

● 施 华 编著

Sai
qian
jixun

赛前集训

高中化学竞赛专题辅导

华东师范大学出版社



赛前集训

高中化学竞赛专题辅导

施 华 编著

华 东 师 范 大 学 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

高中化学竞赛专题辅导/施华编著. —上海:华东师范大学出版社, 2003. 9

(赛前集训)

ISBN 7-5617-3403-4

I. 高... II. 施... 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083425号

费 前 集 训

高中化学竞赛专题辅导

编 著 / 施 华

策划组稿 / 应向阳

责任编辑 / 审校部编辑工作组

特约编辑 / 林开利

封面设计 / 高 口

版式设计 / 蒋 克

出版发行 华东师范大学出版社

市场部 电话 021-62571961

传真 021-62860410

门市(邮购)电话 021-62869887

门市地址 华东师大校内先锋路口

业务电话 上海地区 021-62232873

华东 中南地区 021-62458734

华北 东北地区 021-62571961

西南 西北地区 021-62232893

业务传真 021-62860410 62602316

http: // www. ecnupress. com. cn

社 址 上海市中山北路 3663 号

邮编 200062

印 刷 者 华东师范大学印刷厂

开 本 890 × 1240 32 开

印 张 8

字 数 230 千字

版 次 2003 年 10 月第一版

印 次 2003 年 10 月第一次

印 数 11 000

书 号 ISBN 7-5617-3403-4 / G · 1824

定 价 12.00 元

出 版 人 朱杰人

(如发现本版图书有印订质量问题,请寄回本社市场部调换或电话 021-62865537 联系)

前 言

化学竞赛是一项非常复杂的系统工程,我国化学竞赛已经如火如荼地开展十几年了,它是一项有影响的中学生课外活动,以普及科学知识,激发青少年的科学兴趣,考查竞赛选手的逻辑能力和科学素养,从而选拔出具有创新能力的化学人才,并由点带面,探索发现科学人才的培养途径,引导和推动中学化学的素质教育。同时,也有选拔大学免试保送生和选拔参加国际化学奥林匹克竞赛选手的功能。

如何发现创新型的人才,如何培养具有良好思维品质、心理素质的创新型人才,是笔者十年来一直思考的问题,并进行了一些有益的探索。因为化学竞赛毕竟不同于一般意义上的化学教学,传统的、经典的化学教学已经不能适应当前基础教育改革的需要,更何况化学竞赛的教学。而且随着基础教育课程改革的进一步深入,在高中阶段如何开发优秀学生的潜能,培养学生的创新能力,为我国 21 世纪化学人才进行必要的储备,是当前一个紧迫而又重要的课题。笔者十多年来一直潜心探索中学生化学竞赛的教育价值,积累了一定的教学经验,期望通过这套书的出版,能使更多的立志于今后从事化学研究的同学们能够从中受益,并脱颖而出。

本书立足于全国化学竞赛初赛,兼顾全国化学竞赛复赛(化学冬令营)。具有以下几个特点:

1. 知识翔实得当

本书严格按照最新化学竞赛大纲的要求组织知识,全书共分为十个专题,每个专题都有简明的知识归纳,以方便优秀选手进行复习,做到心中有数。在知识归纳中,本书并不是大学知识的简单堆砌,而是站在高中化学知识的层次上,力求以高中学生的视野诠释化学竞赛知识,力求通俗易懂。这是本书区别于其他化学竞赛辅导用

书的最大亮点。

2. 注重辅导方法

每一个专题都配有围绕近年来全国化学竞赛初赛热点知识的典型例题及其详细解答,在解答中注重解答的思路和方法,力图做到授人以“渔”。这也是本书区别于其他竞赛辅导用书的另一个亮点。在典型例题中90%以上是作者自编的试题,试题新颖,灵活性强,有很好的思考空间。

3. 注意逐级推进

化学竞赛不是一蹴而就、一朝一夕而竟全功的,它有一个“生长”过程。本书针对不同层次的竞赛选手,提炼了一些我国近年来高考、省级、国家级和世界级竞赛典型的化学试题,但不是简单的罗列,而是加以改造,甚至是“面目全非”,使之更符合全国化学竞赛初赛的要求。

