

通向金牌之路

决战四月

——浙江省高中化学竞赛教程

■ 浙江省化学会 编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

通向金牌之路

决战四月

——浙江省高中化学竞赛教程

浙江省化学会 编

主编	张永久	龚钰秋	斯公敏
编委	张永久	朱文博	徐月明
	陈 钧	陆汉飞	周林锋



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

决战四月：浙江省高中化学竞赛教程 / 浙江省化学会编. —杭州：浙江大学出版社，2009.7
ISBN 978-7-308-06824-6

I. 决… II. 浙… 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(2009)第 089784 号

决战四月

——浙江省高中化学竞赛教程

浙江省化学会 编

责任编辑	徐素君
封面设计	刘依群
出版发行	浙江大学出版社 (杭州天目山路 148 号 邮政编码 310028) (网址: http://www.zjupress.com)
排 版	杭州中大图文设计有限公司
印 刷	临安市曙光印务有限公司
开 本	787mm×1092mm 1/16
印 张	23
字 数	813 千
版 印 次	2009 年 7 月第 1 版 2009 年 7 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-308-06824-6
定 价	35.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话(0571)88925591

前 言

浙江省高中学生化学竞赛是浙江省化学学会主办的一项面向全省高中学生的学科竞赛活动,受到各地广大师生的积极欢迎和支持。为规范此项赛事,在2008年5月举行的全省化学竞赛工作会议上,经各地竞赛辅导教师认真讨论,通过了“浙江省高中学生化学竞赛基本要求”,明确了竞赛试题的命题范围。在此基础上,浙江省化学学会特组织部分优秀中学教师,编写本书,作为全省化学竞赛辅导的专用书籍。

本书是按照“浙江省高中学生化学竞赛基本要求”,并将A、B组的知识范围融为一体而编写的,其目的是重在培养学生的化学素养和思维能力,强调实战的意义。全书分上、中、下三篇。

上篇是赛点解析,按其知识结构分为12章,每章包含:

1. 知识网络 对知识的重点、难点加以归纳整理,并给以方法指导。
2. 赛点导航 精选部分试题(一般5题左右)进行解题思路分析和点评。
3. 自测试题与点评 共安排25题,尽量用自编题或改编题。

中篇是经典试题分析,主要包括2003—2008年浙江省命题的6套竞赛试题和详细解析,对其中某些有争议的题目更有客观分析。

下篇是模拟试题,共有6套,并给出了详细的解题分析和评分标准。

本书的主要读者是每年四月份参加全省化学竞赛的高中学生及其指导老师,亦可作为全国化学竞赛(省级赛区)的辅助参考读物。参加本书编写工作的教师有杭州第二中学张永久、朱文博、陈钧,学军中学徐月明,慈溪育才中学陆汉飞和富阳中学周林锋。由特级教师张永久和龚钰秋教授、斯公敏教授共同统稿。杭州第二中学2004级的骆周扬、李南、尹克华同学编写了部分模拟题,2007级化学兴趣小组的全体同学演算了书中的所有试题,并参与了对浙江省历年竞赛试题的分析编写,浙江大学出版社徐素君编辑为本书出版做了大量细致的工作,在此谨致谢忱。由于时间和业务水平的限制,书中疏漏之处,敬请读者批评指正,以期在再版时改正。

编 者

2009年7月

目 录

上篇 赛点解析

第一章 化学反应	1
知识网络	1
赛点导航	10
自测试题	12
自测试题分析与点评	16
第二章 物质的量	20
知识网络	20
赛点导航	25
自测试题	27
自测试题分析与点评	30
第三章 元素周期律	33
知识网络	33
赛点导航	38
自测试题	42
自测试题分析与点评	46
第四章 物质结构	50
知识网络	50
赛点导航	63
自测试题	66
自测试题分析与点评	70
第五章 热化学	76
知识网络	76
赛点导航	80
自测试题	82
自测试题分析与点评	87
第六章 电化学	91
知识网络	91
赛点导航	94
自测试题	96
自测试题分析与点评	100

第七章 元素化学	103
知识网络	103
赛点导航	122
自测试题	125
自测试题分析与点评	129
第八章 化学反应速率 化学平衡	132
知识网络	132
赛点导航	140
自测试题	144
自测试题分析与点评	149
第九章 电解质溶液	152
知识网络	152
赛点导航	160
自测试题	164
自测试题分析与点评	168
第十章 有机化学	171
知识网络	171
赛点导航	184
自测试题	187
自测试题分析与点评	190
第十一章 实验化学	193
知识网络	193
赛点导航	211
自测试题	215
自测试题分析与点评	221
第十二章 工业化学和绿色化学	225
知识网络	225
赛点导航	240
自测试题	243
自测试题分析与点评	248

中篇 经典试题分析

2003 年浙江省高中学生化学竞赛试题分析	250
2004 年浙江省高中学生化学竞赛试题分析	259
2005 年浙江省高中学生化学竞赛试题分析	268
2006 年浙江省高中学生化学竞赛(A 组)试题分析	276
2007 年浙江省高中学生化学竞赛(A 组)试题分析	285
2008 年浙江省高中学生化学竞赛(A 组)试题分析	295

