

化学竞赛指导

(高中版)

陆 禾 黄儒兰 曹居东 编著
郑忠斌 李 佳

北京大學出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

化学竞赛指导:高中版/陆禾等编著. —北京:北京大学出版社,1995.12

ISBN 7-301-02923-3

I.化… II.陆… III. 化学课-高中-竞赛题-教学参考资料 IV.G634.8-44

书 名: 化学竞赛指导(高中版)

著作责任者: 陆 禾等

责任编辑: 朱新邨

标准书号: ISBN 7-301-02923-3/G·326

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 62752015 发行部 2559712 编辑部 62752015

排 印 者: 北京经纬印刷厂印刷

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850×1168毫米 32开本 8印张 200千字

1995年12月第一版 1998年11月第四次印刷

定 价: 9.50元

前 言

为了加强培养青少年学生的智能,以适应现代科技的迅猛发展,我们编写了《化学竞赛指导(高中版)》一书。它以高中学生为主要对象,可供培训使用,也可以作为日常教学参考。全书共分四讲,每讲都有知识规律和典型例题分析以及练习题三部分。练习题的参考答案附于书后。

编者黄儒兰与陆禾(第一讲)、曹居东(第二讲)、李佳(第三讲)、郑忠斌(第四讲)。主审为严宣申。这些编者们都长期从事过化学教学,1986年以来又一直主持或参与中学生化学奥林匹克竞赛的培训、选拔和参赛工作。他们的宝贵经验体现在本书中,使本书具有如下两大特点:

第一,加强“三基”训练,提高基础素质。基本理论、基本知识、基本技能的训练是非常重要的基础性工作,只有这“三基”训练好,才能深入理解内容、灵活实际运用,即学深、学活、学以致用。全书每一讲都具有这一特点。

第二,透彻分析,训练科学思维方法。为了提高学生分析问题和解决问题的能力,本书在注意知识的系统性和规律性的同时,特别重视科学思维方法的训练。对典型例题都进行了透彻的分析,例如把综合性问题正确地分解开去,又恰当地衔接起来。在分析中渗透着科学思维方法——恰当运用类比法、联想法等。并提倡逆向思维、创造性思维,多方改变提问题的角度等等。

本书在编写过程中得到了北京大学出版社的大力支持,朱新邨同志协助编者做了许多具体工作,谨此致谢。限于水平,疏失之处在所难免,敬请专家学者和广大读者批评指正。

编 者

1995年4月

目 录

第一讲 无 机 物

知识规律	1
一、原子结构	1
二、分子结构和化学键	3
三、元素周期表的某些应用	7
四、化学反应速度与化学平衡	11
五、电解质溶液	13
六、无机物反应	22
七、重要无机物的性质	28
八、重要无机物的制备	44
典型例题分析	47
练习题	56

第二讲 有 机 化 学

知识规律	67
一、关于有机物结构的知识及其应用	67
二、有机化学反应及其应用	83
典型例题分析	96
练习题	106

第三讲 化 学 实 验

知识规律	110
一、常用仪器及其基本操作	110
二、药品的保管及使用	116
三、气体的制取	119
四、物质的鉴别和鉴定	128
五、物质的分离与提纯	135
六、实验设计和综合实验	140
典型例题分析	144
练习题	156

第四讲 化 学 计 算

知识规律	169
一、有关化学量的计算	169
二、有关溶液的计算	170
三、有关化学方程式的计算	170
典型例题分析	171
练习题(一)	197
练习题(二)	206
练习题(三)	215
参考答案	230

第一讲 无 机 物

知 识 规 律

一、原子结构

1. 原子核

原子核由质子和中子组成。质子数决定元素的种类,具相同质子数而中子数不同的原子互为同位素。常用核素符号如 ^2_1H , $^{35}_{17}\text{Cl}$ 表示原子核或同位素。没有中子的原子核为 ^1_1H ; 中子数与质子数之比接近 1:1 的为短周期元素;其比大于 1:1 为长周期元素,远远大于 1:1 为原子序很大的放射性长周期元素。

2. 核外电子

核外电子既有微粒性,又有波动性,只能用一个电子多次行为来统计其运动状态。电子云就是电子在核外一定空间出现的几率分布的形象化描述,并非真像一团云。

(1) 电子层数 $\geq$ 最外层电子数为金属元素原子,其中电子层数 = 最外层电子数(除 H)为“两性线”上的两性金属元素(Be, Al, Ge, Sb, Po)。

