

高一^年级



叶佩玉
施华
编著

总主编 王祖浩

化学竞赛 教程

华东师范大学出版社

总主编 王祖浩

编 著 叶佩玉 施 华

化学竞赛教程

高一年级
(第二版)

华东师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学竞赛教程. 高一年级/叶佩玉、施华编著. —上海: 华东师范大学出版社, 2002. 1

ISBN 7-5617-2798-4

I. 化... II. ①叶... ②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(2001)第 076570 号

化学竞赛教程

· 高一年级 ·

总 主 编 王祖浩
编 著 叶佩玉 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 林丹利
封面设计 高 山
版式设计 蒋 克

出版发行 华东师范大学出版社
市场部 电话 021-62865537
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 宜兴市德胜印刷有限公司印刷
开 本 890 × 1240 32 开
印 张 12
字 数 340 千字
版 次 2006 年 1 月第二版
印 次 2006 年 1 月第 11 次
书 号 ISBN 7-5617-2798-4 / G · 1371
定 价 14.00 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)



叶佩玉 上海市特级教师，先后毕业于华东师范大学化学系，瑞士 Neuchatel 大学理学院化学学院。从事中学化学基础教学和化学奥林匹克选手的培养工作，构建了“自主学习”的化学教学模式，并带领学生开展了卓有成效的研究性学习。辅导的学生曾在国际化学奥林匹克中多次获得金牌。主编和参编了28部著作，在国内外杂志上发表论文37篇，获“上海市园丁奖”等26项表彰。



施华 华东师大二附中高级教师，中国化学会会员。长期从事理科实验班的教学和化学奥林匹克选手的培养工作。辅导的学生曾在国际化学奥林匹克获得银牌，并在全国化学竞赛中多次获得一等奖。曾获湖南省“九芝英才导师奖”、湖南省省直机关十佳青年等多项表彰。主编和参编了多部著作，发表论文30余篇。

第一版序

到2001年,国际化学奥林匹克竞赛(IChO)已经进行了33届。作为爱好化学的中学生参与的级别最高的国际竞赛,为全世界的中学生提供了一个增长知识、探索研究、展现创造能力的机会,已受到愈来愈多国家的高度重视。我国从1988年参加此项竞赛以来,不仅取得了很好的成绩,更重要的是激励了广大中学生学习和探究化学的兴趣,加深了对化学这一重要学科的认识,其中有很多学生将化学作为自己毕生从事的专业,有不少同学已取得了十分可喜的成绩。

为帮助中学生学好化学,并提供给中学教师有关化学竞赛培训方面的参考资料,目前已有多种版本的参考书面世。以王祖浩教授为主编的这套化学竞赛教程从高中学生的实际水平和现有基础出发,循序渐进,按照高中新教材并结合中国化学会全国高中学生化学竞赛大纲的要求编写,内容丰富,针对性强,适合不同水平的高中学生学习。从笔者多年从事化学奥林匹克选手培养的经历来看,本书不失为一套好的教程,特此向广大的读者推荐。

中国化学会理事

中国化学会化学教育委员会副主任

曹居东

2001.11 于北京

前 言

多年来,我们一直被一项神圣的事业所吸引,那就是培养出能在国际中学生化学奥林匹克中披荆斩棘、勇创佳绩的优秀学子。盛夏之际,捷报频传,喜悦、激动的心情自是难以言表。然而,探索的步伐,永无止境。

每当冷静下来,我们深思:在化学教学中,仅着眼于培养少数奥林匹克选手是不够的,怎样使更多的学生喜爱化学,通过学习化学提升学生科学探究的能力,让每一个学生充分认识自己的思维潜力,是21世纪社会发展对化学教育提出的新要求。

今天,培养创新人才成为全社会所关注的课题,基础教育课程改革面临新的挑战。在高中阶段,如何挖掘具有创造性潜能的学生,充分发挥其创新能力;如何让学生掌握学习化学的科学方法,提高学习效率;如何提升学生的竞赛意识和培养其执着的科学探究精神等一系列问题亟待解决,我们深感任重而道远!