下篇 模拟试题

浙江省高中学生化学竞赛模拟试题(一)	304
浙江省高中学生化学竞赛模拟试题(二)	311
浙江省高中学生化学竞赛模拟试题(三)	321
浙江省高中学生化学竞赛模拟试题(四)	331
浙江省高中学生化学竞赛模拟试题(五)	338
浙江省高中学生化学竞赛模拟试题(六)	350

上篇 赛点解析

第一章

化学反应

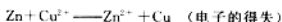
知识网络

一、氧化还原反应

(一) 氧化还原反应的基本概念

参加反应的物质之间有电子的得失或偏移的一类反应称为氧化还原反应。

例如：



1. 氧化数(值)。

(1) 氧化数：1970 年纯粹和应用化学国际联合会(IUPAC)确定，氧化数是某元素的一个原子的荷电数，该荷电数是假定把每一化学键中的电子指定给电负性更大的原子而求得。

(2) 定氧化值的几条规则如下：

① 在单质中元素的氧化数为零；在单原子离子中元素的氧化数等于离子所带的电荷数。

② 在多原子分子中，所有原子的氧化数代数和为零；在多原子离子中，所有元素的氧化数的代数和等于该离子所带的电荷数。

③ 含氢大多数化合物中氢的氧化数为+1，但在金属氢化物中，氢的氧化值为-1。

④ 氧在一般化合物中的氧化数为-2；在过氧化物中为-1；在超氧化物(KO_2)中为-1/2；在臭氧化物(KO_3)中为-1/3；在 OF_2 中为+2，在 O_2F_2 中为+1。

⑤ 所有含氟化物中氟的氧化数为-1；碱金属的氧化数为+1；碱土金属的氧化数为+2。

(3) 氧化数可以是正值，可以是负值，也可以是分数和零，从数值上可以看出，氧化值是化合物中元素原子的形式电荷数。

需要指出的是，高中阶段的教材中以“化合价”代替了氧化数的概念(但确定方法完全一致)。为方便起见，以下均沿用高中的化合价的说法。

2. 氧化剂、还原剂。

在氧化还原反应中，某元素原子失去(或偏离)电子，氧化数升高，即被氧化，生成氧化产物；某元素的原子得到(或偏向)电子，氧化数降低，即被还原，生成还原产物。失去电子的物质是还原剂，得到电子的物质是氧化剂。还原剂是电子给予体，氧化剂是电子接受体。上述关系也可用图 1-1 表示。

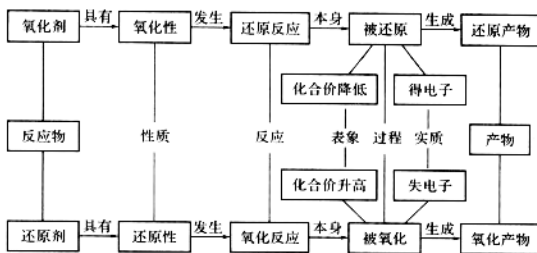


图1-1

3. 半反应与电对。

(1) 半反应。任何一个氧化还原反应都由两个“半反应”组成，例如：金属锌与硫酸铜溶液的反应为



其中 $\text{Zn}(\text{s})$ 失去电子被氧化，为氧化半反应，可以表示为 $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ ，而 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 得到电子被还原，为还原半反应，可以表示为 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$ 。氧化半反应和还原半反应相加可以得到完整的氧化还原反应。

(2) 电对。在半反应中，同一元素两个不同氧化态的两种物质间构成一个电对。电对中一种是处于较高氧化态，可做氧化剂的氧化态物质称氧化型，另一种是较低氧化态，可做还原剂的还原态物质称还原型。电对的表示方法：“氧化型/还原型”，例如：

如半反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ 电对： Cu^{2+}/Cu 。在电对 Cu^{2+}/Cu 中 Cu^{2+} 为氧化型， Cu 为还原型。

半反应： $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 电对： Zn^{2+}/Zn 。在电对 Zn^{2+}/Zn 中 Zn^{2+} 为氧化型， Zn 为还原型。

任何氧化还原反应都有两个电对构成，若用(1)表示氧化剂所对应的电对，用(2)表示还原剂对应的电对，则氧化还原反应可表示为：

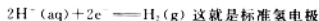


氧化还原反应的实质就是两个电对之间的电子转移。

(3) 电极电势。在氧化还原反应的半反应的电对中，由氧化型生成还原型的“倾向”可由电极电势的比较而获得，或者说也可以说电极电势是氧化型生成还原型的“倾向”的“数字化”、“量化”显示。

由于电极电势绝对值无法测定，只能采用某种电极电势作标准，其他电极与之比较求得相对电势数值。在电化学中规定用标准氢电极为基准。

① 标准氢电极。将镀有一层海绵状铂黑的铂片，浸入 H^+ 浓度为 1 mol/L 的酸溶液中，在指定温度下，不断通入压力为 100 kPa 的纯氢气，使它吸附氢气至饱和。此时吸附在铂黑上的氢气和溶液中 H^+ 建立如下平衡：