(2) 电子层数 < 最外层电子数(除 H)为非金属元素,非金属均为主族元素,0 族也称Ⅷ_A 族。

(3) 稀有气体原子,各层电子均达稳定结构;主族元素原子仅最外层电子未达稳定结构;过渡元素原子最外层多为 2 电子,少数为 1 电子(Cr, Mn, Cu, Ag, Au),次外层电子均超过 8, 在 9—18 之间(只有 I_B, II_B 次外层 18 电子);镧系和锕系还常于倒第 3 层也有未达

稳定结构的现象。

(4) 价电子常指能成键的电子。主族价电子数等于族序数(除 He), 均为最外层电子, 多数过渡元素除最外层电子外, 一部分次外电子也属于价电子。

3. 离子(单原子离子)

(1) 最外层 2 电子达稳定结构(K 层): H^- , Li^+ , Be^{2+} 。

(2) 最外层 2 电子未达稳定结构, 且离子与原子的电子层数相同: 如 Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} 等。

(3) 最外层 8 电子: 如非金属(除 H, B)阴离子、碱金属(除 Li^+)和碱土金属(除 Be^{2+})阳离子以及 Al^{3+} 等。

(4) 最外层 18 电子: 如 Cu^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Au^+ 等。

(5) 最外层电子数不属于 2, 8, 18: 如 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 。

4. 原子半径

原子的自由半径与电子层数和原子核的有效电荷有关。一般电子层数多, 半径大; 有效核电荷大而半径小。

(1) 同周期主族元素电子层数相同, 自左而右有效核电荷渐大而原子半径渐小; 同主族元素自上而下电子层数渐多, 原子半径增大。

(2) 过渡元素同周期从左至右半径减小很慢, 且 58—71 号元素的半径减小更慢; 同族过渡元素自上而下, 第五周期和第六周期元素原子半径相差不多, 且有个别下方元素原子半径更小的现象(如 Au, Hf 等)。

5. 离子(单原子离子)半径

(1) 金属阳离子半径均比相应原子小, 非金属阴离子半径均比相应原子大。

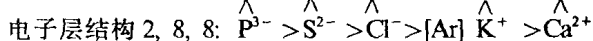
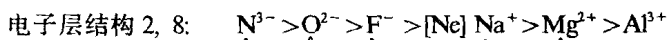
(2) 同周期主族金属阳离子半径, 呈由大至小顺序, 但均远比该周期非金属阴离子半径小, 阴离子半径自左而右也由大到小。

(3) 同主族元素阳离子半径或阴离子半径皆自上而下渐趋加

大。一般体现出氧化性渐弱(阳离子),还原性渐强。

(4) 同一元素价态不同的阳离子,价态越高半径越小,其水化物碱性减弱,如 $r_{\text{Fe}^{2+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$, 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的碱性比 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 弱。

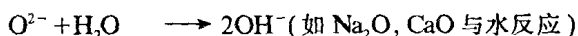
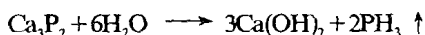
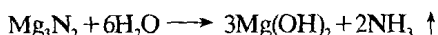
(5) 具相同电子层结构的离子,其离子半径随核电荷加大而减小。如:



用此可比较上述离子半径大小,一般离子半径越小,失电子的能力越弱。

① 上述离子中, F^{-} 与 K^{+} 半径约相等。

② 上述 N^{3-} , P^{3-} , O^{2-} 仅存于干燥离子晶体中,若水溶或与水反应,则由离子价转化为同价数的共价原子态。如:



同一元素的共价原子半径,则正价越高,半径越小,如 $\overset{+1}{\text{Cl}} > \overset{+5}{\text{Cl}} > \overset{+7}{\text{Cl}}$ 。其对应的氢氧化物的酸性随共价半径减小而加强。如酸性: $\overset{+5}{\text{HNO}_3} > \overset{+3}{\text{HNO}_2}$, $\overset{+5}{\text{H}_3\text{PO}_4} > \overset{+3}{\text{H}_3\text{PO}_3} > \overset{+1}{\text{H}_3\text{PO}_2}$ 。

二、分子结构和化学键

1. 键的极性与极性键

极性键指共价键中的电子对偏移而引起极性(可视为共价键出现正、负两端)。键的极性包括更广,离子键的极性很强,可认为是极性共价键的极端;而非极性键为极性共价键的另一极端。

2. 离子键

(1) 理论上的离子键,可将阴、阳离子看作点电荷,它们之间以纯粹的静电引力相互作用而结合。应注意成键的阴、阳离子间的吸

引与排斥作用达到平衡时,体系能量降到最低点,成为强烈的稳定的化学键——离子键。

(2) 离子键没有饱和性与方向性。

3. 共价键

(1) 自旋相反的不成对电子相互接近,形成共用电子对(实为电子云重叠,核间电子云密度较大)而结合为共价键。它们一般在非金属原子间和高价金属原子与非金属原子间出现。

