值得玩味的几道竞赛题

徐汪华*

安庆师范大学化学化工学院, 安徽 安庆 246011

摘要: 借助对几道化学竞赛题进行解析, 提高学生的空间想象能力和发散思维能力, 同时提出了有益的建议。

关键词: 化学竞赛; 正四面体烷; 环丁二烯; 立方烷; 环辛四烯; 空间想象力; 发散思维

中图分类号: G64; O6; G633.8

Analysis on Several Valuable Chemical Contest Problems

Wanghua Xu *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, Anhui Province, P. R. China.

Abstract: Through the analysis of several valuable chemical contest problems, the students' spatial visualization and divergent thinking abilities were improved, and the teaching's advice was provided.

Key Words: Chemistry contest; Tetra-tert-butyltetrahedrane; 1,3-Cyclobutadiene; Cubane; Cyclooctatetraene; Spatial visualization; Divergent thinking

怎样开发学生的智力, 提高学生的能力, 这是一个永远值得探讨的课题。有些优秀的竞赛题不仅考查学生的空间想象力, 而且考查学生的发散思维能力, 其答案往往不是唯一的。下面结合本人的观点对几道化学竞赛题进行解析, 希望能帮助学生提高空间想象能力和发散思维能力, 也能启迪教师运用新方法、新思想来进行教学, 从而提高教学效率。

1 试题解析

例 1 有人设想某种分子式为 $C_4N_4O_8$ 的物质(该物质中同种原子的化学环境完全相同)是一种威力极强的炸药, 请推测它的结构简式。

[答案] (其他合理的结构也可给分)。

[解析] 这是 2003 年浙江省化学竞赛试题第 22 题的第 4 小题, 主要考查学生的空间想象能力和逻辑推理能力。

计算有机物的不饱和度 Ω 可以预测其结构。若某有机物的化学式为 $C_xH_yX_zR_wM_p$, 其中 X 代表 F、Cl、Br 等, R 代表 O、S 等, M 代表 N、P 等, 则 $\Omega = (2x + 2 - y - z + p)/2$, w 不纳入计算。若 $\Omega = 1$, 则分子中可能含有 1 个双键如: $C=C$ 或 $C=O$ 或 $C=N$ 或 $N=N$ 或 $C=S$ 或 1 个单环等。若

$\Omega = 2$, 则分子中可能含有 1 个三键如: $C \equiv C$ 或 $C \equiv N$ 或 $N \equiv N$ 或 2 个双键或 2 个单环或 1 个双键和 1 个单环等。依此类推。若 $\Omega \geq 4$ 且 $x \geq 6$, 分子中可能含有苯环。不管怎样, $\Omega = \text{双键数} + \text{三键数} \times 2 + \text{环数}$, 如: $\square$, $\Omega = 2 + 0 \times 2 + 1 = 3$ 。但对立体封闭有机物分子(多面体或笼状结构)来说, $\Omega = \text{双键数} + \text{三键数} \times 2 + \text{环数} - 1$ 。如: , $\Omega = 0 + 0 \times 2 + 4 - 1 = 3$ 。

$C_4N_4O_8$ 的不饱和度 $\Omega = (2 \times 4 + 2 + 4)/2 = 7$, 且 $n(N):n(O) = 1:2$, 结合它“是一种威力极强的炸药”的信息, 推测该分子中可能含有 4 个 $-NO_2$ (共有 4 个不饱和度, 每个 $-NO_2$ 的不饱和度为 1) 且键的张力大, 其余 4 个 C 贡献 3 个不饱和度。在不考虑画出的结构式是否确实存在或稳定的前提下, 进一步推测该分子可能的结构如图 1 所示。再结合“该物质中同种原子的化学环境完全相同”的信息, 最终推测该分子可能的结构为图 1g 或图 1h, 而图 1a-f 不符合题意。

图 1 $C_4N_4O_8$ 的可能结构式示意图

例 2 最近, 我国一留美化学家参与合成了一种新型炸药, 它跟三硝基甘油一样抗打击、抗震, 但一经引爆就会发生激烈爆炸, 据信是迄今最烈性的非核爆炸品。该炸药的化学式为 $C_8N_8O_{16}$, 同种元素的原子在分子中是毫无区别的。

- (1) 把它的结构式画在下面方框内。
- (2) 把它的爆炸反应方程式写在下面的方框内。
- (3) 它具有强烈爆炸性的原因是: _____。(注: 只需给出要点即可)