规定： $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}(298.15 \text{ K})$

② 标准电极电势。待测电对(组成电极的物质及电极所在的溶液)处于标准态时，即在 100 kPa 压力下有关离子的浓度(严格讲是活度)均为 1.0 mol/L ，有关气体的分压 $p(\text{B}) = 100 \text{ kPa}$ ，若为液体或固体则在标准压力下物质都是纯净物时，所测得的电极电势为该电对的标准电极电势，用“ φ° ”表示。

③ 标准电极电势的测定。待测电对所组成的电极与标准氢电极组成原电池(在后续的电化学知识中会中会讨论原电池这一知识点)，测定原电池电动势，即可求得电对的电极电势。

值得一提的是，电极电势的数值与环境介质也有着密切的关系，也就是说氧化剂、还原剂在不同的环境介质中表现出的氧化性、还原性可以有很大的差异。例如：大部分含氧酸根离子在酸性环境中的电极电势的数值(或者说氧化性的大小)要明显大于其在碱性介质中的数值。

在浙江省4月份的竞赛中，对电极电势的掌握要求不高。有兴趣的同学可以阅读有关大学无机化学教材的相关知识(例如：能斯特方程、元素电势图等)，对进一步深入理解氧化还原反应有极大的好处。

(二)常见的氧化剂与还原剂(见表 1-1)

表 1-1

常见还原剂	常见氧化剂
(1) 金属单质, 如 Na, Al, Fe, Cu 等; 一些非金属单质, 如 C, H ₂ 等	(1) 活泼非金属单质, 如: F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , O ₂ , O ₃ 等
(2) 非金属离子, 含低价态元素的化合物, 如 S ²⁻ , H ₂ S, SO ₃ ²⁻ , I ⁻ , HI, HCl, NH ₃ , CO 等	(2) 含较高价态元素的化合物如: HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KClO ₃ , KMnO ₄ , MnO ₂ , HClO, NO ₂ 等
(3) 低价金属阳离子, 如 Fe ²⁺ , Cu ⁺ , Sn ²⁺ 等	(3) 高价金属阳离子, 如: Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Sn ⁴⁺

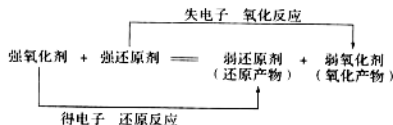
需要说明的是,某些物质中元素处于中间价态的,既可作氧化剂又可作还原剂,如: Fe^{2+} 、 SO_2 、 H_2O_2 等。

(三) 氧化还原反应的规律

1. 守恒律: 化合价有升必有降, 电子有得必有失。对于一个完整的氧化还原反应, 化合价升高总数与降低总数相等, 失电子总数与得电子总数相等。

此规律不仅在氧化还原反应方程式的配平中极有用处,在化学计算中应用它也能大幅度地简化过程。

2. 强弱律: 较强氧化性的氧化剂跟较强还原性的还原剂反应, 生成弱还原性的还原产物和弱氧化性的氧化产物。该规律可表示为:



氧化性:氧化剂强于氧化产物;还原性:还原剂强于还原产物。例如: $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$, 氧化性: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$, 还原性: $\text{Cu} > \text{Fe}^{2+}$ 。

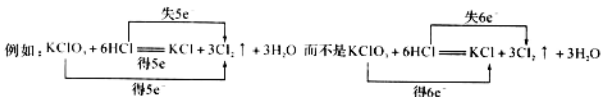
此规律可用于判断氧化还原反应发生的可能性,反过来也用来比较不同氧化剂之间氧化性的相对强弱和不同还原剂之间还原性的相对强弱。

3. 优先律: 一种氧化剂与多种还原剂反应时, 应与还原性最强的还原剂反应; 一种还原剂与多种氧化剂反应时, 应与氧化性最强的氧化剂反应。

此规律一般应用于多反应物体系。例如：把 Cl_2 通入 FeBr_2 溶液中， Cl_2 的强氧化性可将 Fe^{2+} 、 Br^- 氧化。由于还原性 $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^-$ ，所以，当通入少量 Cl_2 时，根据先后规律， Cl_2 首先将 Fe^{2+} 氧化，但 Cl_2 足量时，方可把 Fe^{2+} 、 Br^- 一并氧化。离子方程式可分别表示为： $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$ ， $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}_2 + 6\text{Cl}^-$ 。

4. 转化律:氧化还原反应中,以元素相邻价态间的转化最容易(但也不排除连续变化);同种元素不同价态之间的氧化还原反应,化合价的变化遵循“高价+低价→中间价”(即同一元素的价态可以归中,但不可交叉);同种元素,相邻价态间不发生氧化还原反应。

根据这个规律,便于我们判断氧化产物和还原产物,标明电子转移关系。



再如: C 与 CO, CO 与 CO₂, Cl₂ 与 HCl, 浓 H₂SO₄ 与 SO₂ 等均不能发生氧化还原反应。

5. 难易律:越易失电子的物质,失去电子后就越难得电子;越易得电子的物质,得到电子后就越难失电子。

结合前面的半反应和电对的知识,该规律也可描述为:在一个电对中,氧化型的氧化性越强,则还原型的还原性越弱。

如果有两个电对,则其中氧化型的氧化性较强的电对发生正向反应(还原半反应),而另一电对则发生逆向反应(氧化半反应)。

(四)氧化性、还原性强弱的判断方法

1. 根据原子结构:原子半径大,最外层电子少,其单质易失电子,还原性强;原子半径小,最外层电子多,其单质易得电子,氧化性强。特别注意:氧化性、还原性的强弱并不决定于得失电子的数目,而决定于得失电子的难易程度。