2003年教育部颁发的《普通高中化学课程标准(实验)》明确提出以学生的发展为本,进一步提高学生的科学素养水平,培养学生的创新精神。新的高中化学课程体系为学生的发展提供了较好的基础,特别是选修课程中的《化学与生活》、《化学与技术》、《物质结构与性质》、《化学反应原理》、《实验化学》、《有机化学基础》等模块,使学生专业知识的视野进一步拓展,学生能领略到更丰富的化学思维素材和化学研究的方法,为一部分有志于化学研究的中学生提供了较高水平的基础,也为广大的化学竞赛爱好者学习化学提供了更多的机会。

因此,着眼于提高学生的科学素养水平和创新能力,培养更多的化学人才,我们在研究了高中化学选修课程内容的基础上,力求找出化学竞赛与新课程的切合点,将多年优秀教师探索中学生化学竞赛能力的丰富经验整理出来,融入《化学竞赛教程》修订版中。

本教程在编写和修订过程中,注意突出如下几个特色:

1. 重视基础：每一讲的内容编排力求体现高中化学课程标准和教材中的核心概念和原理，既能起到巩固知识的作用，又能兼顾在新课教学中培养学生的竞赛意识，训练学生的思维方法，为有计划地发现和培养更多的化学爱好者提供良好的基础。

2. 注重方法：每一讲的“重点提示”立足于课程标准和教科书，分析化学知识的“生长点”和典型的化学思维方法；鉴于好的思维方法是学习成功的重要基础，特在“例题研究”中突出方法要素在形成清晰解题思路中的重要作用。

3. 逐级推进：本教程以高中知识内容和思想方法为依据，提炼历年的高考和省级、国家级化学竞赛试题的解题思维规律，旨在开拓学生的思维空间，循序渐进，培养学生解决各类化学问题的能力。

4. 及时评价：在每一讲后配置了不同题型、不同水平的试题来评价学生问题解决的能力。A级习题侧重基础知识和方法，B级习题强调习题的灵活性和综合性。选题时注重新编和改进，体现典型性、针对性、开放性和探究性等特征。

“他山之石，可以攻玉”，期望通过这套教程，使更多有志于未来从事化学研究的同学能早日脱颖而出。而对于我们广大的教师而言，这是一个长期的目标，“路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。”

最后，对在百忙中审阅了第一版书稿并作序的原中国化学会化学教育委员会副主任曹居东教授，表示衷心的感谢！

本教程由华东师范大学化学系博士生导师王祖浩教授任总主编，高一分册由叶佩玉、施华两位同志编写。限于水平和时间，难免存在不足，敬请广大读者批评赐教！

编者

2005年12月

目 录

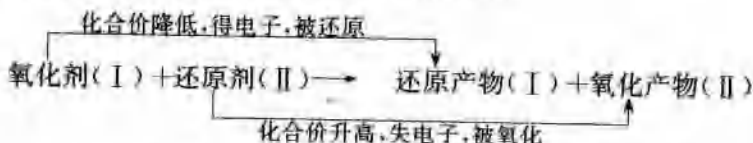
第一讲	氧化还原反应	1
第二讲	离子反应	27
第三讲	化学反应中的能量变化	43
第四讲	钠和钠的化合物	52
第五讲	碱金属元素	71
第六讲	物质的量 气体摩尔体积	91
第七讲	物质的量浓度	109
第八讲	氯和氯的化合物	125
第九讲	卤族元素	143
第十讲	原子结构	165
第十一讲	元素周期律和元素周期表	182
第十二讲	化学键	198
第十三讲	极性分子与非极性分子	226
第十四讲	硫和硫的氧化物	239
第十五讲	硫酸和硫酸盐	256
第十六讲	氧族元素	272
第十七讲	碳族元素	287
第十八讲	无机非金属材料	307
化学竞赛能力测试题(一)		319
化学竞赛能力测试题(二)		328
参考答案		336

