

m 中学生精典文库

OLYMPIAD

中学化学奥林匹克

ZHONGXUE HUAXUE
AOLINPIKE

张灿久 杨慧仙 主编

湖南教育出版社



中学生精典文库

中学化学奥林匹克

张灿久 杨慧仙 主编

湖南教育出版社

中学化学奥林匹克

张灿久 杨慧仙等编写

责任编辑：谭清莲

湖南教育出版社出版发行

湖南省新华书店经销 湖南省新华印刷二厂印刷

850×1168毫米 32开 印张：15.125 字数：390000

1989年12月第1版 1998年8月第3版第8次印刷

印数：1—3000

ISBN 7—5355—1023—x/G·1054

定价：21.30元

本书若有印刷、装订错误，可向承印厂调换

内 容 简 介

本书根据全国高中学生化学竞赛大纲和学生实际而编写，全书分上下两篇，上篇为竞赛辅导，按知识点分为九大部分阐述；下篇为1991~1997年湖南省竞赛、决赛试题，书末附有参考答案和最近颁发的“全国高中学生化学竞赛大纲”。

竞赛辅导九大部分，包括物质结构基础、溶液、化学反应中的能量变化及化学平衡、化学反应速率和反应机理、电解质溶液、氧化还原反应及电化学、常见元素的单质及化合物、有机化合物、化学计算等。根据竞赛需要，每一部分都在中学化学知识的基础上有所加深和拓宽，并编有内容提要 and 例题分析，例题都是新编或精选的，富有代表性和启发性，对与例题有关的知识作了深入浅出的阐述，对解题思路也作了详尽的分析，并给出了明确的解答。例题后附有相当数量供学生练习的习题。全书内容丰富、选材面宽、对问题分析透彻，是一本具有一定深度、实用的中学化学参考书。

前 言

《中学化学奥林匹克》一书是配合国际奥林匹克竞赛在省、市范围的选拔赛而编写的一本辅导资料。国际化学奥林匹克 (International Chemistry Olympiad, 国际通用缩写为 IChO) 是指一年一度的国际中学生化学竞赛活动。从 1968 年开始, 除 1971 年外, 一年一届, 延续到现在。我国从 1986 年开始举行全国化学竞赛, 1987 年正式派遣了 4 名中学生, 第一次参加国际化学奥林匹克, 取得了 1 枚金牌、2 枚银牌和 1 枚铜牌的好成绩。1988 年我国参赛代表又获 2 枚金牌、1 枚银牌和 1 枚铜牌, 并夺得个人总分、金牌数和团体总分三个第一。1989 年我国 4 名选手夺得 3 枚金牌、1 枚铜牌, 再次获团体总分第一名。1990 年, 我国 4 名选手全部夺得金牌及团体总分第一名。此后, 1991 年到 1997 年我国选手在 IChO 中又创辉煌, 共获得 17 块金牌, 10 块银牌, 1 块铜牌。其中 1996 年第 28 届 IChO 中, 周小平获第一名, 汪建明获第二名。IChO 是吸引广大青少年致力于发展化学科学、相互接触交流、建立友谊的一项十分有意义的世界范围的竞赛活动。它要求选手具备较全面的良好素质, 有扎实的理论知识基础和化学分析的全面技能技巧, 能独立运用理论和实验解释事实, 并从中作出推理, 创造性地解决问题。IChO 试题的内容涉及到化学学科的主要分支, 即无机、有机、物化、分析, 还有生物化学、化学工艺学等。

为了选拔我国参加 IChO 的选手, 并借这一竞赛活动推动我国的化学教学, 发现和培养化学人才, 国家规定每年 9 月份在省、市范围内举行一次化学竞赛, 选出代表参加全国的选拔赛。省、市竞赛的试题虽然在难度、广度、深度等方面比 IChO 试题要求低, 但内容并不局限于中学知识范围, 且十分注重考察学生的能力、潜

