-还原反应的实质。在一个氧化-还原反应里，不能只有失去电子的氧化剂，而没有得到电子的还原剂，或者相反。

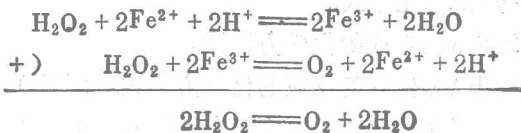
2. 同时观察到的现象不一定出于同一个反应。

3. H₂O₂ 的分解反应是一个歧化反应。它可以被许多催化剂加速。在这里，催化剂是一个电极电位在数值上处于 H₂O-H₂O₂ 和 H₂O₂-O₂ 两个电极电位的数值之间。于是，便有如下的周而复始的循环反应：

例如：



又例如：



4. SO₄²⁻ 离子一般而言是氧化-还原惰性的。在许多氧化-还原反应里，加入硫酸水溶液只是为了提供 H⁺，使溶液呈酸性。

5. 可以附带指出：H₂O₂ 对 I⁻ 离子的氧化反应只有在酸性溶液里才能发生。有的书上把这个反应写成：



这是错误的。不信，可以用实验来证实。

6. 当 O⁻ (或者 O₂) 被还原成 O²⁻ 时，O²⁻ 离子不能在水溶液

里稳定存在，一定以某种含氧化合物的方式存在。在大多数情况下，若溶液呈酸性， O^{2-} 离子与 H^+ 离子结合生成 H_2O ，若溶液呈碱性， O^{2-} 离子和 H_2O 反应生成 $2OH^-$ 。但是，当 O^{2-} 离子可以形成其他含氧化合物时，便另当别论了。例如：



7. 应当通过练习掌握只得知主要产物的氧化-还原反应的配平。

【例2】在 $Cu(NH_3)_4SO_4$ 溶液里通入二氧化硫气体，从溶液里析出一种白色的难溶物A。组成分析证实，A含有铜、硫、氮、氧、氢等元素，而且，摩尔比 $Cu:S:N=1:1:1$ ；结构分析证实，A的晶体里有两种原子团（离子或分子，结构分析不能直接得知是电中性的还是带电的），一种呈正四面体（ XY_4 ），另一种呈三角锥体（ XY_3 ）；磁性实验表明，A是反磁性物质；A和中等浓度的硫酸反应，放出气体B，析出深色沉淀C，同时剩下天蓝色的溶液D。C是一种常见物质，是目标产品，而且，用此法得到的C是一种超细粉末，有特殊的用途。但上述反应的产率不高。有人发现，若将A和硫酸的反应改在密闭的容器里进行，便可大大提高反应的产率。回答以下问题：

1. 写出A的化学式。
2. 写出A的生成的化学方程式。
3. 写出A和硫酸的反应的化学方程式（配平）。
4. 为什么A和硫酸的反应若在密闭容器里进行能提高C产率？

【解题思路】反磁性物质是不含未成对电子的。可见A里的铜的氧化态是+1而不是+2，因为 Cu^+ 的电子构型是 $3d^{10}$ ，无未成对电子， Cu^{2+} 的电子构型则是 $3d^9$ ，有一个未成对电子，应呈顺磁性。A应当是一种 $Cu(I)$ 盐。但不可能是 Cu_2SO_4 或 Cu_2SO_3 ，也不可能是 $CuHSO_4$ 或 $CuHSO_3$ ，更不可能是 $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 \dots$ 等。为了同时满足组成分析和结构分析的结果，只能是 $CuNH_4SO_3$ 。

我们发现，此题的典型错误是写出的A的化学式不能同时满足题面给出的所有限定。这反映出有的同学思维的不缜密。

有的同学以为，A应当是一种自己熟悉的物质，这是一种思想禁锢。上面写出的A的化学式尽管我们不熟悉，但非此莫属，不应当因不熟悉而怯步。

A是一种弱酸盐，它和硫酸反应时，放出的气体B应当是亚硫酸的分解产物二氧化硫。天蓝色的溶液应当是Cu(II)盐的颜色。Cu(I)氧化成Cu(II)，必有物质同时被还原，该物质应当就是深色沉淀C。它应当是Cu。这就是说，当A溶于硫酸时，Cu(I)歧化为Cu(II)和Cu。因而，Cu的理论产率最高只能达到50%。