第一讲 氧化还原反应

本讲重点提示

1. 氧化还原反应的本质

氧化还原反应是指在化学反应中,元素的化合价发生升降的反应(一种或几种元素的化合价升高,而另一种或几种元素的化合价降低)。氧化剂是元素化合价降低的反应物,化合价降低后的生成物为还原产物;还原剂是元素化合价升高的反应物,化合价升高后的生成物为氧化产物。因此氧化还原反应可表示为:



氧化还原反应的本质是反应过程中得失电子总数相等。在解题过程中要经常使用这一原则,预测反应物或反应产物的化合价及其存在形态。

2. 氧化还原反应的表示方法

配平时,可用单桥线或双桥线表示电子的得失,若题中明确要求标明电子的转移方向,则只能用单桥线表示。双桥线的表示方法是用箭头把包含同一元素化合价升高或降低的反应物和生成物连接起来,其箭头不表示电子的转移方向;而单桥线是用箭头把反应物与反应物(氧化剂和还原剂)连接起来,箭头表明电子的转移方向,电子由还原剂给出,其化合价升高,氧化剂得到,化合价降低。在表示时,箭头要对准化合价发生升降变化的元素。

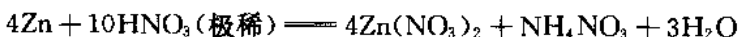
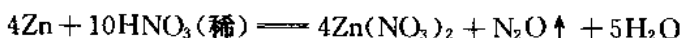
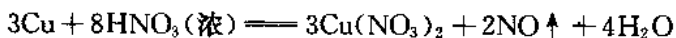
3. 影响氧化还原反应的因素

具有氧化性和还原性的物质不一定发生氧化还原反应。它由许多因素决定：

(1) 氧化剂、还原剂的相对强弱

在初中，我们学习了金属活动顺序表，不知大家思考过没有：为什么排在氢后面的金属不能和酸反应产生氢气，而排在氢前面的金属却能将酸中的氢置换出来呢？这说明并不是任何一种氧化剂跟任何一种还原剂都能发生氧化还原反应的，判断物质之间能否发生氧化还原反应要根据物质氧化还原的电极电位。有关电极电位理论可参考本教程高三分册。

考察如下反应：



产物不同的原因在于氧化剂、还原剂的氧化还原性的差异：锌的还原性较铜强，故能将 $\overset{+5}{\text{N}}$ 还原为 $\overset{+1}{\text{N}}$ ；硝酸浓度不同，被锌还原的程度也不同。一般说来，同一金属与浓硝酸反应，其还原产物为 NO_2 ；与较稀硝酸反应，其还原产物为 NO ；与极稀硝酸反应，其还原产物为 N_2O ，甚至是 NH_3 （产生的 NH_3 进一步与 HNO_3 反应生成 NH_4NO_3 ）。需要指出的是：上面的两个反应并不能说明稀硝酸的氧化性强于浓硝酸的氧化性，相反浓硝酸的氧化性要比稀硝酸的氧化性强。也就是说还原产物化合价的高低不能说明氧化剂的氧化性强弱。

(2) 溶液的浓度

从上面的两个反应，我们可以看出，溶液的浓度对氧化还原反应有影响。另外，初中我们学习的浓硫酸性质也能说明：浓硫酸在加热的条件下能与 Cu 反应，而稀硫酸不能与 Cu 发生反应。

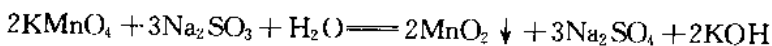
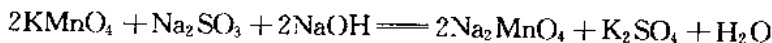
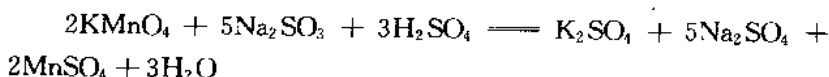
(3) 温度

