

化学奥林匹克

(高中版)

吴国庆 陆 禾 严宣申
黄儒兰 曹居东

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

化学奥林匹克: 高中版/吴国庆等编著. —北京: 北京大学出版社, 1999

ISBN 7-301-04100-4

I. 化… II. 吴… III. 化学课-高中-教学参考资料
IV. G633.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 08612 号

书 名: 化学奥林匹克(高中版)

著作责任者: 吴国庆 陆 禾 严宣申 黄儒兰 曹居东

责任编辑 朱新邨

标准书号 ISBN 7-301-04100-4/O · 434

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

网 址 [http //cbs pku.edu cn/cbs htm](http://cbs.pku.edu.cn/cbs.htm)

电 话 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752038

电子信箱: [zpup@pup pku.edu cn](mailto:zpup@pup.pku.edu.cn)

排版者: 兴盛达激光照排中心

印刷者: 国防科工委印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者 新华书店

850×1168 32 开本 12 875 印张 340 千字

1999 年 3 月第一版 1999 年 3 月第一次印刷

定 价 17.00 元

前 言

1997年制定的化学(高中)竞赛大纲,大体上相当于原《高中化学(甲种本)》、高考化学试题中较难的试题,并注意中学化学教学和大学教学的结合点、某些中学化学内容的自然生长点,着重于培养学生的能力。

从制定竞赛大纲到把大纲具体化,并在相当范围内取得共识需要一段过程。我们长期参与化学竞赛的工作,按照目前对竞赛大纲的理解,编写了《化学奥林匹克(高中版)》。为了叙述清楚,某些方面超过初赛大纲的要求,宏观方面加强定量(不是以计算为主)是为了更有效地培养能力,如编写了能斯特公式;微观方面的加强,符合了发展趋势,如结构观点贯穿在有机化学基础的始终,还增加了14种晶格……以开拓读者的视野。

编写过程中,既注意归纳,又重视能力的训练,提高能力是教学的重要目标。我们认真研究了高考化学题的要求,发现化学试题高要求在思路上和化学竞赛题相似。公认的事实是:参加过化学课外学习的学生在高考化学成绩上有所反映。希望本书读者能再次重现这个公认的事实。

参加本书编写的有黄儒兰、陆禾两位特级教师,吴国庆、曹居东、严宣申三位教授。

本书编写过程中得到北京大学出版社大力支持,朱新邨编辑提供了许多具体的指导和帮助,谨此致谢。

限于水平,难免有疏漏之处,请专家、同行和广大读者批评指正。

编 者

1998年6月

目 录

第一章 重要的无机物反应	(1)
一、 氧化还原反应常用规律.....	(1)
二、 氧化还原方程式配平的常用方法.....	(6)
三、 氧化还原反应与标准电极电势	(11)
四、 能斯特公式	(13)
五、 氧化还原反应与酸碱性关系	(16)
六、 反应物有酸的复分解反应	(19)
七、 盐与盐的反应	(22)
八、 离子反应、离子共存和离子方程式.....	(23)
练习题	(28)
参考答案	(31)
第二章 物质结构和周期律	(35)
一、 原子结构中的一些关系和应用	(35)
二、 核外电子的空间运动状态	(38)
三、 构造原理与元素的基态核外电子构型	(41)
四、 元素周期律与元素周期表	(44)
五、 分子结构	(52)
六、 常见无机物中的化学键与分子极性的判断	(65)
七、 晶体结构	(69)
八、 判断晶体类型的方法	(81)
九、 配位化合物结构	(85)
练习题	(91)