4. 做到及时评价

每一个专题后面均配备了不同水平、不同题型的试题,以此评价学生解决问题的能力。选题注重试题的典型性、针对性,注重新编和改造,体现开放和探究的特点,力求做到少而精,并学有所获。

5. 考查综合素质

本书的试题有相当一部分并不是单纯的化学知识,而是在解题过程中涉及数学、物理等知识及其思维方法,力求考查竞赛选手的综合素质,以便为复赛选拔优秀人才。

总之,本书包括了竞赛要求的知识内容和能力训练,编排层次分明,有针对性、可读性和实用性,可作为学生竞赛辅导用教材,也可作为教师辅导用参考教材。

在本书的编写过程中,笔者曾对化学竞赛中的某些问题请教了前国家队主教练严宣申先生,受到了严宣申先生的悉心指导和关怀,在此,表示衷心的感谢!

限于时间仓促和经验关系,加之绝大多数试题为笔者的原创,书中会有一些的疏漏和不妥之处,恳请读者批评指正。

与金牌零距离

我对化学竞赛的一点感言

陈德来

在北京大学燕园结束四年的大学生活即将赴美深造之际,接到中学化学竞赛指导老师施华的来电,要我谈一谈参加化学竞赛的感想和体会,内心不禁一阵惶恐,惴惴然。但转念一想,自己毕竟走完了化学竞赛的全过程,多多少少还有一些感言。下面,我斗胆把这些感受写出来,供参加化学竞赛的学弟学妹们参考。

回想参加化学竞赛的日子,我深深感到:化学竞赛能激发学习兴趣、拓展知识视野、锻炼思维能力。它是现代化学教育不可或缺的组成部分。相比于数理竞赛,化学竞赛不是脑筋急转弯,它需要广博、扎实的知识功底和雄厚、灵活的理论素养,它更加强调知识面和综合能力。就这一点而言,聪明并不是化学竞赛的根本,勤学苦练才是关键。广博的知识,来自于学习兴趣,而钻研则又是增强兴趣的最好方法。在化学的学习中要注意对同一个知识点进行比较、归纳、总结,因为化学在很大程度上是定性的。但是,化学并不仅仅满足于对信息的简单收集,化学需要理论解释,化学希望预测未来。简言之,化学是一门对理论分析和经验积累都具有较高要求的学科。

化学知识的积累来不得半点取巧,必须广博,又必须精专,没有这一点坚实的基础,再好的思路也是空中楼阁,无法用之解题。有些题目要求很专业的知识,然而即使对这方面知识所知不多,只要有清晰的思路也可以很容易地获得正确的答案。此时,思路就成了解题的利器了。

化学竞赛的很多选题来自于日常生活,来自于科学前沿。它要

求学生能够自觉地留意周围,多想多问,以此激发学生对未知前沿的兴趣,减少对科学研究的神秘感,增加学习的目的性和自信心。

就化学竞赛中的解题方法而言,我的感受是:奇招、妙招并不是高招,对问题真正的把握和理解才最为重要。透过现象看本质,化学竞赛讲究的是灵活、科学地运用基本原理解释千变万化的客观现象;看到本质找方法。化学竞赛要求的是自觉地运用基本方法解释复杂多变的实际问题。从问题的现象抓住问题的本质,由问题的本质反过来把问题解决,这是化学竞赛的方法。

有很多竞赛书上对解题思路进行了分析整理,这固然十分必要,但我以为解题的思路是因题而异的。在化学竞赛中,很难、甚至于不可能见到两道完全相似的题型,也不可能用同一种思路去解决所有的题目。题目是多变的,思路也要随机应变。我解题的一般步骤是先看题目的主干,再看要解出结果需要哪些条件,或者需要解释哪些问题,抓问题的主要矛盾。经过上面两步,一道很长、很复杂的题也许在解题中只剩下短短的关键几句了,就很容易理出解题的脉络了。写起来很简单,可是在应用中就需要自己去揣摩了,所谓运用之妙,存乎一心,也许就是这个意思。