大量事实说明：温度的高低对氧化还原反应有着较大影响，甚至影响氧化还原反应的方向。例如，浓硫酸在加热的条件下能与 Cu

反应,生成硫酸铜、二氧化硫和水,而浓硫酸在不加热时则不能与 Cu 发生反应。又比如: NH_4NO_3 在常温时不发生分解,而在 $170^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ 时分解生成 N_2O 和水,在 300°C 以上时生成 N_2 、 O_2 和 H_2O 。

(4) 物质发生反应的介质

溶液的介质对氧化还原反应的影响较大,一般说来酸性介质能增强氧化剂的氧化能力,而在碱性介质中,氧化剂的氧化能力减弱。(这一点可用大学里的能斯特方程加以定量说明,有兴趣的同学可以去查阅本教程高三分册。)例如:



从上面的三个反应可以看出:在酸性介质中, MnO_4^- (紫色)还原成 Mn^{2+} (微红或近于无色);在碱性介质中, MnO_4^- 还原成 MnO_4^{2-} (绿色);在中性介质中, MnO_4^- 还原为 MnO_2 沉淀(棕黑色)。由此可见, KMnO_4 在酸性条件下氧化性最强,在中性或弱碱性条件下次之,在强碱性条件下最弱。

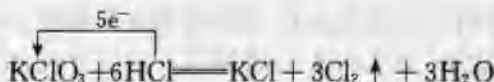
4. 氧化还原性相对强弱比较

(1) 氧化性:氧化剂 > 氧化产物;还原性:还原剂 > 还原产物。

(2) 中间化合价的元素既具有氧化性,又具有还原性。如 H_2O_2 中的氧为 -1 价,当它遇到强氧化剂时, H_2O_2 中的部分氧化合价升高,变为 O_2 ,作还原剂;当它遇更强的还原剂时, H_2O_2 中的氧化合价降低,变为 H_2O ,作氧化剂。

(3) 含同一种元素的物质发生氧化还原反应时,相邻价态的不发生反应;反之,则发生反应。如:浓 H_2SO_4 不和 SO_2 反应,但能和 S 或 H_2S 反应。

(4) 同一种元素化合价发生升降变化时,化合价不能交叉。即化合价高的降低后仍然较高,至少相等。例如,实验室可用 KClO_3 与 HCl 反应制取 Cl_2 ;



如果不知道上述原理,极有可能将电子得失数误认为是 $6e^-$ 。这样,化合价就发生了交叉。当然要判断氧化还原反应是否发生最基本的方法是用电极电位加以判断。

(5) 氧化还原反应有先后过程。即对于同一种氧化剂而言,还原能力强的物质先反应,还原能力弱的物质后反应,反之亦然。例如: Fe^{3+} 加入含 Br^- 和 I^- 的混合溶液中, Fe^{3+} 先把 I^- 氧化成 I_2 , 最后才把 Br^- 氧化成 Br_2 , 当然上面的反应比较复杂,远没有所写的这么简单。