力和思维的敏捷性。本书是根据中国化学会颁发的《全国高中学生化学竞赛大纲》的基本要求编写的。全书分上、下两篇。上篇为竞赛辅导，下篇为竞赛试题汇编。上篇包括九部分，即物质结构基础、溶液、化学反应中的能量变化及化学平衡、化学反应速率和反应机理、电解质溶液、氧化还原反应及电化学、常见元素的单质及其化合物、有机化合物、化学计算，每部分内容都在中学化学知识基础上有所加深和拓宽。为便于担任培训工作的教师备课和讲授，每部分都编有内容提要 and 例题分析，例题是新编或精选的，富有代表性和启发性，对与例题有关的知识均作了深入浅出的阐述，对解题的思路也作了详尽的分析，并给出了明确的解答。例题后有相当数量的习题，供学生练习选用，并附有参考答案和1997年11月制定的“全国高中学生化学竞赛大纲”。本书内容丰富，选材面宽，具有一定的深度，对问题分析透彻，是一本较好的化学竞赛培训资料，也可作为教师和广大学生深入钻研化学问题的参考读物。

本书的编写人员是近几年担负省内竞赛培训和命题工作的大、中学教师，有张灿久、冯灿如、吴际初、袁家明、俞善信、薛凤春、杨慧仙、刘理中、李琪、柏玉林（按内容先后顺序）。参加竞赛命题工作的还有雷裕武、王德湘、徐远征、吴光楣。全书由张灿久、杨慧仙统稿审定。书中不足之处，恳请读者批评指正。

目 录

上篇

| | |
|-----------------------------------|---------|
| 第一部分 物质结构基础 | (1) |
| 一、原子结构..... | (1) |
| 二、共价键与分子结构..... | (11) |
| 三、晶体结构..... | (24) |
| 四、配位化合物的结构..... | (36) |
| 第二部分 溶液 | (50) |
| 一、分散体系..... | (50) |
| 二、溶解度..... | (51) |
| 三、溶液组成的表示方法..... | (55) |
| 四、非电解质稀溶液的依数性..... | (57) |
| 第三部分 化学反应中的能量变化及化学平衡 | (64) |
| 一、化学反应中的能量变化..... | (64) |
| 二、化学平衡..... | (79) |
| 第四部分 化学反应速率和反应机理 | (101) |
| 第五部分 电解质溶液 | (124) |
| 一、弱电解质的电离平衡..... | (124) |
| 二、强电解质的电离..... | (127) |
| 三、水的电离 溶液的 pH 值..... | (129) |
| 四、缓冲溶液..... | (132) |
| 五、盐类的水解..... | (135) |
| 六、沉淀溶解平衡..... | (139) |
| 第六部分 氧化还原反应及电化学 | (144) |

| | |
|-------------------------------|--------------|
| 一、氧化还原反应的基本概念····· | (144) |
| 二、原电池和标准电极电势····· | (152) |
| 三、电解池····· | (161) |
| 第七部分 常见元素的单质及其化合物····· | (170) |
| 第八部分 有机化合物····· | (196) |
| 一、有机化合物中的基本价键····· | (196) |
| 二、各类有机化合物的基本性质····· | (198) |
| 三、异构现象····· | (224) |
| 四、反应机理····· | (230) |
| 第九部分 化学计算····· | (242) |
| 一、有关混合物的计算····· | (242) |
| 二、有关推理计算····· | (247) |
| 三、有关多重平衡的计算····· | (251) |

下篇

| | |
|-------------------------|--------------|
| 1991 年竞赛试题 ····· | (272) |
| 1991 年决赛试题 ····· | (282) |
| 1992 年竞赛试题 ····· | (288) |
| 1992 年决赛试题 ····· | (298) |
| 1993 年竞赛试题 ····· | (303) |
| 1993 年决赛试题 ····· | (314) |
| 1994 年竞赛试题 ····· | (319) |
| 1994 年决赛试题 ····· | (330) |
| 1995 年竞赛试题 ····· | (335) |
| 1995 年决赛试题 ····· | (346) |
| 1996 年竞赛试题 ····· | (350) |
| 1996 年决赛试题 ····· | (362) |
| 1997 年竞赛试题 ····· | (367) |

| | |
|-----------------------------------|-------|
| 1997 年决赛试题 | (379) |
| 参考答案 | (384) |
| 上篇 | (384) |
| 下篇 | (408) |
| 附录 | (470) |
| 全国高中学生化学竞赛大纲(1997 年 11 月制订) | (470) |

上篇

第一部分 物质结构基础

一、原子结构

(一) 内容提要

1. 原子核外电子运动状态的描述

原子是由原子核和绕核运动的电子组成的。而在通常的化学变化中，原子核并不发生变化，仅仅是核外电子的运动状态发生了变化。原子核外的电子有多种运动状态，每一种运动状态俗称为一个原子轨道。如氢原子核外的一个电子有

$1s$

$2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$

$3s$ 、 $3p_x$ 、 $3p_y$ 、 $3p_z$ 、 $3d_z^2$ 、 $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{xy}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$

... ..