金属单质的还原性看金属活动性顺序表:

K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Sn	Pb	(H)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	----	----	----	----	----

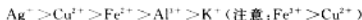
失电子能力逐渐减弱,还原性逐渐减弱

非金属离子的还原性强弱看非金属活动顺序表倒过来的顺序:



非金属单质的氧化性看非金属活动顺序: $F_2 > Cl_2 > O_2 > Br_2 > I_2 > S$

金属离子的氧化性看金属活动性表倒过来的顺序。例如下列几种阳离子氧化性由强到弱的顺序是:



2. 根据反应条件:是否加热、温度高低,有无催化剂等,如:由 $2Na_2SO_3 + O_2 \xrightarrow{\text{快}} 2Na_2SO_4$ (快)



3. 根据反应剧烈程度:如 Cu 与浓 HNO_3 反应剧烈, Cu 与稀 HNO_3 反应微弱,故氧化性浓 $HNO_3 >$ 稀 HNO_3 。

4. 根据不同氧化剂在同一物质反应后,还原剂中相关元素价态高低:如 $Fe + S \xrightarrow{\Delta} FeS$ $2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2FeCl_3$, 故氧化性 $Cl_2 > S$ 。

5. 根据标准电极电势的相对大小判断:例如在酸性环境中, $\varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$, $\varphi^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1.358V$, $\varphi^\circ(Br_2/Br^-) = 1.065V$, $\varphi^\circ(I_2/I^-) = 0.5355V$, 这便意味着氧化型的氧化性大小顺序为: $Cl_2 > Br_2 > Fe^{3+} > I_2$, 而还原型的还原性大小顺序为 $I^- > Fe^{2+} > Br^- > Cl^-$ 。需要注意的是:在利用标准电极电势判断氧化剂和还原剂强弱的时候,“数字化”为我们提供了很大的方便,但是同时也要注意两个问题:一是标准电极电势有酸性和碱性两组数据,使用时务必注意当时的环境介质;而是因为大部分反应条件并不“标准”,所以在数据相差不大时,实际性质的强弱还与具体物质的浓度有关,但若标准电极电势相差 0.2V 以上,则基本可用标准电极电势来判断。

此外某些物质的氧化性、还原性与溶液的浓度、温度、酸碱度也有关系。浓度:如 MnO_2 只与浓盐酸反应生成 Cl_2 , 不与稀盐酸反应。温度:如浓 H_2SO_4 与 Cu 常温不反应,加热则反应。酸碱度:如 $KClO_3$ 能氧化盐酸中的 $Cl^- \rightarrow Cl_2$, 而不能氧化 NaCl 中的 Cl^- ; 在中性溶液中 Fe^{2+} 与 NO_3^- 可共存,但在大量 H^+ 存在的条件下 Fe^{2+} 与 NO_3^- 不共存等。

(五)氧化还原反应方程式的配平

1. 氧化数(化合价)升降守恒法。

(1)配平依据:在氧化还原反应中,得失电子总数相等或化合价升降总数相等。

(2)配平步骤:“一标、二找、三定、四配、五查”,即标好价,找变化,定总数,配系数,再检查。

①确定氧化剂、氧化产物、还原剂、还原产物的化合价。

②用观察法找出元素化合价的变化值。

③用化合价升降总数相等的原则确定化学计量数。

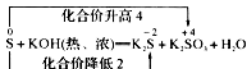
④调整计量数,用观察法确定化合价无变化的物质的计量数,同时将单线改成等号。

⑤检查核实各元素原子个数在反应前后是否相等。对于用离子方程式表示的氧化还原方程式还必须核对反应前后离子的总电荷数是否相等。

(3)配平技法。

①奇数配偶法:如 $S + C + KNO_3 \rightarrow CO_2 + N_2 + K_2S$, 反应物 KNO_3 中三种元素原子数均为奇数,而生成物中三种元素的原子数均为偶数,故可将 KNO_3 乘以 2,然后观察法配平得 1,3,2,3,1,1。此法适于物质种类少且分子组成简单的氧化还原反应。

②逆向配平法:即先确定生成物的化学计量数,然后再确定反应物的化学计量数。例如:



由于S的化合价既升又降,而且升降总数要相等,所以 K_2S 的化学计量数为2, K_2SO_3 的计量数为1,然后再确定S的化学计量数为3。此类方法适宜于一种元素的化合价既升高又降低的氧化还原反应,即歧化反应。

③整体法:在配平过程中遇到多个元素化合价发生升降的时候,应当以物质为整体来标明化合价的升降,这样能尽快地找出比例关系,从而配平方程式。例如: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Cu_2S 整体升高 $2 \times 1 + 8 = 10$ 价,而 HNO_3 中的N元素降低3价,最小公倍数为30,所以 Cu_2S 的计量数为3, HNO_3 作氧化剂部分计量数为10,然后用观察法配平得到:3,22,6,10,3,8。