知识扩展与迁移

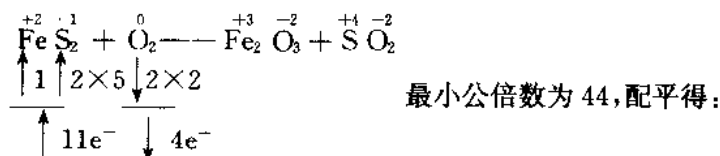
一、氧化还原反应方程式的配平

氧化还原反应方程式的配平历来是高考和化学竞赛命题的热点和难点,其常用的配平方法有:观察法、最小公倍数法等。但是,对于复杂氧化还原反应方程式的配平,上述几种方法还远远不够,还需要其他的方法。笔者所指的复杂氧化还原反应有下列四种类型:(1) 同一反应物或生成物的元素化合价同升或同降的氧化还原反应;(2) 同一种元素之间发生的较复杂的氧化还原反应;(3) 具有多套系数的氧化还原反应。这两类复杂的氧化还原方程式若用上述方法配平比较困难,甚至不可能配平。(4) 氧化还原反应方程式中,元素的氧化数很难确定,用氧化数法配平存在困难。下面,就上述三类氧化还原方程式的配平方法做一下探讨。

1. 最小公倍数法

较复杂的氧化还原反应中,反应物或生成物的元素化合价同时升高或同时降低,在配平时,要把反应物或生成物中同升或同降的元素看作一个整体,然后再加以配平。例如,硫酸的工业制法的第一个反应: $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$, 该反应中 FeS_2 的 Fe、S 元素的化合价同时升高,要把它看作一个整体,把它们失去的总电子数计算出

来,另外 O_2 的 O 元素化合价降低,计算它得到的电子数,最后根据电子得失总数相等进行配平。



2. 待定系数法

同一种元素之间发生的氧化还原反应,一般遵循下列原理:相邻氧化态之间不发生反应,不相邻氧化态之间能发生反应,且氧化产物和还原产物中的氧化数对向进行,或发生归中反应(注意:反应后氧化态不能交叉,即高氧化态降低后的值仍然较高,至少和低氧化态升高后的值相等,即发生归中反应,可根据电极电位的知识说明)。

如: $\overset{-2}{S} - \overset{0}{S} - \overset{+4}{S} - \overset{+6}{S}$ 中, SO_2 不与浓硫酸反应, S 可与浓硫酸反应,生成 SO_2 ; H_2S 可与浓硫酸反应: $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \longrightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \longrightarrow 4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 。但如果有些反应不符合上述原则,如: $\text{P}_2\text{I}_4 + \text{P}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PH}_4\text{I} + \text{H}_3\text{PO}_4$, 怎样进行配平呢? 这类氧化还原反应用待定系数法配平比较简单。

(1) 原理

待定系数法是一种数学方法,用它配平化学反应方程式的优点是:配平过程中既不涉及复杂氧化还原反应产物来自哪一种反应物,又不必写出变价元素的氧化数或半反应,它只需要使用质量守恒定律,根据方程式等号两端同种原子数相等的关系列方程求解,从而得到正确的配平系数。

(2) 方法

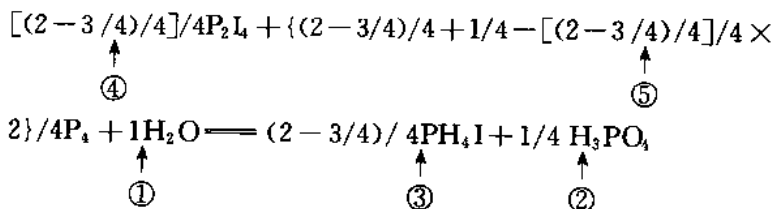
如果完全按照数学中的待定系数法设未知数求解比较麻烦。我们可以设某物质(可以是反应物,也可以是生成物)的系数为 1,该物质要能控制两种或两种以上的元素,其他与之无关的物质可设未知数解方程。解得的数值可能是整数,也可能是分数。若是分数,要将

所得系数化简为整数。这样做可以简化解方程的步骤。

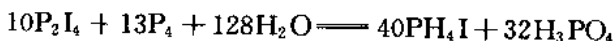
【例1】 配平下列氧化还原反应方程式： $\text{P}_2\text{I}_4 + \text{P}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PH}_4\text{I} + \text{H}_3\text{PO}_4$

(1996年北京市化学竞赛试题)