等状态或(原子)轨道。这些轨道的电子云空间分布如图 1-1 所示。其中数字 1、2、3 等表示不同的能层(电子层)； s 、 p 、 d 等表示电子云的不同形状；下标 x 、 y 、 z ……表示电子云的不同伸展方向。由轨道的电子云图象可以看出，此处的“轨道”一词完全没有经典力学中那种固定式轨道(或轨迹)的含义，它只表示电子经常出现的空间范围。

核外电子除有上述轨道运动外，还有自旋运动。自旋运动状态只有两种形式，相当于顺时针方向和逆时针方向。

2. 原子核外电子排布与元素周期表的关系

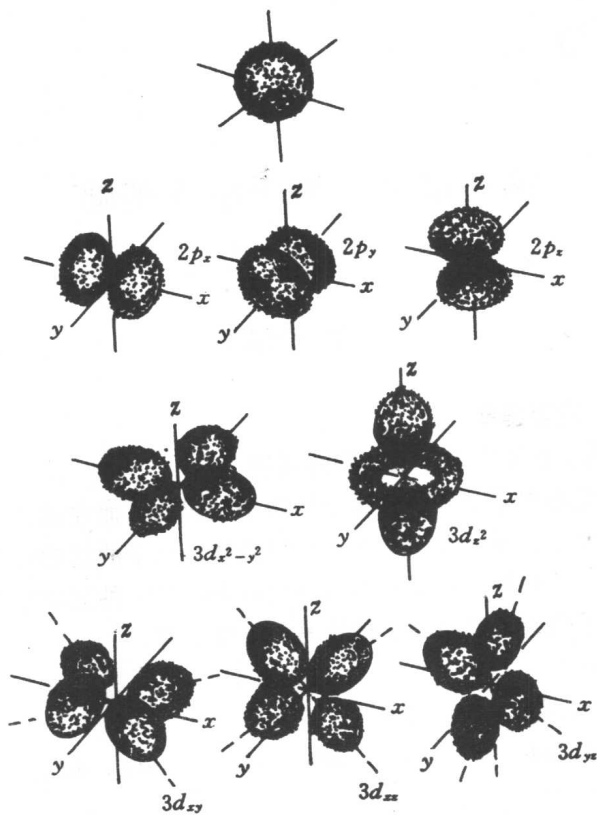


图 1-1 氢原子各轨道的电子云图象

原子核外电子的排布是由光谱实验数据得出的。人们从原子核外电子的实际排布总结出了三条原则，即泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则，据此可以说明绝大多数元素原子的核外电子排布。化学上，原子的外层电子结构最为重要。原子外层电子的填充与元素周期表的对应关系列于表 1-1。由该表可以得到如下几点结论：

(1) 元素所在的周期数等于该原子的电子层（或能层）数。如第三周期元素的原子有三个电子层。

(2) 主族元素的族数等于原子最外层 ($ns + np$) 电子数。I B、II B 族元素族数等于最外层 (ns) 电子数。III B—VII B 族元素的族数等于外层 $(n-1)d + ns$ 电子数。VIII B 族没有如此简单的关系。

(3) 同一主族元素的原子，具有相同的外电子层结构。同一副族元素的原子，具有相似的外电子层结构。如 III B 族元素的原子，都是 $(n-1)d^1ns^2$ ；IV B 族元素的原子，都是 $(n-1)d^2ns^2$ ；V B 族或是 $(n-1)d^5ns^1$ ，或是 $(n-1)d^4ns^2$ 等。

(4) s 区元素，最外层电子结构为 ns^{1-2} ； p 区元素，除氮外，最外层电子结构为 ns^2np^{1-6} ； d 区元素，包括 III B 到 VIII B 族元素，外层电子结构为 $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ (Pd 例外，为 $(n-1)d^{10}ns^0$)； ds 区元素，包括 I B 和 II B 族元素，外层电子结构为 $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ ； f 区元素，外层电子结构为 $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$ 。