④零价法:配平依据是还原剂中各元素化合价升高总数等于氧化剂中各元素化合价降低总数,此法适宜于还原剂中两种元素价态难以确定但均属于升高的氧化还原反应。例如: $\text{Fe}_3\text{P} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,因Fe、P中价数不好确定,而把Fe、P皆看成零价。在相应的生成物中Fe为+3价,P为+5价,所以价态升高总数为 $3 \times 3 + 5 = 14$,而降低的价态为3,最小公倍数为42,故 Fe_3P 的计量数为3, HNO_3 作氧化剂部分计量数为14,然后用观察法配平得到:3,41,9,14,3,16。

⑤有机配平法:配平时先假定H、O的化合价分别为+1、-2,C的化合价要根据有机物的分子式定出其平均化合价(分子中各元素化合价的代数和为零),其他配平步骤同化合价升降法。如 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 的计量数为2,3,5,10,2,1,8。

总之,氧化还原反应的配平重点注意以下几点:

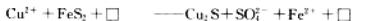
1)“集合原子”应做到优先配平。

2)先拆后合的拆项配平法中,需要拆的项是那些在反应中化合价既升高又降低(既作氧化剂又作还原剂)的物质。

3)整体法配平法中,选择把哪几个化合价升降过程“捆绑”作为一个过程是关键,选择时一定要把在反应中存在于固定物质的量之比的升降过程过程进行“捆绑”,不存在固定物质的量之比的升降过程就不能进行“捆绑”。

4)离子反应配平:关键在于能否充分利用“电荷守恒”。

5)缺项配平:注意两点:①如果是化学后应方程式其缺项一般为水、酸、碱。如果是离子反应方程式其缺项一般为水、 H^+ 、 OH^- 。②在离子反应方程式配平其缺项时如有两种可能如 $(\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+)$ 或 $(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-)$,还应考虑离子共存的问题,如:



由此不难得到结论:14,5,12 H_2O ,7,3,5,24 H^+ 。

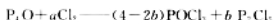
2. 待定系数法。

对于较复杂的氧化还原反应,在电子转移较难弄清的情况下,可用待定化学计量数法解决配平问题。

例1 $\text{P}_4\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{POCl}_3 + \text{P}_2\text{Cl}_5$

主要步骤如下:

第一步 将某一反应物化学计量数定为1,其他物质的化学计量数分别以a、b、c等字母表示,待定化学计量数的数目越少越易完成配平。

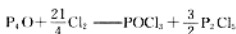


第二步 根据相等条件列出等式(设待定化学计量数时已用过的条件不能再用)。可得等式:

$$2a = 5b + (4-2b) \times 3 \quad (\text{Cl原子总数相等})$$

$$4-2b=1 \quad (\text{O原子总数相等})$$

第三步 解出方程组。得 $a=\frac{21}{4}$, $b=\frac{3}{2}$,原化学方程式可写成:

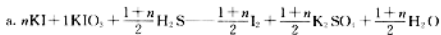


第四步 将方程式中的化学计量数改为最简单的整数比



待定系数法在实际应用中还有一种变式的方法： $1 \cdot n$ 法。本法往往用于多元素且有氧元素时氧化还原反应方程式的配平，但不能普遍适用。其法是先将有氧元素的较复杂反应物的计量数设为1，较简单的设为 n 。然后，a. 去掉氧，用观察法来调整其他项的计量数。b. 再由a得的系数根据氧原子数相等列出方程求出 n 值。c. 将 n 值代入有 n 的各计量数，再调整配平。

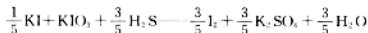
例如： $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 设 KIO_3 的化学计量数为1，KI的化学计量数为 n 。



b. 列方程(根据氧原子数相等)

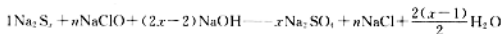
$$3 = \frac{1+n}{2} \times 4 + \frac{1+n}{2}, \text{解之 } n = \frac{1}{5}.$$

c. 代入 n 值：



将分数调整为整数得1,5,3,3,3,3。

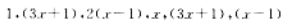
有时也可以把设氧的复杂项定为1，如配平：



据氧原子相等列方程：

$$n + 2x - 2 = 4x + x - 1, \text{解之 } n = 3x + 1.$$

将 n 值代入得：



3. 离子-电子法。

离子电子法是根据在氧化还原反应中与氧化剂和还原剂有关的氧化还原电对，先分别配平两个半反应方程式，然后按得失电子数相等的原则将两个半反应方程式相加得到配平的反应方程式。

离子电子法配平方程式的基本步骤为：

(1) 写出反应过程中氧化值起变化的离子写成一个没有配平的离子方程式：



(2) 将上面未配平的离子方程式分写为两个半反应式，一个代表氧化剂的还原反应；另一个代表还原剂的氧化反应：

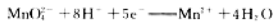


(3) 分别配平两个半反应式。配平时首先配平原子数，然后在半反应的左边或右边加上适当电子数来配平电荷数。以使半反应式两侧各种原子的总数及净电荷数相等。

MnO_4^- 还原为 Mn^{2+} 时，要减少4个氧原子，在酸性介质中，要与8个 H^+ 结合生成4个 H_2O 分子。



上式中左边的净电荷数为+7，右边的净电荷数为+2，所以需在左边加5个电子，使两边的电荷数相等：



SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} 时，增加的1个氧原子可由溶液中的 H_2O 分子提供，同时生成2个 H^+ 。