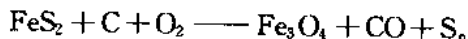
【解题研究】 我们可以假定 H_2O 的系数为 1, 由此可确定 H_3PO_4 中的氧元素, 继而确定 PH_4I 中的氢元素, 再确定碘元素, 最后确定磷元素。这样做可以避免求解多元一次方程。解答步骤表示如下:



式中④⑤①③②表示配平该氧化还原反应的顺序。化简上而的系数得:

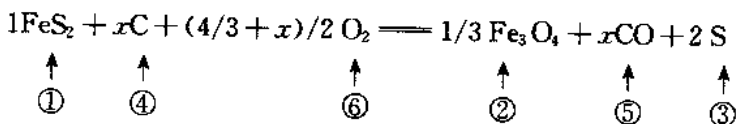


【例2】 工业上制备的硫磺是将硫铁矿和焦炭的混合物放在炼硫炉中, 并在有限的空气中燃烧制得的。请配平方程式:



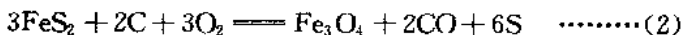
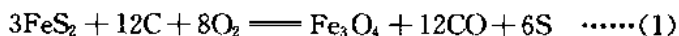
(1994年湖南省化学竞赛试题)

【解题研究】 若按待定系数法配平, 可先假定 FeS_2 的系数为 1, 因为它可控制 Fe、S 两种元素。由于 C 元素与之无关, 可设 C 前系数为 x , 根据碳元素守恒可知 CO 系数也为 x , 最后根据质量守恒定律确定 O_2 的系数。解答过程如下:



式中①④⑥②⑤③表示配平的顺序。其中, ②、③可以互换; ④、

⑤也可以互换。从上面的系数看, x 可取任何正数, 该方程式有无数组系数, 如:



等等。上述方程式中电子得失数相等, 满足氧化还原方程式的特点。武汉大学等校编写的《无机化学》(第三版)下册第 602 页认为方程式 (1) 正确, 但笔者认为方程式 (2) 为正确, 其理由将在下面的配平方法——拆合法中论述。对于有多套配平系数的复杂氧化还原方程式, 运用拆合法配平是较好的方法。

3. 拆合法

(1) 出现多套系数的原因

以例 2 为例, 上面的反应可拆成两个比较独立的且比较简单的氧化还原反应:



复杂氧化还原反应方程式出现多套系数的原因在于方程式中有两个或多个相对独立的氧化还原反应方程式, 这些氧化还原反应方程式之间没有必然的联系, 将它们乘以不同的因子并加和在一起, 即出现多套系数的情况。

(2) 拆合方法

把一个总氧化还原反应拆成多个相对独立的氧化还原反应时, 要根据氧化数的升降情况作出合理的判断。拆分后, 每个氧化还原反应都必须具备氧化还原反应的基本特点, 即变价元素的氧化数要有升有降, 电子得失数要相等; 同时还需注意拆分时只在反应物和生成物之间做文章, 不要牵涉反应的中间产物, 否则就会搞错。如例 2 中, 反应可能会涉及 SO_2 生成, 且生成的 SO_2 能被 C 所还原, 但在拆分反应时这一中间过程不要考虑, 也没有必要考虑。