3. 原子基本性质的周期性

(1) 电离能

使处于基态（即最低能量状态）的一个气态原子失去一个电子成为气态一价阳离子所需的能量，称为该元素原子的第一电离能 (I_1)。气态一价阳离子再失去一个电子成为二价阳离子所需能量，称为第二电离能 (I_2)。第三电离能、第四电离能，依此类推。

同一主族（包括 III B 族）内，自上而下，第一电离能依次减小；同一副族内，自上而下，第一电离能一般是增加的。同一周期中，自左至右第一电离能总的趋势是增加的，但有些曲折变化，即当同一亚层全满或半满时， I_1 相对较大。

(2) 电子亲合能

一个基态的气态原子得到一个电子生成气态阴离子时所释放的能量称为电子亲合能（第一电子亲合能），一般用 Y 表示。

同一周期中，自左至右，第一电子亲合能总的趋势是增加的，但同一亚层半满或全满时，第一电子亲合能突然减小，多数变为吸收能量。同一族中，自上而下，第一电子亲合能一般是减少的，但 III A 到 VII A 族的头一种元素并非最大。元素原子的第二电子亲

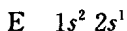
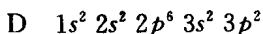
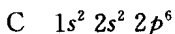
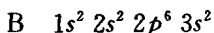
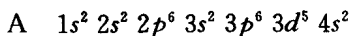
合能不是释放能量，而是吸收能量。

(3) 电负性

电负性是原子在分子中吸引电子能力的量度。同一周期中，自左至右，电负性一般是增加的；同一主族中，自上而下，电负性一般是减小的。

(二) 例题分析

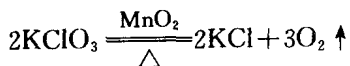
【例 1】五种元素的原子电子层结构如下：



试问其中 (1) 哪种元素是稀有气体元素？(2) 哪种元素最可能生成具有催化性质的氧化物？(3) 哪种元素原子的第一电离能最大？

【解答】(1) 稀有气体元素原子的外层电子构型为 $ns^2 np^6$ ，即 s 和 p 能级是全满的，因此上述 C 是稀有气体元素，它是 Ne。

(2) 过渡元素在化合物中具有可变的化合价，因此它们的氧化物往往具催化性质。在上述五种元素中，A 是过渡元素，它的氧化物 MnO_2 是 $KClO_3$ 热分解反应的催化剂：



(3) 由第一电离能在同一周期和同一族内的递变规律可以推想到，第一电离能较大的元素应集中在 p 区元素的右上角区域，而上述五种元素中，C 正处于这一区域，因此 C 是这五种元素中第一电离能最大的元素。

【例 2】已知某元素的原子序数是 50，试推测该元素 (1) 原子的电子层结构；(2) 处在哪一周期哪一族？(3) 是金属还是非金属？(4) 最高氧化态及其氧化物的酸碱性。

【解答】(1) 关于推测原子的电子层结构，如能记住各周期末

稀有气体的元素符号和原子序数是很有帮助的。

| 元素符号 | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|------|----|----|----|----|----|----|
| 周 期 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 原子序数 | 2 | 10 | 18 | 36 | 54 | 86 |

如推测 50 号元素原子的电子层结构。显然，50 号元素原子的电子数大于 36，小于 54，因此它应具有原子实 [Kr]。剩下的电子 $50 - 36 = 14$ ，再按能级顺序填充第五能级组，即按表 1—1 填充 $5s\ 4d\ 5p$ 能级组。这 14 个电子应填充在： $5s^2 4d^{10} 5p^2$ 。因此 50 号元素的原子电子层结构是 [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$ 。