上式中，左边的净电荷数为-2，右边的净电荷数为0，所以右边应加上2个电子：



(4) 根据氧化剂和还原剂得失电子数必须相等的原则，在两个半反应式中乘上相应的系数(由得失电子的最小公倍数确定)，然后两式相加得到配平的离子反应方程式。



氧化值法和离子电子法各有优缺点。氧化值法能较迅速地配平简单的氧化还原反应。它的适用范围较广，不只限于水溶液中的反应，特别对高温反应及熔融态物质间的反应更为适用。而离子电子法能反映出水溶液中反应的实质，特别对有介质参加的复杂反应配平比较方便。但是，离子电子法仅适用于配平水溶液中

的反应。

值得一提的是,上面所介绍的三种方法都是对已知反应物、生成物方程式的配平,而在实际问题中,许多反应物和生成物是我们需要通过逻辑推理(主要是氧化数升降守恒)、实验的实际现象和一定的经验积累来判断的(例如 KMnO_4 在不同环境介质中的还原产物是完全不同的)。根据信息加工心理学,解决问题就是在问题空间进行搜索,以求通过搜索最后达到目标。问题当中有初始状态和目标状态。因为复杂的问题往往不是一次就能解决的,其中就有许多中间状态。正是通过搜索一系列的中间状态,才使初始状态和目标状态得以连接,问题才得以解决。

二、离子反应

(一) 电解质的有关概念

1. 电解质:溶于水或熔融状态能直接导电的化合物。特别需要注意的是,电解质与非电解质构成的全集是化合物。

(1) 离子化合物在熔化状态时都能导电,因此都是电解质。有些离子化合物因难溶于水而使其水溶液难导电,如 BaSO_4 、 AgCl 等。

(2) 共价化合物在水溶液中可电离的为电解质,相反为非电解质。如 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等,在液态时虽不导电,但水溶液能导电,是电解质。

(3) 有些化合物如 SO_2 、 SO 、 NH_3 、 PCl_5 等,其水溶液也可导电,但它们却是非电解质,原因是它们在水溶液中并不能电离出离子,只是与水发生反应产生电解质而引起导电。

(4) 氯水、铁、石墨等尽管能导电,但既不是电解质,又不是非电解质。

电解质导电的原因:在溶于水或熔融状态给出了自由移动的阴阳离子;

影响电解质溶液导电的主要因素:离子浓度、离子电荷以及溶液的温度(与温度对金属的影响正好相反)。

2. 强电解质和弱电解质。

在水溶液里全部电离成离子的电解质叫强电解质,在水溶液中只有部分分子电离成离子的电解质叫弱电解质。

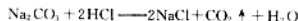
强电解质	{	强酸: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HBr , HI , HClO_4 , ...
		强碱: NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ...
弱电解质	{	大多数盐(含难溶性盐): NaCl , CaSO_4 , KNO_3 , BaSO_4 , AgCl , ...
		弱酸: HF , HClO , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH , ...
		弱碱: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ...
		少数盐: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, HgCl_2 , ...

水是一种极弱的电解质。

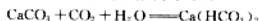
二、离子反应

(一) 离子反应的类型及其发生的条件

1. 复分解反应:这类离子反应又叫离子互换反应。其反应条件是:产生难溶性物质、产生挥发性物质或产生难电离的物质如:



这些反应的共同特点是:反应后溶液中自由移动的离子数目减少,因此离子互换反应一般是朝着溶液离子浓度减少的方向进行。但有少数例外,如:



此反应能够进行的原因,是因为生成了难电离的 H_2CO_3 与 CaCO_3 反应可生成更难电离的 HCO_3^- 化合物。

2. 氧化还原反应:这类离子反应发生的条件就是一般氧化还原反应发生的条件(如前所述)。

(二) 书写离子方程式时应注意的问题

1. 离子反应是在溶液或熔融状态时进行反应的,凡非溶液中进行反应一般不能写离子反应方程式,亦

即没有自由移动离子参加的反应,不能写出离子反应方程式。如 NH_4Cl 固体和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体混合加热,虽然也有离子和离子反应,但不能写出离子反应方程式,只能写化学方程式。

2. 单质、氧化物、气体在溶液中的反应一律写化学式;弱电解质如弱酸(HF 、 H_2S 、 HClO 、 H_2CO_3 等)、弱碱(如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和中强酸(如 H_2SO_3 、 H_3PO_3)等难电离的物质必须写化学式;难溶于水的物质(如 CaCO_3 、 BaSO_4 、 FeS 、 PbS 、 BaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等)必须写化学式。

3. 多元弱酸的酸式盐的酸根离子在离子方程式中不能拆写。如 NaHCO_3 溶液和稀硫酸反应: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

4. 对于微溶物的处理有三种情况。

(1)在生成物里有微溶物析出时,微溶物用化学式表示。如 Na_2SO_4 溶液中加入 AgNO_3 溶液:



(2)当反应物里有微溶物处于溶液状态(稀溶液)时,应写成离子的形式。如 CO_2 气体通入澄清石灰水中:

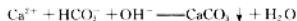


(3)当反应物里有微溶物处于浊液或固态时,应写化学式。如在石灰乳中加入 Na_2CO_3 溶液:



5. 操作顺序或反应物相对量不同时离子方程式不同。如:

(1)少量烧碱滴入 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液[此时碳酸氢钙过量]中,有:



(2)少量 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液滴入烧碱溶液[此时氢氧化钠过量]中,有:



(三)检查离子方程式书写是否正确的几个原则

1. 必须满足三个守恒原则。

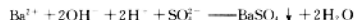
(1)元素守恒:反应前后各元素的原子个数相等。

(2)电荷守恒:方程式左右两边离子的电荷总数相等。

(3)电子守恒(化合价升降守恒):对于氧化还原反应,反应过程中元素化合价升高总数与降低总数相等。

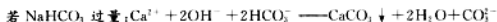
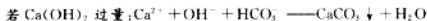
2. 正确把握与“量”有关的反应原则。

(1)某物质若其阴、阳离子都参加了反应,且都反应完全,则方程式中,该物质阴、阳离子个数比应与化学式中组成一致,如 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 H_2SO_4 溶液反应,离子方程式为:



注意 在 H^+ 、 OH^- 、 H_2O 之前的化学计量数 2 是不能省略的。

(2)若反应物之间由于量比不同可发生反应时,必须结合量比书写。如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 NaHCO_3 反应,有两种情况:



技巧:少量的一些离子之间要符合组成比!

如:将过量的 Cl_2 通入 FeBr_2 溶液, Cl_2 均能将 Fe^{2+} 、 Br^- 离子氧化,由 FeBr_2 组成可知,溶液中发生反应的 Fe^{2+} 与 Br^- 的数目之比为 1:2。因此,离子方程式为: $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}_2 + 6\text{Cl}^-$,若写成: $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Cl}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Br}_2 + 4\text{Cl}^-$,尽管符合质量、电荷守恒,也符合电子得失数相等的条件,但不符合参加反应物质的离子组成比(或化学方程式量的关系),因此是错误的。

3. 注意反应条件的原则。

(1)酸碱性条件:有些物质在不同条件下存在形态不同,例如,反应产物有碳酸盐时,则 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 的存在取决于溶液碱性强弱,强碱溶液中写 CO_3^{2-} ,弱碱溶液中(如 CO_2 过量时)写 HCO_3^- 。

(2)温度条件: NH_4Cl 与 NaOH 溶液反应时,只有在浓溶液且加热条件下,才可写成 $\text{NH}_3 \uparrow$,否则写成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(3)浓度条件:如 BaCl_2 溶液与稀的 NaHCO_3 溶液不发生反应,而 BaCl_2 溶液与浓的 NaHCO_3 反应,生成 $\text{BaCO}_3 \downarrow$,其离子方程式为:



(4) 注意实验操作条件: 如 Na_2CO_3 溶液与稀盐酸之间的反应, 若将少量的 HCl 往多量 Na_2CO_3 溶液中滴加时: 先发生: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HCO}_3^-$; 后发生: $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$; 若将少量 Na_2CO_3 往多量 HCl 中滴加时: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

4. 必须遵循依据客观实验事实的原则。

只有在稀溶液中有电解质参加的且具备电离条件的反应, 才可写出离子方程式; 某些反应, 只能写化学方程式。如甲烷燃烧 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 再如浓硫酸与任何固体物质反应时都不能写离子方程式。此外, 必须根据反应实际情况写出正确产物。

(四) 弱酸的电离与离子反应

规律 1 当一种相对较强的弱酸跟另一种相对较弱的弱酸混合时, 也能发生离子反应, 如氢氟酸跟醋酸钠溶液混合时, 由于电离能力: $\text{HF} > \text{CH}_3\text{COOH}$, 也即酸根离子结合 H^+ 的能力: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ 。所以能发生如下的反应: $\text{HF} + \text{CH}_3\text{COO}^- \longrightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$ 。

从中就可以延伸出弱酸跟弱酸盐反应的一般规律:

较易电离的弱酸 + 较难电离的弱酸盐 = 较易电离的弱酸盐 + 较难电离的弱酸

如: 醋酸与次氯酸钠溶液反应: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{ClO}^- \longrightarrow \text{HClO} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

CO_2 通入硅酸钠溶液: $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 等等。

规律 2 多元弱酸在水溶液中的电离是步步进行的, 且第一步电离程度远大于第二电离程度, 第二步电离程度远大于第三步电离程度。所以在多元弱酸跟其他弱酸盐反应时, 可能生成多种产物, 如 H_2CO_3 反应后可能生成 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 。

规律 3 离子反应规律是可以迁移的, 水溶液中进行离子反应的规律也可以迁移到非水溶剂体系中, 如在液氨溶液中: $2\text{AgCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{BaCl}_2 \downarrow + 2\text{AgNO}_3$ 。

(五) 判断溶液中离子共存的规律

1. 同一溶液中若离子间符合下列任意一个条件就会发生离子反应, 离子便不能在同一溶液中大量共存。

(1) 生成难溶物或微溶物: 如 Ba^{2+} 与 CO_3^{2-} 、 Ag^+ 与 Br^- 、 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 等不能大量共存。