总之,化学竞赛不仅能够激发学生的学习兴趣,扩大学生的知识面,这对于学生今后的继续深造也大有裨益。从我个人经历来看,中学的化学竞赛使我较早地从较为全面的视野了解到化学的各个方向。这使得我在以后的大学学习中能够较为清晰地把握住化学的各个分支,大大方便了学习。化学竞赛讲求自学,也就是自我主动地学习,这一点十分重要,因为它是大学中惟一能够奏效的学习方法。中学化学竞赛的训练,使我较早地培养起这种学习习惯。它为我的大学学习打下了良好的基础。回首我的大学学习,中学的化学竞赛的确起着十分重要的影响。

目 录

第一讲	化学反应	1
第二讲	原子核和核化学反应	32
第三讲	化学键与分子结构	52
第四讲	等电子体及其应用	81
第五讲	晶体结构	96
第六讲	非水溶剂问题	127
第七讲	电化学知识	150
第八讲	配位化合物知识	175
第九讲	有机化合物的合成	201
第十讲	化学实验设计	226

第一讲 化学反应

知识梳理

一、化学反应的分类

化学作为一门核心学科,有其自身特点:既有定性的理论,又有定量理论,而以半定性、半定量的理论为主。相比于数学和物理,化学所探讨的体系十分庞大和复杂,仅仅靠求解一个包含有几个摩尔未知数的方程组,其难度可想而知。因此,从最基本的理论严格地、一步步地推导来解释我们实际所观察到的化学现象,不仅不可能,而且没有必要。通常,化学采取的一种行之有效的途径是:从一类现象解释另一类现象,由一组性质去估测另一组性质。这就要求我们对客观现象和性质进行描述、分类、归纳和总结,从而绘制出自己的知识网络。

化学家将林林总总的化学反应进行分类,将化学反应类型“简化”,便于化学学习。

从笔者的学习体会看,在众多的化学反应中,基本的无机化学反应和有机化学反应主要有加成反应、取代反应、缩合反应三种反应类型,其他化学反应类型均可以从这三种反应类型演化得到。比如:水解反应、复分解反应等都应属于取代反应范畴;消去反应应属于“广义”上的脱水反应等。

下面,我们简要理解上述几种化学反应的本质。

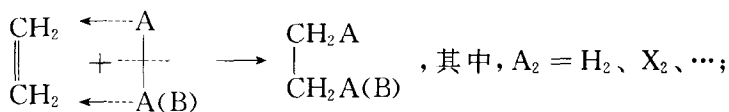
1. 加成反应

加成反应具有如下特点:(1)只有含不饱和键的物质才能发生加成反应;(2)含不饱和键物质可与某些单质或化合物反应;含多个

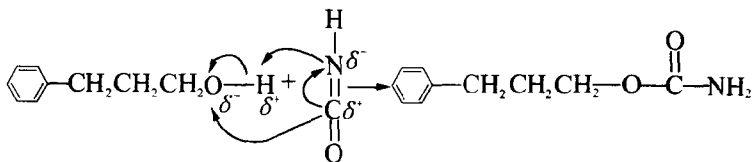
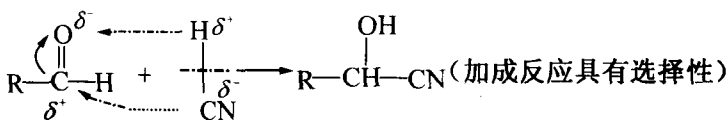
不饱和键的物质加成,条件不同,产物也可能不同,属于竞争反应;