(2) 由最外层电子结构可知，该元素处于第五周期 IV A 族。它是 Sn 元素。

(3) 此元素外层轨道上有 2 个 p 电子，应具有一定的非金属性，但所处的周期数较大，金属性更为显著，因此它是金属元素。

(4) 从 Sn 的外层电子结构判断，它的最高氧化态是 +4，相应的氧化物为 SnO_2 ，属两性氧化物。

【例 3】图 1—2 表示元素 X 的头五级电离能的对数值，试推测 X 可能是哪些元素？

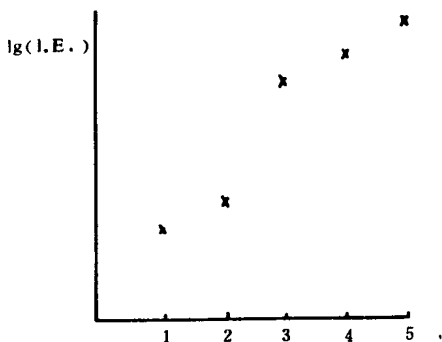


图 1—2

【解答】注意图 1—2 的纵坐标的标度是对数值，因此 X 元素

的第二和第三电离能之间有突变,说明它有两个电子容易电离,电离第三个电子需要破坏 8 电子构型,所以它是 I A 族元素。图中示出五个电子的电离能值,因此它不可能是 Be,因为 Be 原子总共只有 4 个电子。综上分析, X 可能是 Mg、Ca、Sr 或 Ba。

【例 4】下列方法中,哪些可用于测定元素原子的第一电离能?

(1) 测定原子被各种能量的电子轰击时所产生的 X-射线的频率;

(2) 研究原子蒸气被各种能量的电子轰击时的电导率;

(3) 研究蒸气被高能电子轰击时所产生的衍射图样;

(4) 测定原子发射光谱最高能量谱线的频率。

【解答】(1) 不能。测定元素原子的特征 X-射线的频率,根据摩斯莱 (Moseley) 定律,可求得元素的原子序数。

(2) 可能。当轰击电子的能量刚好能够把气态原子的最外层一个电子逐出时,气体的电导率表现为骤增。

(3) 不能。这种方法用于求气态分子中的键长和键角。

(4) 可能。如氢原子发射光谱由拉曼 (Lyman) 线系、巴尔麦 (Balmer) 线系、派兴 (Paschen) 线系等组成,其中拉曼线系谱线频率最高。拉曼线系的高频端极限频率是 $3.289 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$,它相应于电子从原子核力作用不到的区域跃迁到 K 层轨道上所产生的辐射,其能量为

$$\begin{aligned} E &= h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 3.289 \times 10^{15} \\ &= 21.79 \times 10^{-19} \text{J} \end{aligned}$$

或者说使氢原子 K 层轨道上的一个电子 ($1s^1$) 电离,需要供给这么多的能量。若使 1 摩尔这样的电子电离,需要 $21.79 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1312 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,此即为氢原子的电离能。

(三) 习题

1. 选择题

下列各题可能有一个或多个正确答案,将正确答案的标号填入括号内。

根据下列五种元素的电离能数据 (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 回答 (1)–(5) 小题。

| 元素代号 | I_1 | I_2 | I_3 | I_4 |
|------|-------|-------|-------|-------|
| Q | 2080 | 4000 | 6100 | 9400 |
| R | 500 | 4600 | 6900 | 9500 |
| S | 740 | 1500 | 7700 | 10500 |
| T | 580 | 1800 | 2700 | 11600 |
| U | 420 | 3100 | 4400 | 5900 |

- (1) 在周期表中, 最可能处于同一族的是 ()
 (A) Q 和 R (B) S 和 T (C) T 和 U (D) R 和 T (E) R 和 U
- (2) 电解它们的熔融氯化物, 阴极放电反应最可能正确的是 ()
 (A) $\text{Q}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Q}$ (B) $\text{R}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{R}$
 (C) $\text{S}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{S}$ (D) $\text{T}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{T}$
 (E) $\text{U}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{U}$
- (3) 它们的氯化物的化学式, 最可能正确的是 ()
 (A) QCl_2 (B) RCl (C) SCl_3
 (D) TCl (E) UCl_4
- (4) S 元素最可能是 ()
 (A) s 区元素 (B) 稀有气体元素 (C) p 区元素
 (D) 准金属 (E) d 区元素
- (5) 下列元素中, 化学性质和物理性质最像 Q 元素的是 ()
 (A) 硼 ($1s^2 2s^2 2p^1$) (B) 铍 ($1s^2 2s^2$)
 (C) 锂 ($1s^2 2s^1$) (D) 氢 ($1s^1$) (E) 氦 ($1s^2$)
- (6) 下列轨道上的电子在 xy 平面上出现机会为零的是 ()