	参考答案	(96)
第三章	化学平衡与电解质溶液	(102)
一、	化学反应速率与化学平衡中的某些 关系和规律	(102)
二、	强、弱电解质与弱电解质电离平衡	(107)
三、	弱酸、弱碱水溶液的 pH	(108)
四、	强酸、弱酸常用的判断方法	(112)
五、	由水提供的氢离子浓度	(114)
六、	如何改变溶液的 pH	(115)
七、	如何维持溶液的 pH——缓冲溶液	(118)
八、	水解平衡	(120)
九、	盐类水解的某些应用	(122)
十、	溶液中离子浓度顺序	(124)
十一、	难溶物的溶度积	(126)
十二、	配合物平衡	(132)
十三、	原电池电极反应的判断	(135)
十四、	电解产物的判断	(137)
	练习题	(140)
	参考答案	(145)
第四章	元素及其化合物	(148)
一、	常见物质的物理性质归纳	(148)
二、	金属活动性和非金属活动性的判断	(155)
三、	金属与酸、碱的反应	(159)
四、	非金属与硝酸、浓硫酸、碱的反应	(162)
五、	常见无机物的制备反应原理	(163)
六、	钠、镁、铝、铁的重要反应	(166)
七、	卤素及其化合物的重要反应	(169)
八、	硫及其化合物的重要反应	(170)

九、 氮、磷及其化合物的重要反应	(172)
十、 碳、硅及其化合物的重要反应	(175)
十一、 无机反应中的常见“误区”.....	(176)
练习题.....	(179)
参考答案.....	(186)
第五章 有机化学基础	(189)
一、 有机化合物的特征.....	(189)
二、 有机物的同分异构现象和同分异构体.....	(191)
三、 常见同分异构体的判断.....	(197)
四、 有机物结构中的电子效应.....	(201)
五、 结构对有机物物理性质的影响.....	(204)
六、 结构对有机物化学性质的影响.....	(209)
七、 常见合成高分子单体的判断.....	(249)
八、 加成反应及其应用.....	(251)
九、 消除反应及其应用.....	(259)
十、 取代反应及其应用.....	(263)
十一、 氧化还原反应及其应用.....	(265)
十二、 酯化与酯水解反应及其应用.....	(267)
十三、 常见有机物成环反应的归纳.....	(272)
十四、 有机物相对分子质量的某些应用.....	(274)
十五、 有机物完全燃烧中常见的定量关系.....	(277)
十六、 有机物结构推导的常用方法.....	(279)
十七、 有机物合成设计简介.....	(282)
练习题.....	(302)
参考答案.....	(312)
第六章 化学实验与化学计算	(319)
一、 实验常用装置与气体的制备.....	(319)
二、 物质的检验.....	(324)

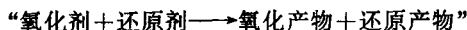
三、	物质的提纯·····	(326)
四、	综合实验设计·····	(328)
五、	实验中的推断与判断·····	(330)
六、	化学实验中的常见误区·····	(332)
七、	运用化学公式的计算·····	(339)
八、	差量法计算·····	(342)
九、	守恒法计算·····	(344)
十、	十字交叉法计算·····	(346)
十一、	无数据计算·····	(347)
十二、	混合物关系式计算·····	(348)
十三、	图示分割法计算·····	(350)
十四、	估算法计算·····	(352)
十五、	中间值法计算·····	(352)
十六、	商余法计算·····	(353)
十七、	极限思维与取值范围计算·····	(354)
十八、	侧向思维与转化变形法·····	(356)
	练习题·····	(358)
	参考答案·····	(366)
第七章	一些灵活题的解题思路·····	(372)
一、	推断型题·····	(372)
二、	解释型题·····	(378)
三、	曲线型题·····	(381)
四、	进程型题·····	(385)
五、	框图型题·····	(388)
	全国高中学生化学竞赛大纲·····	(394)

第一章 重要的无机物反应

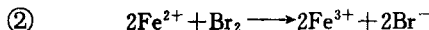
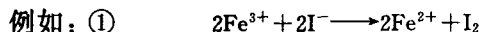
一、氧化还原反应常用规律

1. 同一反应中各物质氧化性、还原性强弱比较

常见的氧化还原反应模式是：



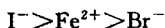
反应中氧化剂的氧化性比氧化产物的氧化性强；还原剂的还原性比还原产物的还原性强。据此用于判断一般氧化还原反应中物质的氧化性或还原性的强弱。



两式联合，可判断出氧化性由强至弱的顺序是：



还原性由强到弱的顺序为：



2. 元素价态与氧化性、还原性的关系

元素处于最低价态只有还原性；处于最高价态只有氧化性；处于中间价态既可表现氧化性又可表现还原性，但有一方面在大多数反应中是主要的，两者不是对等关系。

例如： $\overset{-2}{\text{S}}$ 只有还原性， $\overset{+6}{\text{S}}$ 只有氧化性， $\overset{0}{\text{S}}$ 和 $\overset{+4}{\text{S}}$ 既有氧化性又有还原性，但前者以氧化性为主，后者以还原性为主。