若A和硫酸的反应在密闭容器里进行，反应放出的气体B，即SO₂，可以不断地还原溶液里的Cu(II)，即Cu(II)被还原成Cu(I)，Cu(I)发生歧化……。从电子得失相等的定量角度来考虑，二氧化硫是足足有余的。这就是说，在这种密闭容器里，由于反应放出的SO₂气体使容器的内压不断增高，有可能把Cu²⁺完全还原成金属铜。

【解】



4. 略

【评注】

1. 在反应2的配平过程里，若是忘记SO₂的两重性，是很难配平的。在这里，SO₂既是还原剂，反应后转化成SO₄²⁻；又是酸酐，反应后转化成SO₃²⁻。在氧化-还原反应里，类似的例子是大量的。例如：

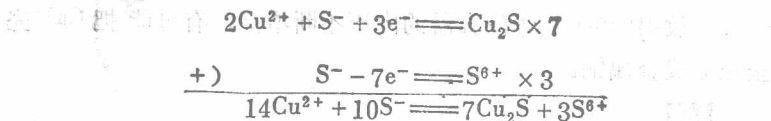


2. 在水溶液体系中, Cu(I) 不能以水合 Cu^+ 离子的形式在水溶液里大量存在, 只能以难溶物或络离子的形式存在。而且, 水溶液里的 Cu(I) 的络离子很容易被空气里的氧气氧化。

3. 此题不是杜撰, 是一个科研报告的改写。

【例3】某矿物学书籍载: 硫酸铜水溶液渗入地下与黄铁矿反应, 生成辉铜矿 (Cu_2S), 同时生成硫酸亚铁和硫酸, 总共 3 种产物。试写出配平的化学方程式。

【解题思路】黄铁矿的化学式是 FeS_2 , 其中的铁的氧化态为 +2, 硫的氧化态为 -1。反应后铁的氧化态不变, 硫的氧化态还原为 -2, 而反应前铜的氧化态为 +2, 反应后也还原了, 呈 +1 氧化态。 Cu_2S 的化学式是一定的。因而, 每生成一个 Cu_2S , 就有 2 个 Cu^{2+} 转化为 2 个 Cu^+ , 1 个 S^- 转化为 1 个 S^{2-} , 总共得到 3 个电子。那么, 还原剂是谁呢? 从题面给的反应产物可见, 只能是 S^- , 它本身被氧化成 S^{6+} 。于是有:



在水溶液里, S(VI) 以硫酸根的形式存在, 其中的氧来自水, 因此有:



再配入只起到保持溶液电中性作用的离子, 即得解:

【解】



【评注】

1. 若明确 S(-I) 氧化后的产物是硫酸根, 其中的氧是由水提供的, 则此题也可以用代数法来解:

$x\text{CuSO}_4 + y\text{FeS}_2 + z\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons x/2 \cdot \text{Cu}_2\text{S} + y\text{FeSO}_4 + z\text{H}_2\text{SO}_4$
式中的系数 “ x ” 代表铜原子数, “ y ” 代表铁原子数, “ z ” 代表 $1/2$ 氢原子数。

等式两边的硫原子数相等：

$$x + 2y = x/2 + y + z \quad (1)$$

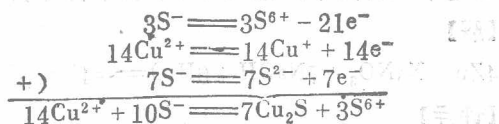
等式两边的硫酸根数相等：

$$x + z/4 = y + z \quad (2)$$

由(1),(2)两式可解得：

$$x = 14 (x = 7, \text{ 则 } x/2 = 3.5 \text{ 不合理}); z = 12, y = 5.$$

然后再用电子得失相等来验证，但要记住，S(-I)氧化成S(VI)的数目是水分子数的1/4，即： $z/4 = 3$ ，



把此式改写成离子方程式，即得：



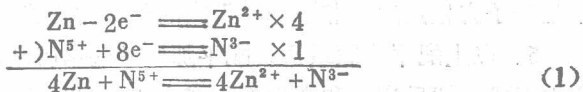
再配上使溶液保持电中性的离子，即得解。

2. 从某些山区里流出的泉水或地下水是不能用作生活用水的，此为一例。

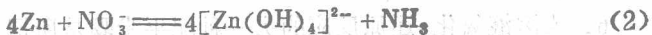
【例4】把锌粉投入用氢氧化钠碱化的硝酸钠溶液，有氨气产生。试写出配平的化学方程式。