(2) 生成气体或挥发性物质: 如 NH_4^+ 与 OH^- 、 H^+ 与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 S^{2-} 、 HS^- 、 HSO_4^- 、 SO_3^{2-} 等不能大量共存。

(3) 生成难电离的物质: 如 H^+ 与 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 等生成弱酸; OH^- 与 NH_4^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等生成弱碱或沉淀; H^+ 与 OH^- 生成水, 这些离子不能大量共存。

(4) 发生氧化还原反应: 氧化性离子 (如 Fe^{3+} 、 NO_3^- 、 ClO^- 、 MnO_4^- 等) 与还原性离子 (如 S^{2-} 、 I^- 、 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 等) 因在溶液中 (特别是在酸性溶液中) 发生氧化还原反应而不能大量共存。

(5) 形成配合物: 如 Fe^{3+} 与 SCN^- 反应生成配合物而不能大量共存。

(6) 发生双水解反应: 如 Al^{3+} 与 HCO_3^- 、 S^{2-} 等离子能发生双水解反应而不能在溶液中大量共存。

2. 附加隐含条件的应用规律。

(1) 溶液无色透明时, 则溶液肯定无有色离子。如 Cu^{2+} (蓝色)、 Fe^{3+} (棕黄色)、 Fe^{2+} (浅绿色)、 MnO_4^- (紫红色)、 MnO_4^{2-} (绿色) 等都有颜色, 若无色溶液则说明这些离子不存在。

(2) 强碱性溶液中肯定不存在与 OH^- 起反应的离子。

(3) 强酸性溶液中肯定不存在与 H^+ 起反应的离子

(4) 与水反应的离子, 如 O^{2-} 、 N^{3-} 、 P^{3-} 等在水溶液中不存在。

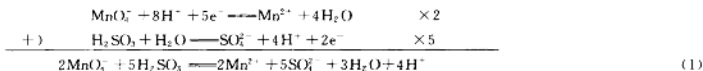
最后还需要特别指出的是, 在近年来的竞赛题中, 关于配合物 (配离子) 的问题日渐增多, 因此, 溶液中离子间发生的配合反应也需要引起注意。由于配合物的理论知识属于 9 月全国初赛的范畴, 此处不予以展开, 有兴趣的同学可以查阅大学无机化学或其他相关文献。

赛点导航

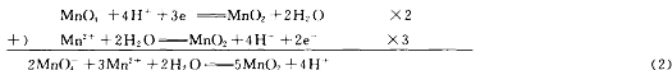
例1 今有A、B两个试管，A装有硫酸酸化的高锰酸钾溶液，B装有亚硫酸溶液。实验发现，将少量A液滴入B液和将少量B液滴入A液现象不同。试解释之。

思路解析 此题从表面上看，是实验的操作顺序不同引起的，实质上是由于反应物的量的差别引起的。将A滴入B，B是过量的，而将B滴入A，A是过量的。从题面给出的反应条件可见，两种操作不会引起溶液的酸性的显著差异，即反应都将在酸性溶液中进行。因此，差别在于氧化剂和还原剂的相对用量的不同。A滴入B，还原剂亚硫酸是过量的，它可将滴入的高锰酸根还原成锰(II)，而B滴入A，氧化剂高锰酸根是过量的，它可与其还原产物锰(II)发生反应，生成锰(IV)。

A滴入B：用离子-电子法(半反应式)配平的步骤如下：



B滴入A：除上面的反应(1)外，还发生了下面的反应：



在(1)和(2)式里配上使溶液保持电中性的离子，便得到解——“分子方程式”。

答案 A滴入B： $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

B滴入A： $10\text{KMnO}_4 + 15\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow 10\text{MnO}_2 + 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

例2 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。写出反应方程式。

思路解析 此题粗粗看来是很简单的。根据反应现象，许多同学不假思索便写出了如下的方程式：



或者离子方程式： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$

但是稍作理性分析我们便不难发现上述方程式违反了氧化-还原反应的一般规律：化合价只有升高而没有降低，或者说只有还原剂而没有氧化剂。

为了寻找氧化剂，许多同学开始了搜索，有些同学选择了+6价的硫。明显，这样的选择忽略了这样一个事实，那就是浓硫酸才是氧化剂，而 SO_4^{2-} 是一个非氧化性酸根离子，也就是说， SO_4^{2-} 是呈氧化-还原惰性的！还有同学选了 H^+ ，但是他忽略了这样的规律：一般而言，只有强还原剂(例如在金属活动顺序表中排在氢前面的活泼金属等)才能把氢离子还原成氢气。

应变能力强的同学醒悟到： H_2O_2 是氧化剂，它被还原成-2价的氧， 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，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^- 氧化成 I_2 ；另一个则是碘对 H_2O_2 分解的催化反应。

了解电极电位知识的同学还可以知道，其实许多物质都可以是 H_2O_2 分解的催化剂。只要该物质所在电对(例如本题中的 I_2/HIO)的电极电位正好介于 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ 的电极电位之间，都可以作为 H_2O_2 分解的催化剂。

答案 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

同学们还可以思考一下类似的问题：往 H_2O_2 水溶液中滴入一滴酸性 KMnO_4 溶液，从溶液内部析出大量无色气泡。写出化学反应方程式。