(3) 加成产物可能是链状化合物,也可能是环状化合物。

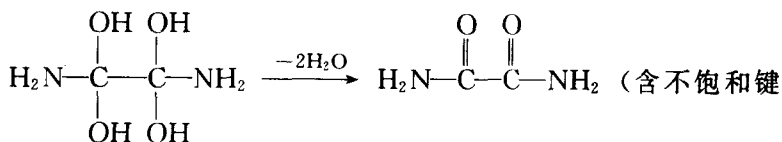
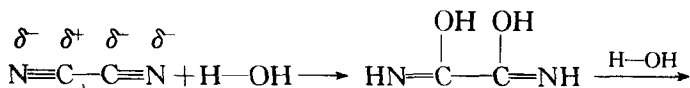
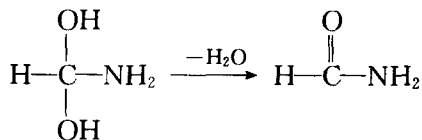
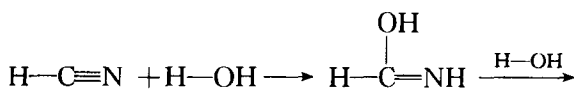
不对称加成具有选择性,加成反应的本质为异性电荷相吸:



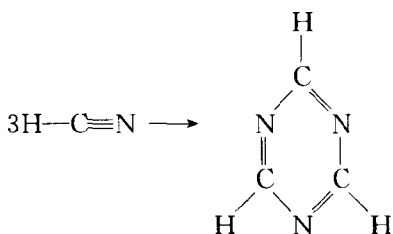
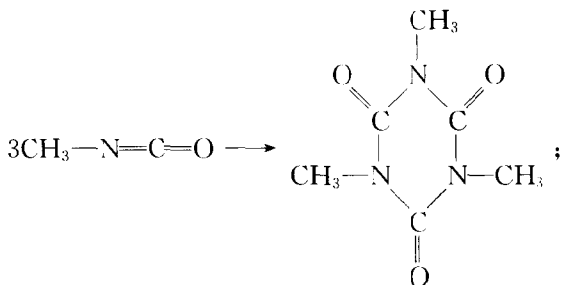
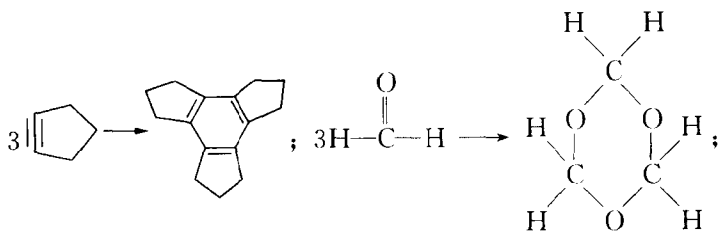
A—B=H—OH、NH₂—H、C₂H₅O—H、CH₃CO—OH等。如:



(加成反应具有竞争性)



的无机化合物的加成反应)



(三分子加成反应。请思考：为什么一般发生三分子加成反应呢？请从几何角度思考！)

2. 取代反应

取代反应就是带正电基团替换另一反应物中带正电的基团，反应物之间相互交换成分。我们可以把它写成 AB 型式，AB 的水解反应就是它和 H_2O 发生取代反应，不论 AB 是离子型或共价型的，只要 A 显正性(而不论其价数高低)，水解时必和 H_2O 中负性的 OH^- 结合；负性的 B(也不论其价数)必和 H_2O 中正性的 H^+ 结合。即使是 Cl_2 和 H_2O 的反应，也是因为 $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$ (异裂)并分别和 OH^- 、 H^+ 结合的结果。总之水解是发生在 4 种微粒 A^+ 、 B^- 、 H^+ 、 OH^- 间，且以“正”、“负”结合的复分解反应。即：带正电荷的微粒取代带正电荷的微粒，带负电荷的微粒取代带负电荷的微粒。

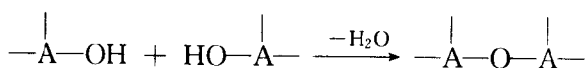
3. 缩合反应

如果把脱去小分子,如 H_2O 、 HCl 、 NH_3 等叫做缩合反应,那么酯化、消去、硝化等均具有缩合特征。缩合的前提是分(离)子中含有可缩去小分子的“基团”,分(离)子中所含这些“基团”的数目,表明它有几次缩合的机会。缩合反应最为常见的就是脱水反应。