【解题思路】这是一道典型的“缺胳膊断腿的”在水溶液里进行的氧化-还原反应。可用以下列步骤来解：

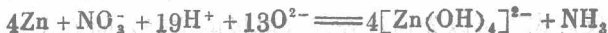
1. 先找出发生氧化和还原的元素，并进行电子配平：



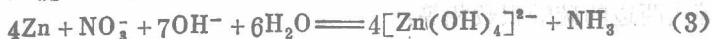
2. 将已电子配平的(1)式中的各元素写出它们的在反应条件下实际存在的物种的型体：



然后对(2)式进行原子配平：



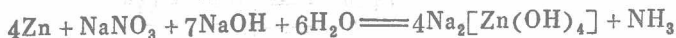
这里的原子配平通常只限于氧和氢。然后，按照给定的溶液的酸碱性，确定 H^+ 和 OH^- 的形态：



3. (3)称为离子方程式。此式的等式两边的电子数、离子总电荷数和各元素的原子数都是相等的。根据这“三相等”来检验(3)式，是一个不可少的步骤。

4. 最后，在(3)式里配入实际存在于溶液里的只起到保持溶液的电中性的离子，把(3)式改写成“分子方程式”，即得解：

【解】



【评注】

1. 把产物中的锌的型体写成锌离子(Zn^{2+})是典型错误之一。应当记住，水合 Zn^{2+} 离子只能在酸性溶液里存在。

2. 把产物中的氨分子写成铵离子也是一种典型错误。应当记住：铵离子只能在酸性溶液里存在。

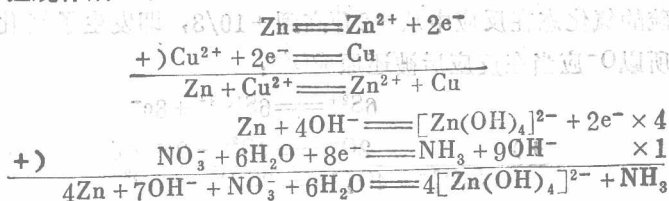
3. 不根据溶液的酸碱性来写氢离子和氢氧离子的型体是更为常见的典型错误。例如，不应该在上列方程式里写出 H^+ 离子来，因为题面给定的溶液是呈碱性的。

4. 离子方程式是把易溶的强电解质写成其完全电离的离子，其余物质则写成“分子”的型体（其余物质是指弱电解质、难溶物和气态物质）。经常见到的典型错误是那既不是离子方程式又不是分子方程式的“非驴非马”式的化学方程式。

5. 以上配平步骤最适合配平那些“缺胳膊断腿”的氧化-还原方程式，即反应物和产物都不齐全的，只知道氧化态变化的反应。熟练后，步骤可以合并，以节省书写的时间。但思考的顺序不宜改变。

6. 水溶液氧化-还原反应的另一种配平步骤是所谓“离子电子法”。这种方法是先写出包含电子的完整的“半反应式”。这种“半反应式”可以先通过查表（电极电位表）的方式来熟悉，

在掌握规律后可以顺手写出。例如：



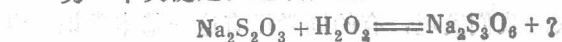
在“半反应式”里， e^- 表示电子，有 $n\text{e}^-$ 的一边称为氧化态，另一边称为还原态。作为非氧化-还原组分的氢(+1)和氧(-2)的形态有以下规律： H^+ （水合）常出现在氧化态一边， OH^- （水合）常出现在还原态一边。

掌握“半反应式”对进一步学习电化学理论，特别是电极电位，极有好处。

【例5】向硫代硫酸钠溶液里滴加过氧化氢，可以发生若干个平行反应，其中一个主要反应是把硫代硫酸钠转化为连三硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$)。试写出配平的化学方程式。

【解题思路】所谓“平行反应”是指同时发生的两个或多个反应，彼此间是相互独立的。在同时发生的平行反应中，在一定条件下，常常有一个是主要的。例如，金属和硝酸的反应有若干个平行反应，每个反应里，金属把硝酸还原成某一种氧化态，例如，+4，+3，+2，+1，0，-1，-2，-3都有可能。此题的题面告诉我们，过氧化氢除了可以把硫代硫酸钠转化成连三硫酸钠外，也有可能把硫代硫酸钠转化成其他型体，但是，不是出现在同一个反应里。换句话说，上述反应的产物里，含硫的化合物只有一个。值得指出的是：即便在题面里删去“平行”二字，也应当作如上理解。而我们看到的典型错误是，许多同学以为除了连三硫酸钠外还会有其他含硫产物：这是一种错误的理解。

另一个关键是：过氧化氢在反应后变成什么？即：



我们见到的典型错误是：不从氧化还原的基本概念出发来考虑，