(2) 共价键具有饱和性和方向性。

(3) 相同非金属原子之间可以非极性共价键结合,不同非金属原子间则以极性共价键结合。

(4) 体系有共价键生成的要点是两核间电子云密度加大,而体系能量得以降低。

(5) 配位键为特殊的共价键。成键双方的原子,一方有空轨道,另一方有孤电子对;则前者纳入后者(单方提供电子对)而成共价键。使系统能量降低。配位键甚多出现于金属原子或离子与非金属离子或分子之间,许多络合物均有此种结合。常见有配位键的代表物如: NH_4^+ , H_3O^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, AlF_6^{3-} , $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ 等。

4. 金属键

(1) 金属晶体中金属阳离子与自由电子间的强烈作用力,存在于金属单质与合金中。

(2) 金属键没有饱和性和方向性。所有自由电子为所有金属阳离子所共有,没有“专一性”。

5. 键参数

能说明原子间相互强烈作用(即化学键)情况的物理量即键参数。

(1) 键能: 25℃, 101325Pa 时, 拆断 1mol 某化学键所需的能量。键能越大, 一般键长越短, 键越牢固, 键的热稳定性越好。

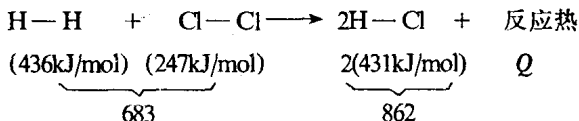
(2) 键长: 指成键两原子核间平均距离, 一般键长短的, 键能大, 键越牢固。键长对分子构型关系密切。通常, 成键的原子半径越大, 键长越长。

(3) 键角: 指分子、离子中键与键的夹角。键角与分子构型直接相关。常见一些分子中的键角是:

180°	CO ₂ , CS ₂ , CH≡CH (直线形)
120° (含近 120°)	C ₆ H ₆ , C ₂ H ₄ , SO ₂
109° 28'	CH ₄ , CX ₄ , SiH ₄ , SiX ₄ (正四面体)
104.5°	H ₂ O (折线形)
107° 18'	NH ₃ (三角锥形)
60°	P ₄ (正四面体)

(4) 键的极性: 键的极性大小往往与其化学活动性相关。如 NH₃ 中 N—H 的极性比 NF₃ 中 N—F 的键极性大, NH₃ 能发生许多加合和取代反应, 而 NF₃ 却不能或很难。

(5) 化学反应中, 伴着化学键的改组有相应的热效应。如 H₂ 与 Cl₂ 化合成 HCl 时, 依据能量守恒, 应为放热反应:



$$Q = 862 - 683 = 179 \text{ (kJ/mol)} \text{ (放热)}$$

6. 常见分子的构型

(1) 常见的分子构型

- ① 直线形: HX, N₂O(极性分子), CO₂, CS₂, C₂H₂(非极性分子)
- ② 平面正三角形: BF₃, SO₃(气)(均为非极性分子)
- ③ 平面正六边形: C₆H₆(非极性分子)
- ④ 折线形: H₂O, H₂S, Cl₂O, ClO₂, NO₂, O₃, SO₂(极性分子)

⑤ 三角锥形: NH_3 , PH_3 (极性分子)

⑥ 正四面体形: CH_4 , CX_4 , SiX_4 (非极性分子)

(2) 极性分子与非极性分子的初步判断

全为非极性键构成的分子叫做非极性分子, 如卤单质, O_2 , N_2 , P_4 , S_8 (O_3 有弱极性)。

在分子内有极性键, 若分子构型完全对称则为非极性分子, 如 CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , SO_3 (气), BF_3 等。若分子构型不完全对称或不对称则为极性分子, 如上述的折线形、三角锥形分子以及 CHCl_3 等。

7. 晶体的基本类型

(1) 识别要点

① 根据晶格质点 (结点) 及其间作用力。

② 根据物质类别: 如强碱及多数盐为离子晶体; 无水酸、酐、挥发物、多数有机物和多数非金属单质在固态时为分子晶体; C , Si , B , SiO_2 , SiC 为原子晶体; 金属及合金为金属晶体。

③ 参照熔点: 千至数千度者为原子晶体; 千多度至几百度者为离子晶体; 数百度以下至低温者为分子晶体; 金属晶体多数熔点高, 但也有相当低者。

④ 参照导电性: 固体不导电, 而熔融或在溶液中导电者为离子晶体; 固态和熔融态不导电, 但在溶液中导电为分子晶体中的电解质, 在溶液中不导电为非电解质; 原子晶体在固态和熔融态时不导电, 它们难溶于水, 为无水溶液 (石墨为混合型晶体, 导电)。金属于固、液态均导电。