(1) 含氧酸的缩合

含氧酸(包括酸式含氧酸根,下略)缩合的前提是分子含有羟基,即含氧酸在不表现为强酸的条件下,就有可能发生缩合反应。

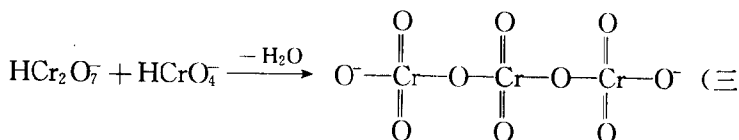
① 含氧酸仅含一个 $-\text{OH}$, 则只能缩合一次。如:



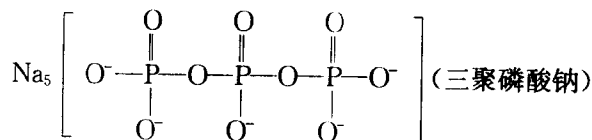
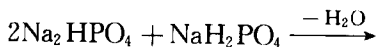
如 $2\text{HClO}_4 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Cl}_2\text{O}_7$, 同理形成 Mn_2O_7 、 N_2O_5 ; 其他如 $2\text{KHSO}_4 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}/\Delta} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{HCrO}_4^- \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。绝大多数 AOA 键角 $< 180^\circ$ 。

② 含氧酸含 2 个 $-\text{OH}$ 。若仅缩合一次,产物结构同①。若缩合两次,则产物为:

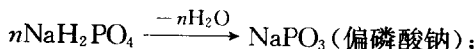
(a) 有限的链状结构:

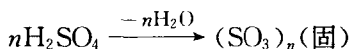


铬酸)



无限的长链状结构:



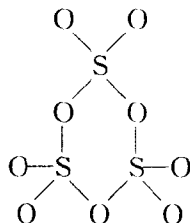


产物化学式判断如下：设原先为 AO_4 (不写 H 和价数)，缩合一次成 A_2O_7 ，相当于每个 AO_4 失 0.5 个 O； A_2O_7 和 AO_4 再缩合一次成 A_3O_{10} (三缩二)，首末端 AO_4 各失 0.5 个 O，中间 AO_4 失 (2×0.5) 个 O，共失 2 个 O；推论：四缩三、五缩四、…。当 n 很大时，设 $n = 10\,000$ ，缩去 9 999 个 O，产物化学式可近似为 AO_3 。也可先推出通式，再用极限的方法求得。

(b) 环状：

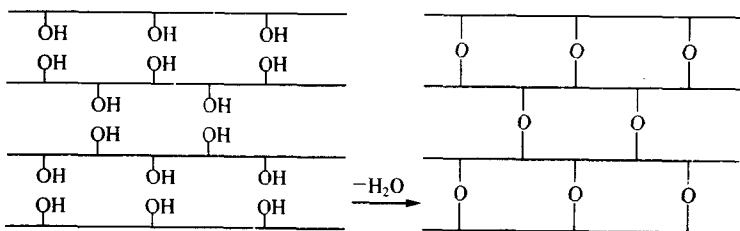
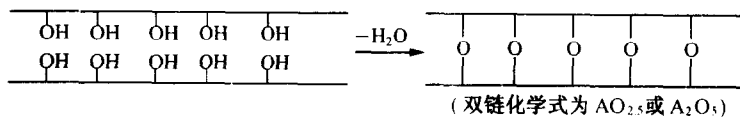
如前述 A_3O_{10} ，首尾再缩合一次成环 $-\text{A}_3\text{O}_9$ ，如 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ，环三磷酸钠，

S_3O_9 即一种固态 SO_3 ：



③ 含氧酸含三个 OH。缩合一次、二次产物的结构。组成同①、②，缩合三次的产物有如下几种方式：

(a) 链间再次缩合：



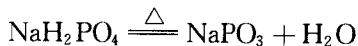
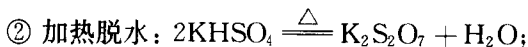
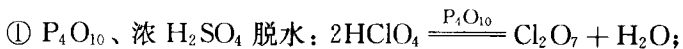
层状结构，化学式为 $\text{AO}_{2.7}$ 或 A_2O_5