上述是判断元素的价态与其氧化性、还原性的关系，但不能据

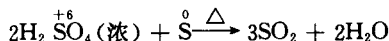
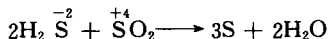
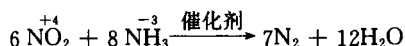
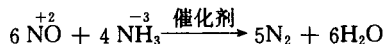
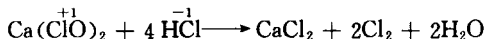
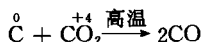
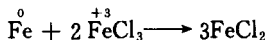
此说明它们的氧化性或还原性的强弱。如 HClO 的氧化性比 HClO_4 的氧化性强得多。

3. 同种元素间的氧化还原反应能否发生的判断

(1) 相邻价态的同种元素之间不发生氧化还原反应(中学范围)

浓 H_2SO_4 不与 SO_2 反应,所以可以用浓 H_2SO_4 干燥 SO_2 。又如常见的 $\overset{0}{\text{C}}$ 与 $\overset{+2}{\text{CO}}$, $\overset{+2}{\text{CO}}$ 与 $\overset{+4}{\text{CO}_2}$, $\overset{0}{\text{Fe}}$ 与 $\overset{+2}{\text{Fe}}$, $\overset{2+}{\text{Fe}}$ 与 $\overset{+3}{\text{Fe}}$, $\overset{0}{\text{Cl}_2}$ 与 $\overset{-1}{\text{HCl}}$, $\overset{0}{\text{Cl}_2}$ 与 $\overset{+1}{\text{HClO}}$ 等之间均不发生氧化还原反应。

(2) 同种元素价态相间隔,它们之间可在一定条件下发生氧化还原反应,且较为普遍



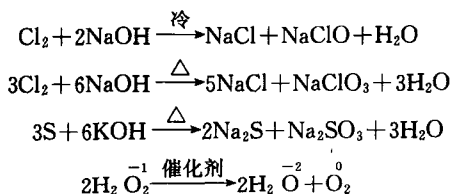
同种元素间发生氧化还原反应的这个规律是,其高价态物与低价态物反应后,其氧化产物和还原产物中该元素的价态均呈中间价态,可比喻为“殊途同归”。

相同元素间隔价态的两物质相遇却不一定均发生氧化还原反应,如 NH_3 与 HNO_3 间生成 NH_4NO_3 的酸碱反应占绝对优势,它们相遇不生成 N_2 而化合为硝酸铵。此外,有个别反应在同种元素价态相邻时也可反应,如 Na_2S 与硫可生成多硫化物如 Na_2S_x 等,

在中学不要求。

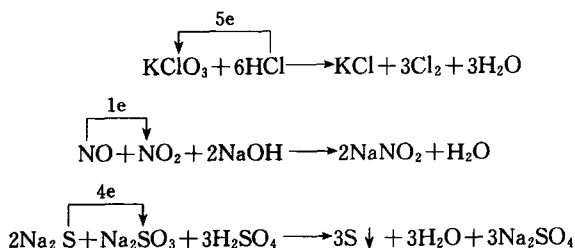
(3) 歧化反应

元素发生自身氧化还原反应,生成更高价态和更低价态的同种元素的反应。发生歧化反应的元素在反应物中处于中间价态。例如:



(4) 反歧化反应

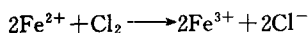
除(2)内所列外还有:



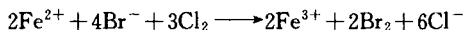
这种反应与歧化反应中(同)元素价态的变化相反。

4. 不同还原剂混合物对同种氧化剂的反应

在浓度相近的还原剂混合物中,加入一种氧化剂,则往往是混合物中的还原剂强者先反应。例如在 NaI , NaBr , Na_2S 三种盐混合溶液中通氯气,则首先析出硫,再析出碘,最后析溴。又如 FeBr_2 溶液中有 Fe^{2+} 和 Br^- 两种还原性的离子,若向其中滴入少量氯水,则 Fe^{2+} 优先被氧化为 Fe^{3+} ,至 Cl_2 足够时溴离子才被氧化为溴单质。前者的反应式为:



待 Fe^{2+} , Br^- 全部氧化时, 总反应式是:



利用这种规律性也可以推导强、弱不同的氧化剂混合物对同一还原剂的反应。它们均有助于比较氧化性或还原性的强弱顺序。

5. 实验条件对氧化性、还原性的影响

(1) 浓度

浓度大比浓度小时氧化剂氧化性强; 还原剂的还原性也强。因此遇到发生氧化还原反应时, 常使用浓度大的反应物, 如制氯要用浓盐酸; 表现硫酸的氧化性要用浓硫酸。不同浓度的氧化性强度也在浓度大时氧化性更强, 如浓硝酸比稀硝酸的氧化性强。

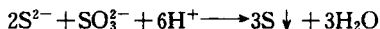
(2) 温度

温度高时氧化剂的氧化性和还原剂的还原性都得到加强。温度升高的另一效果是增加反应速率。所以中学遇到的不少氧化还原反应要有加热条件。某些还原性物质的还原性要在温度高时才能很好体现, 如 C , H_2 , CO 等, 它们与氧化剂的反应普遍有加热条件。

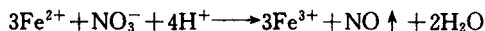
(3) 酸度

溶液酸度大, 有利于增强许多氧化剂, 如 MnO_2 的氧化性。由此可理解酸性条件对氧化还原反应进行的作用, 常见的如:

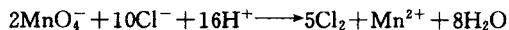
① Na_2S 与 Na_2SO_3 两溶液混合不反应, 但加入稀强酸立即反应:



② Fe^{2+} 与 NO_3^- 虽氧化还原性对立, 但可共存, 当加酸达到一定浓度时, 则 NO_3^- 可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} :



③ 食盐与高锰酸钾无反应, 但加硫酸则逸出氯气:



这种酸度的影响常用于解离子能否大量共存题时,判断氧化性与还原性的离子能否反应,能否共存。

6. 氧化性、还原性强弱的其他判断方法

(1) 主族元素的原子结构

一般主族元素的原子半径越大,最外层中电子数越少,失电子越易,则还原性越强,如ⅠA,ⅡA族金属单质的还原性显著。原子半径小而最外层电子数又多,则氧化性强,如卤族元素的单质氧化性显著。

(2) 金属活动性与还原性的联系

一般金属活动性越强,即还原性越强,其阳离子的氧化性越弱。如Mg比Zn活动性强,其还原性也强,但 Zn^{2+} 的氧化性却比 Mg^{2+} 强。但应注意在联系到金属活动性顺序时,变价金属指特定的价态(金属与最低价离子间关系),如 Fe^{2+} 可用上述观点,但 Fe^{3+} 却不可,它的氧化性比 Cu^{2+} 还强。

(3) 非金属活动性与氧化性的联系

一般非金属单质的活动性强,则其氧化性也相应的强。其最低价阴离子的还原性却要弱。如 F_2 比 Cl_2 的活动性和氧化性均强,但 F^- 的还原性却比 Cl^- 弱得多。在应用时,也要注意一些“特殊性”,如氧在-2价时只具有还原性,但在-1价时则有强氧化性,所以 Na_2O_2 , H_2O_2 是强氧化剂。

7. 常见的氧化剂和还原剂

在应用时,对常见的氧化剂和还原剂的具体代表物熟悉,有利于解决实际问题;也有助于加快解题的敏捷性。

(1) 常见的氧化剂

按氧化性渐弱(一定条件)顺序见下页表。

此外, Na_2O_2 , H_2O_2 ,浓 H_2SO_4 , HNO_3 都是常用的氧化剂。

氧化剂	还原产物	代表性反应
F_2	F^-	$F_2 + 2e \longrightarrow 2F^-$
PbO_2	Pb^{2+}	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow PbSO_4 \downarrow + 2H_2O$
$HClO$	Cl^-	$HClO + H^+ + 2e \longrightarrow Cl^- + H_2O$
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
Cl_2	Cl^-	$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^-$
MnO_2	Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$
O_2	H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$
Br_2	Br^-	$Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^-$
NO_3^-	NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \longrightarrow NO + 2H_2O$
Ag^+	Ag	$Ag^+ + e \longrightarrow Ag$
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$
I_2	I^-	$I_2 + 2e \longrightarrow 2I^-$