[答案] (1) 。答八硝基环辛四烯者也按正确论。

(2) $C_8(NO_2)_8 = 8CO_2 \uparrow + 4N_2 \uparrow$ 。

(3) ① 八硝基立方烷分解得到的两种气体都是最稳定的化合物。② 立方烷的碳架键角只有 90° , 大大小于 $109^\circ 28'$ (或答: 是张力很大的环), 因而八硝基立方烷是一种高能化合物, 分解时将释放大能量。③ 八硝基立方烷分解产物完全是气体, 体积膨胀将引起激烈爆炸。(只要能答出类似以上要点者均可得满分)

[解析] 这是 2000 年全国化学竞赛初赛试题第 9 题, 主要考查学生的空间想象能力和逻辑推理能力。

$C_8N_8O_{16}$ 的不饱和度 $\Omega = (2 \times 8 + 2 + 8)/2 = 13$, 且 $n(N):n(O) = 1:2$, 结合它是“一种新型炸药, 它跟三硝基甘油一样抗打击、抗震, 但一经引爆就发生激烈爆炸, 据信是迄今最烈性的非核爆炸品”的信息, 推测该分子中可能含有 8 个 $-NO_2$ (共有 8 个不饱和度) 且键的张力大, 其余 8 个 C 贡献 5 个不饱和度。在不考虑画出的结构式是否确实存在或稳定的前提下, 进一步推测该分子可能的结构如图 2 所示。再结合“同种元素的原子在分子中是毫无区别的”的信息, 最终推测该分子可能的结构为图 2g, 而图 2a-f 不符合题意。

图 2 $C_8N_8O_{16}$ 的可能结构式示意图

例 3 A、B、C、D 四种烃，摩尔质量之比是 1 : 2 : 3 : 4，且它们的实验式都是 C_7H_5 ，都只有 3 种一硝基取代物。写出 A、B、C、D 的结构简式(各写一例)：_____、_____、_____、_____。

[解析] 这是 2005 年浙江省化学竞赛试题第 25 题的第 2 小题，主要考查学生的空间想象能力和逻辑推理能力。

根据“它们的实验式都是 C_7H_5 ”可设 A、B、C、D 四种烃的化学式分别为 $(C_7H_5)_p$ 、 $(C_7H_5)_q$ 、 $(C_7H_5)_r$ 、 $(C_7H_5)_s$ 。再根据“摩尔质量之比是 1 : 2 : 3 : 4”可推知 $89p : 89q : 89r : 89s = 1 : 2 : 3 : 4 \Rightarrow p : q : r : s = 1 : 2 : 3 : 4$ 。由烃的通式 $[C_nH_{2n+2}$ (链状烷烃)、 C_nH_{2n} (链状单烯烃或单环烷烃)、 C_nH_{2n-2} (链状单炔烃或链状二烯烃或单环单烯烃)、 $C_{4n+2}H_{2n+4}$ (苯、萘、蒽等稠环芳香烃)、……]可知：烃的化学式中 H 原子数为偶数 $\Rightarrow p$ 、 q 、 r 、 s 应为偶数 2、4、6、8 等。

当 $p = 2$ 时，A 的化学式为 $(C_7H_5)_2$ 即 $C_{14}H_{10}$ ，其 $\Omega = (2 \times 14 + 2 - 10)/2 = 10$ ，推测该分子中可能含有 2 个苯环(共有 8 个不饱和度，每个苯环 $-C_6H_5$ 的不饱和度为 4)，其余 2 个 C 贡献 2 个不饱和度，可能为 $C \equiv C$ 。在不考虑画出的结构式是否确实存在或稳定的前提下，进一步推测该分子可能的结构为：。该结构的一硝基取代物只有：

当 $q = 4$ 时，B 的化学式为 $(C_7H_5)_4$ 即 $C_{28}H_{20}$ ，其 $\Omega = (2 \times 28 + 2 - 20)/2 = 19$ ，推测该分子中可能含有 4 个苯环(共有 16 个不饱和度)，其余 4 个 C 贡献 3 个不饱和度。在不考虑画出的结构式是否确实存在或稳定的前提下，进一步推测该分子可能的结构如图 3 所示(其中 Ph 代表苯环)。其中符合题意的一硝基取代物只有 3 种的为图 3a、3d、3f、3g、3h 等，而图 3b、3c、3e 等不符合题意。

当 $r = 6$ 时，C 的化学式为 $(C_7H_5)_6$ 即 $C_{42}H_{30}$ ，其 $\Omega = (2 \times 42 + 2 - 30)/2 = 28$ ，推测该分子中可能含有 6 个苯环(共有 24 个不饱和度)，其余 6 个 C 贡献 4 个不饱和度。在不考虑画出的结构式是否确实存在或稳定的前提下，进一步推测该分子可能的结构如图 4 所示。其中符合题意的一硝基取代物只有 3 种的为图 4a、4h、4i 等，而图 4b-g 不符合题意。

图3 $(C_7H_5)_4$ 的可能结构式示意图 图4 $(C_7H_5)_6$ 的可能结构式示意图

当 $s = 8$ 时, D 的化学式为 $(C_7H_5)_8$ 即 $C_{56}H_{40}$, 其 $\Omega = (2 \times 56 + 2 - 40)/2 = 37$, 推测该分子中可能含有 8 个苯环(共有 32 个不饱和度), 其余 8 个 C 贡献 5 个不饱和度。在不考虑画出的结构式是否确实存在或稳定的前提下, 进一步推测该分子可能的结构如图 5 所示。其中符合题意的一硝基取代物只有 3 种的为图 5g, 而图 5a-f 不符合题意。

由此可见, 这三道竞赛题题干文字不多, 但给我们留下思考的余地多, 回味无穷。

2 与原答案的商榷

例 2 是 2000 年全国化学竞赛初赛试题第 9 题, 原答案说“答八硝基环辛四烯者也按正确论”。笔者认为: 原答案可以说“答八硝基环辛四烯者也可以适当给分”, 但不能说“按正确论”。

环辛四烯双负离子 $[C_8H_8]^{2-}$ 有 10 个 π 电子, 符合休克尔 $(4n + 2)$ ($n = 2$) 规则, 具有芳香性, 为平面构型的对称环多烯^[1]结构(图 6a)。但 X 射线衍射测定结果表明, 环辛四烯 C_8H_8 分子中碳原子不在同一平面上^[2], 分子并不成一平面, 而成一个澡盆的形状^[3](图 6b)所示。也就是说, 环辛四烯 C_8H_8 分子与环辛四烯双负离子 $[C_8H_8]^{2-}$ 不一样, 两者的结构不同。

由图 6b 可知, 环辛四烯分子中 8 个 C 可分为 2 组: 盆底的 4 个 C (等效) 为一组, 盆边的 4 个 C (等效) 为另一组。这 2 组 C 所处的化学环境不同, 这 2 组 C 所连接的 $-NO_2$ 的化学环境也不同(图 6c)。题意要求“同种元素的原子在分子中是毫无区别的”, 所以, 八硝基环辛四烯不符合题意, 不能“按正确论”。严格地说, 在解答例 2 时“答八硝基环辛四烯者”就不对, 不应给分。但命题人心慈手软, 考虑到能回答出这个答案的学生“空间想象能力和发散思维能力”是不错的, 给予鼓励, “答八硝基环辛四烯者”也可以适当给分。

图 5 $(C_7H_5)_8$ 的可能结构式示意图

图 6 环辛四烯及其衍生物的分子结构示意图

3 两点建议

(1) 注意思维定势的影响。

思维定势,也称“惯性思维”,是由先前的活动而造成的一种对活动的特殊心理准备状态,或活动的倾向性。思维定势对问题解决既有积极的一面,也有消极的一面,它容易使我们养成一种呆板、机械、千篇一律的解题习惯。当新旧问题形似质异时,思维的定势往往会使解题者步入误区。例如:学生已知环丁二烯( )为平面结构,苯( )为平面结构,受思维定势的影响,在推测环辛四烯( )的结构时,往往误认为其也是平面结构。当然,我们要启发学生:环辛四烯双负离子( )为平面结构。

(2) 注意思维的发散性。

发散思维,又称辐射思维、放射思维、扩散思维或求异思维,是指大脑在思维时呈现的一种扩散状态的思维模式,它表现为思维视野广阔,思维呈现出多维发散状。例如:在教学中,我们把例 1、例 2 和例 3 等放在一起操练,这本身就是在培养学生的发散思维。我们在平时解析例 1 时,在不考虑画出的结构式是否确实存在或稳定的前提下,不仅让学生知道该分子可能的结构为图 1h,而且让学生知道图 1g 也对,还应让学生知道图 1a-f 不符合题意。同时,我们还应让学生比较:为什么例 3 中图 3a、3d、3f、3g 和 3h 等符合题意,而例 1 中却只有图 1g 和 1h 符合题意?

总之,在思考问题时,我们既要注意思维定势的影响,又要注意思维的发散性。只有这样,我们才能跳出点、线、面的限制,进行立体式思维,我们才能培养学生的创造力。

参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 199.
- [2] 王积涛, 王永梅, 张宝申, 胡青眉, 庞美丽. 有机化学(上册). 第 3 版. 天津: 南开大学出版社, 2012: 57, 185.
- [3] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政. 基础有机化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 1987: 215.