(b) 环— A_3O_9 与 AO_4 缩去 3 个 O 成 A_2O_5 或 A_4O_{10} , 如 P_4O_{10} 。

④ 含氧酸含四个—OH。化学式为 $AO_{2.5}$ 的层状结构之间, 再缩合一次得化学式为 AO_2 的骨架状产物。如 SiO_2 。

(2) 含氧酸缩水的条件

发生缩合反应条件有:



③ 调节溶液的 pH:



可以想象, 需用 P_4O_{10} 脱 H_2O 得到的产物, 遇 H_2O 可能发生剧烈反应, 如 Cl_2O_7 、 N_2O_5 与 H_2O 发生剧烈反应, 最剧烈时可能发生爆炸。加热脱水的产物, 有些和 H_2O 发生较剧烈的反应, 如 $K_2S_2O_7$ 溶于 H_2O 有两个热效应, 开始是吸热(是溶解吸热)效应, 在约 3 min 时, 有明显的放热效应, 表明发生了 $S_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HSO_4^-$ 反应。但在室温下, $NaPO_3$ 在水中完全转化为 NaH_2PO_4 约需一年时间。

调节 pH, 一般 $c(H^+)$ 增大, 发生缩合, 其产物在 $c(H^+)$ 减少时, 发生水解。室温下易缩合的产物, 遇 H_2O 不易发生水解。如硅酸盐、硅橡胶。

(3) 其他的缩合作用

缩合作用可以发生在同种分(离)子之间或不同种分(离)子之间。

可能发生缩合的基团, 除羟基外, 还有羧酸、醇、酚、氨基化合物、氯化物、…。 $RCOOH$ 之间脱 H_2O 成酸酐, 如 CH_3COOH 脱 H_2O 得 $(CH_3CO)_2O$ (乙酸酐); $RCOOH$ 与 $R'OH$ 间脱 H_2O 为酯化反应; ROH 与 $R'OH$ 间脱 H_2O 成醚; $RCOOH$ 与 $R'NH_2$ 间脱 H_2O 成

RCONHR'.

从脱除小分子化合物角度看,可认为硝化、磺酸化等都具有缩合的特征。

再者,分子内的“消去”反应,如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_4$,

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ (己内酰胺)

脱去小分子化合物后产物的结构不外乎有:

① 分子内脱去小分子化合物后产物(a)有重键,如 C_2H_4 ;
(b)成环状物,如己内酰胺。

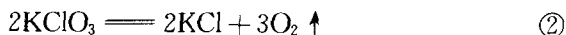
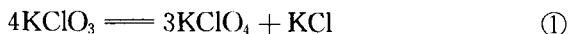
② 同种或不同种分(离)子间脱去小分子化合物后产物的组成和结构,已如前述。其他例,可认为 1 mol 油脂是 1 mol 丙三醇和 3 mol 羧酸酯化的产物。酚醛树脂、的确良、尼龙等也都是缩(合)或聚(合)的产物。

二、化学反应的本质

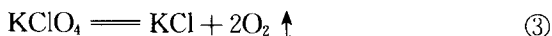
化学反应之所以能够发生,是因为在该化学反应中存在着一个“内驱动力”,即要始终把握住化学反应的能量关系。化学反应如果能够发生,应该是内能较高的物质转化为内能较低的物质,只有这样,化学反应才能够自发发生。正如高山上的水往低处流一样,高山上的水与低处的水(以低处作为零势能面)相较,存在着一个重力势能。因此,在化学反应的学习中,要始终把握住能量关系。

有时一个化学反应的途径可能有多种,究竟是哪一种途径,或者是以哪一种途径为主,这主要取决于反应物、生成的本性,以及几种途径的能量变化的差别。

如:若氯酸钾晶体在单独加热时,先发生下列反应:



温度继续升高,又发生高氯酸钾分解反应:

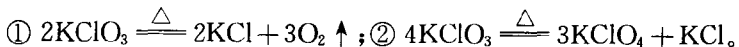


实验发现:氯酸钾晶体单独加热: 360°C 有一个吸热现象,这是

氯酸钾熔融;500℃发生放热现象,这是发生了①反应;580℃又是一个放热现象,这是发生了②反应;770℃发生吸热现象,这是发生了③反应。

若用二氧化锰作催化剂,分解温度明显下降。化学变化和许多物理变化常伴随着吸热或放热现象(效应)。氯酸钾和二氧化锰混匀加热:350℃有一个放热反应,这是氯酸钾分解生成氧气和氯化钾;770℃则是吸热过程,这是氯化钾熔融。

因此,KClO₃热分解,存在两种途径:



这两种途径属于竞争反应,在不同的温度下,其“竞争力”是不相同的。

例题精讲

例 1 1912年,Favorsky教授研究以不同数目的原子将三键插入环烃中的可行性。他尝试用金属钠处理化合物A(化学式C₅H₆Br₂,含五元环),欲得产物B,而事实上却得到芳香化合物C(化学式C₁₅H₁₈)。

1. 请画出A、B、C的结构简式:A的结构式_____ ;B的结构式_____ ;C的结构式_____。

2. 为什么该反应得不到化合物B却得到化合物C?

3. 我们可以用核磁共振来确定氢原子的化学环境,以此研究物质的结构。不同的氢原子就有不同的质子信号,根据质子信号的强度可以确定不同化学环境的氢原子的数目。试问化合物C的质子信号有几种?其强度之比为多少?

4. 预期用过量酸性高锰酸钾溶液处理C,得到的产物是D,请写出D的结构式。

【分析】 本题本质上是考查化学反应。解答此题的关键是要弄清楚加成反应的本质。其思路如下:

1. 对比产物C的化学式(C₁₅H₁₈)和起始物A的化学式(C₅H₆Br₂)可见一个C分子是3个A分子脱去溴原子连接而成的,

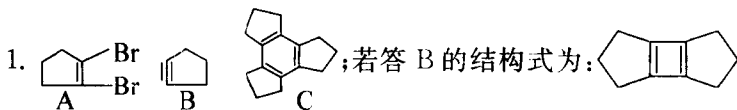
而且 A 转化为 C 的反应是用金属钠消除 A 分子中的溴原子。

2. 试题利用 A 是溴代环戊烯和 C 是芳香化合物两个信息同时限定了 A 和 C 的结构。溴代环戊烯因溴原子连在不同碳原子上而有多重位置异构体,它们与金属钠反应失去溴连接的方式更多。但是,为满足 C 是化学式为 $C_{15}H_{18}$ 的芳香化合物(至少要有一个含共轭双键的苯环)的条件。则 A 必须是 1,2-二溴环戊烯。

3. 为什么 A 与金属钠反应会得到 C 呢? 如果竞赛选手联想起中学化学里学过乙炔合成苯的反应,就会想到 A 脱去溴首先得到的应是含 $C\equiv C$ 键的环戊炔(B)。既然乙炔经催化可三聚成苯,对比乙炔和环戊炔的结构,理应联想到中学化学学到:乙炔的碳氢处在一条直线上(《化学读本》的 sp 杂化当然有帮助,属竞赛大纲要求,但并非必需),环戊炔的炔碳在五元环上,其不稳定性就不至犹豫,不需催化剂也会聚合就在意料之中。

4. C 的氧化可看成是苯环的侧链碳原子的氧化。中学化学里讲过甲苯氧化得苯甲酸,1998 年初赛赛题就曾考查了芳香烃侧链氧化的规律,所以由 C 得出 D 应该不是困难的事。但是,这里仍有很强的智力因素,竞赛选手若被 C 的复杂结构迷惑住,不注意分子的核心部位是一个苯环,对题目给出的 C 是芳香化合物的信息视而不见,从而 D 是什么就很难答上来,到事后才恍然大悟。

【解答】



亦可。

2. B 不稳定(注:前者的炔碳原子通常为 sp 杂化轨道,属线性稳定,环炔的张力太大;后者为反芳香性)

3. 两种,和苯环相连的碳原子上的氢原子化学环境相同,与苯环不相连的碳原子上的氢原子是另一种化学环境,其氢原子个数比为 $(2+2)\times 3:2\times 3=2:1$,因此两种氢原子的质子信号强度之比为 2:1。