(2) 常见的还原剂

常见的金属单质均为还原剂,大体按金属活动性表顺序其还原性渐弱。

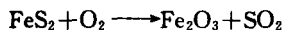
常见的阴离子具明显还原性的有 S^{2-} , I^- , SO_3^{2-} , Br^- 。 $S_2O_3^{2-}$ 的还原性也很强,但中学化学遇到不多。

常见的化合物中, H_2S , HI 的还原性强; HBr 则略弱; SO_2 以明显的还原性为主。有机物中,可燃物当然有还原性,其中还原性明显的有甲醛等醛类、苯酚和草酸(乙二酸)。此外,一些金属的氢化物,如 NaH , KH , CaH_2 都是强还原剂,它们是固态的离子化合物,其中氢为 H^- 离子,是常见的供氢剂。

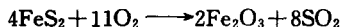
二、氧化还原方程式配平的常用方法

1. 观察法

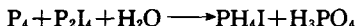
较简单的氧化还原方程式配平时,可用观察法。如:



经观察把 Fe_2O_3 的氧原子数调为偶数, 成 $2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 再按铁原子数守恒将 FeS_2 调为 4FeS_2 , 由此把硫原子再配平, 把 SO_2 调整为 8SO_2 , 最后把氧原子配平, O_2 添系数 11。而得:

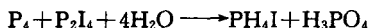


有的氧化还原方程看来复杂, 也可以用原子数和元素守恒为思路配平, 如:

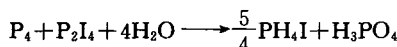


经观察, 由出现次数少的元素原子数先调平。再依次按元素原子守恒的思路依次调平出现次数较多的元素。配平时顺序如下:

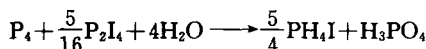
第 1 步 按氧出现次数少先调平使守恒, 得:



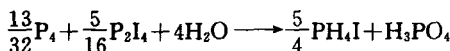
第 2 步 使氢守恒但仍要维持氧的守恒, 得:



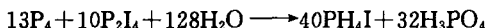
第 3 步 令碘守恒, 注意仍保持以前调平的 O, H, 得:



第 4 步 使磷元素守恒, 得:



其后, 将各项系数乘以 32, 得:

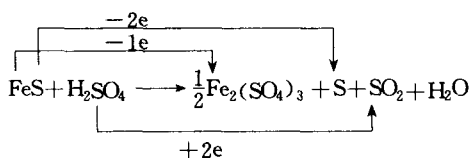


2. 电子得失总数守恒法

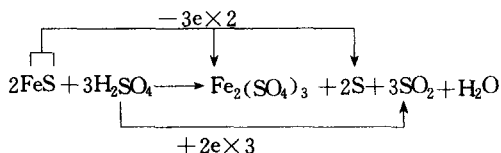
这种方法在课本里都有, 不赘述。但应注意在判断电子转移数时, 要把有变价元素物质中的原子数凑平, 即把这物质的化学式作为一个整体来考虑得失电子数。

【例 1】 配平 $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

【解题思路】 先标出电子转移关系:

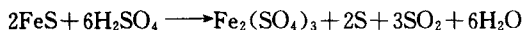


式中 FeS 作为一个“整体”，其中硫和铁两元素均失去电子，1 个式子表示失电子总数为 3e。即



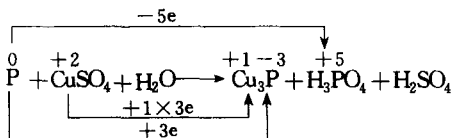
然后调整未参加氧化还原各项系数，把 H_2SO_4 调平为 $6\text{H}_2\text{SO}_4$ ，把 H_2O 调平为 $6\text{H}_2\text{O}$ 。