(3) 电子转移数最小原则

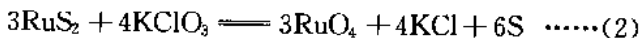
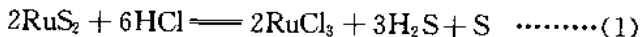
在这类具有多套系数的氧化还原反应中,笔者以为只有一组系数是正确的,即具有电子得失数最小的一组是正确的。因为从广义上讲,任何一个反应都是一个可逆反应,可逆反应存在着一个动态平衡。对于一个氧化还原反应来说,当电子转移数达到最小且满足质量守恒定律时,这个氧化还原反应就达到了动态平衡。因此从纯化学的角度讲,当把两个或多个相对独立的氧化还原反应加和起来时即为总氧化还原反应的配平,此时满足电子转移数最小原则。当然实际生产过程中,会把反应物浓度增大,使化学平衡尽可能向生成物方向移动,提高反应物的转化率。如实际生产中可能会把例2中反应(2)变成下式: $12\text{C} + 6\text{O}_2 \longrightarrow 12\text{CO}$, 再与(1)式加和起来即为: $3\text{FeS}_2 + 12\text{C} + 8\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{CO} + 6\text{S}$, 这与武汉大学等校编写的《无机化学》第602页的反应完全吻合。但这个反应式不应是方程式的配平,而是充分考虑实际生产过程中各反应物之间的复杂关系,通过摸索反应过程中反应原料的配比,在上述情况下硫的生成率最大,其最终目的是为了尽可能提高硫铁矿转化为单质硫的转化率。

【例3】 以最小整数比配平下列反应方程式:

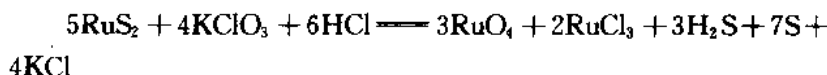


(1989年湖南省高中化学竞赛试题)

【解题研究】 在此反应中, HCl 起一个酸性介质的作用, Ru 由化合价 +4 (RuS_2) 变成化合价为 +8 (RuO_4) 和 +3 (RuCl_3); 一部分硫 S 化合价由 -2 升高为 0 (S 单质); 氯的化合价由 +5 (KClO_2) 变成 -1 (KCl)。根据上面的拆分原则, 可把上面的反应拆分为下面两个氧化还原反应:

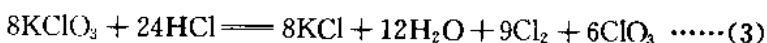
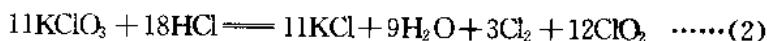
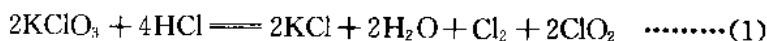


方程式(1)和(2)是例3惟一的拆分方法, 其他拆分方法均不符合上述原则和方法。把方程式(1)和(2)加和起来, 即为例3的配平:



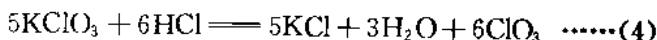
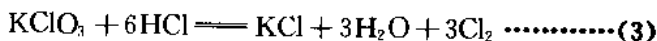
需要指出的是, RuS_2 中也可可是 S 为 -1 价, Ru 为 +2 价, 同样也可拆成两个互不相干的反应, 得到同样的结果。有兴趣的同学可自己试一试。

在复杂的氧化还原反应中, 具有多套系数的氧化还原反应有很多。如 KClO_3 能与 HCl 反应, 其反应方程式为: $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$, 该反应具有多套系数:



.....

按本节提出的原则和方法配平, 可将上面的反应方程式拆分成下面两个反应:



式(3)+式(4), 得方程式(1), 即方程式(1)正确。

需要注意的是, 若将例 3 用待定系数法配平, 必然会在配平系数中出现未知数, 方程式中系数的最简比难以确定, 需要用数学中的不等式(系数大于零), 再由不等式求最值等知识求解。这样做不仅方法比较繁琐, 而且也很容易出错, 不值得提倡。而有的反应用拆合法不易做出, 而用待定系数法较易配出, 如例 1。因此, 对于较复杂的氧化还原反应, 配平时要把上述两种方法结合起来使用。若能娴熟运用, 再复杂的氧化还原反应也不难配出。

4. 离子—电子法

氧化还原反应的最大特点就是能将反应拆成两个半反应。如 Al 与 NaOH 溶液反应: $\text{Al} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2$, 可将此反应