⑤ 参照某些机械性能: 原子晶体硬度高、脆; 离子晶体硬度高或较高、脆; 分子晶体不很硬或不硬而松、脆; 金属晶体具延展性。

(2) 晶体中晶格质点紧邻质点数

① NaCl 的立方晶体: 1 个 Na^+ 紧邻 6 个 Cl^- ; 1 个 Cl^- 紧邻 6 个 Na^+ 。

② CsCl 晶体: 为具有“体心”的立方晶体, 每 Cs^+ 紧邻 8 个 Cl^- , 每个 Cl^- 紧邻 8 个 Cs^+ 。

③ 干冰晶体: 为具有“面心”的晶体, 每个 CO_2 分子均紧邻 12 个 CO_2 分子。

④ 石英晶体: 每个 Si 原子紧邻 4 个氧原子, 每个氧原子紧邻 2 个硅原子。

⑤ 金刚石: 每个碳原子紧邻 4 个碳原子, 由共价非极性键构成的小环状结构有 6 个碳原子, 但它们不在同一平面上。

⑥ 石墨: 每个碳原子紧邻 3 个碳原子, 由非极性键构成的小环中有 6 个碳原子且在同一平面上。

三、元素周期表的某些应用

1. 单质的熔点及沸点

非金属以原子晶体的 C, Si, B 小三角区为最高, 金属区域以副族中偏下部为高, 其中钨最高。氢和右上方呈 $\cap$ 形的 N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , 稀有气体为低熔、低沸物。金属的低或较低熔区在 I_A , II_A (除 Be) 和 II_B 及邻近的三角形区域: 如 Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi 等。

主族元素单质同族者自上而下则 I_A 至 IV_A 熔点渐低 (但 Ga 比 In, Tl 低, Sn 比 Pb 低)。 V_A 至 VIII_A (即 0 族) 由上而下单质熔、沸点渐高。

在同一周期的单质熔点相比, 按 2, 3, 4, 5, 6 周期顺序, 熔点高峰处分别为 C, Si, Cr, Mo, W; 沸点高峰处分别是 C, Si, Ti, Zr, Hf, 而稀有气体的熔沸点皆处在谷底。

2. 氢的化合物

元素和氢的化合物有 4 类, 如挥发性分子型氢化物 (如 HCl , H_2S); 盐型离子晶体氢化物, 其中氢为 H^- , (如 NaH , CaH_2); 金属型氢化物, 其中仍有自由电子善于导电 (如 BeH_2 , MgH_2 , ZnH_2 , NiH_2);

过渡氢化物仍保持金属晶体原来结构,但氢原子插入晶格里(如吸氢能力可观的金属此种氢化物, $\text{TiH}_{1.73}$, $\text{PdH}_{0.6}$)。大体上,盐型氢化物处于周期表的左和左下方,挥发性氢化物处于周期表的主族右方(非金属和部分金属见表 1.1)。

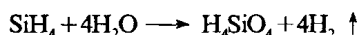
表 1.1 非金属和部分金属的氢化合物

III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
B_mH_n	C_xH_y	NH_3 ③	H_2O	HF
—	Si_xH_y	$\text{PH}_3, \text{P}_2\text{H}_4$	H_2S	HCl
Ga_mH_n	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
—	SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI
	PbH_4	BiH_3	H_2Po	
①	②		④	⑤

(1) 同主族挥发性氢化物自上而下随分子量增大而沸点升高。但 NH_3 , H_2O , HF 却沸点异常高,这是因为它们分子间以氢键结合的缘故。

(2) 挥发性分子型氢化物与水相遇情况有:

① 不能与水共存,遇水分解并放氢(见表中①区)。



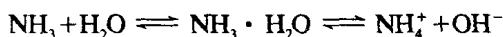
② 与水无反应,如 CH_4 , PH_3 (见表中②区)。

③ 与水相溶为弱电解质,发生少量电离(见表中④区),如



④ 溶于水,在稀溶液中 100% 电离,如 HCl , HBr , HI , 但 HF 却为弱电解质(见表中⑤区)。

⑤ NH_3 (见表中③区) 与水发生加合反应而生成弱碱:



(3) 盐型氢化物与水强烈反应生成氢和碱:



盐型氢化物因有 H^- 而具强还原性。

3. 最高价成盐氧化物

(1) 熔点: 以前四周期为例, 同周期中熔点的高峰是碱土金属氧化物, 如 BeO , MgO , CaO , 熔点均高于 2500°C (SiO_2 只 1400°C , Al_2O_3 为 2072°C)。第 2 周期的 CO_2 , N_2O_5 , 第 3 周期的 SO_3 , Cl_2O_7 , 第 4 周期的 As_2O_5 , 熔点皆低, 处于谷底。

(2) 主族元素最高价氧化物与水的作用 (见表 1.2)。

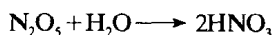
表 1.2 主族元素最高价氧化物及其与水的作用

I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
②						
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO		GeO_2	As_2O_5	SeO_3	
	SrO		SnO_2		TeO_3	
	BaO		PbO_2			
①		③		④	⑤	④

① 碱金属和多数碱土金属氧化物与水成碱 (见表中①区)。

② BeO , MgO (还有 Sb_2O_5) 与水虽发生反应, 但形成难溶于水的氢氧化物 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为酸性) (见表中②区)。

③ 表中④区的非金属氧化物遇水生成对应的含氧酸, 它们均为酸酐。如:



④ TeO_3 能溶于水, 但可认为不发生反应。(见表中⑤区)

⑤ 表中③区的氧化物难溶于水也不与水反应。

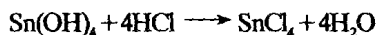
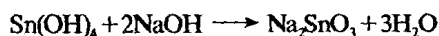
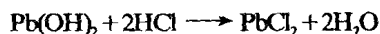
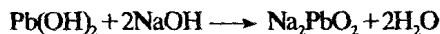
4. 主族元素常见的氢氧化物(见表 1.3)

表 1.3 主族元素常见的氢氧化物

I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃		
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO HClO ₄
KOH	Ca(OH) ₂		H ₂ GeO ₃	H ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄	HBrO ₃
RbOH	Sr(OH) ₂		H ₂ SnO ₃	H ₃ SbO ₄		HIO ₃
			Sn(OH) ₂	Sb(OH) ₃		HIO ₄
CsOH	Ba(OH) ₂		H ₂ PbO ₃			
			Pb(OH) ₂			
碱		两性(高价为酸)			酸	

氧化物水化物的酸碱性 与周期表中金属性和非金属性的递变规律相对应。在偏右和右方元素的氢氧化物中, 金属的氢氧化物具“高价成酸, 低价成碱或两性”的倾向; 非金属的氢氧化物虽显酸性, 但随非金属成酸元素的价态升高, 同一元素的氢氧化物酸性增强。

两性氢氧化物中的 Be(OH)₂, Al(OH)₃ 不论表现为酸性或碱性, 其化合价均不变。Ge, Sn, Pb, As, Sb 则在达最高价时, 氢氧化物呈两性偏酸; 为“次高”价态时, 表现为两性或两性偏碱, 如:



四、化学反应速度与化学平衡

1. 几个基本关系

(1) 同一反应中, 各物质的反应速度比等于化学方程式中的系数比。

(2) 同一反应中, 各物质的转化浓度比等于化学方程式中的系数比。

(3) 已达平衡的体系, 在其他条件不变时, 若增加反应物 A 的浓度, 则反应物 B 的转化率必提高, 而 A 的转化率降低。

(4) 若平衡向正反应方向移动, 过程中正反应速度必大于逆反应速度, 至新平衡时, 二者再次相等; 若平衡向逆反应方向移动时, 逆反应速度必大于正反应速度, 达新平衡时, 二者又再次相等。

(5) 升温、增加浓度或有气体参加的反应加压, 不论平衡向哪个方向移动, 则新平衡时的反应速度要大于原平衡时的反应速度(个别例外, 如 NO 与 O₂ 反应升温, 则反应速度反而减慢)。

(6) 加入催化剂(正催化剂)不影响平衡, 但使正、逆反应速度同速率地加快, 对未平衡反应则加催化剂会使反应快速到达平衡。

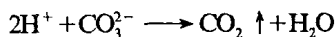
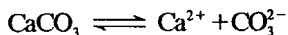
2. 几种常见的平衡体系

(1) 化学平衡: 如 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

(2) 溶解平衡: 一定条件下饱和溶液中晶体溶解的速度与从母液中析晶的速度相等时, 即达溶解平衡。

① 溶解速度 < 析晶速度则析出晶体, 如饱和溶液蒸发水分或热饱和溶液冷却时的析晶。

② 溶解速度 > 析晶速度则晶体溶解, 如加水使某些盐的溶解。加酸使某些难溶物溶解也属于此范围, 如大理石溶于盐酸:



加酸使 CO_3^{2-} 消耗而溶解, 平衡右移直至大理石溶解殆尽。