【答案】

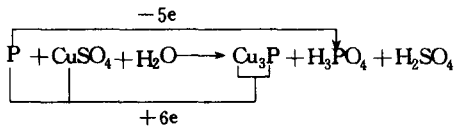


【例 2】 配平 $\text{P} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}_3\text{P} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

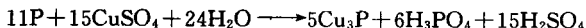
【解题思路】 先标出各变价元素和电子转移关系：



可见由 P 开始关系较复杂，若把 Cu_3P 为整体进行逆向配平则较易。

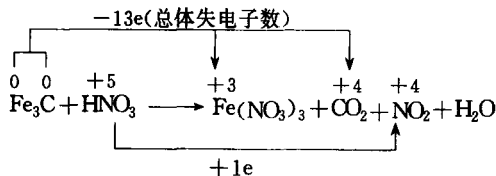


显然 Cu_3P 要添系数 5， CuSO_4 系数应为 15。在 +5e 的线桥乘 6，所以 H_3PO_4 应为 $6\text{H}_3\text{PO}_4$ ，总计有 11P，最后调整未参加氧化还原的 H_2O ， H_2SO_4 系数。

【答案】

【例 3】 配平 $\text{Fe}_3\text{C} + \text{HNO}_3(\text{浓}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

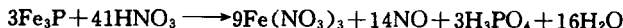
【解题思路】 对于 Fe_3C , Fe_3P 等, 可按合金对待, 将 Fe_3C , Fe_3P 中的各元素视为零价, 即“零价法”配平:



再将下边线桥上乘 13, 使得失电子数相等再配平。

【答案】

同理也可配平 $\text{Fe}_3\text{P} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, 可得:



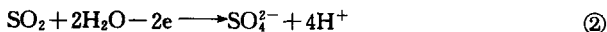
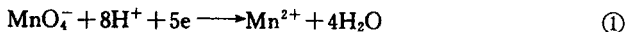
不妨以零价法试之。

3. 离子电子法

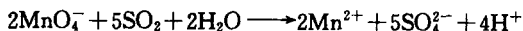
配平某些溶液中的氧化还原离子方程式常用离子电子法。其要点是将氧化剂得电子的“半反应”式写出, 再把还原剂失电子的“半反应”式写出, 再用电子得失总数相等的思路为基础配平。

【例 4】 配平 $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

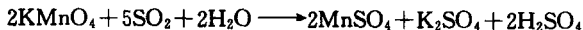
【解题思路】 先列出两个半反应式:



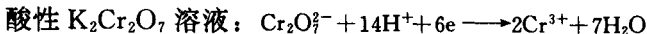
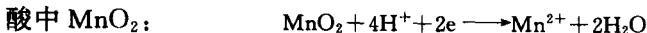
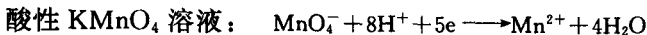
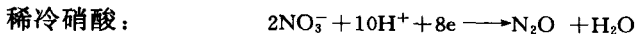
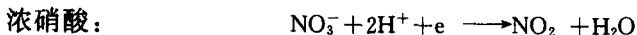
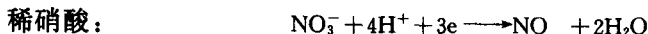
将① $\times 2$, ② $\times 5$, 两式相加而得离子方程式:



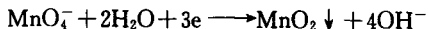
【答案】



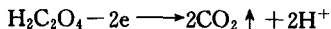
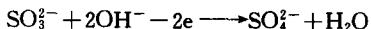
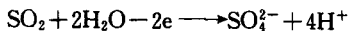
(1) 氧化剂得电子的半反应式



中性或弱碱性 KMnO_4 溶液：

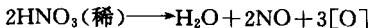
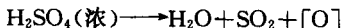


(2) 还原剂失电子的半反应式



4. 分步配平法

在浓 H_2SO_4 , HNO_3 等为氧化剂的反应中常用, 配平较快, 有时可观察心算配平。先列出提供“O”的设想式:



例如稀硝酸在常温下与 H_2S 反应析出 S, 则将上式的稀硝酸“放出 $3[\text{O}]$ ”与 $3\text{H}_2\text{S}$ 反应得 $3\text{H}_2\text{O}$ 和 3S , 二者合并为:

