

# 2021 年全国中学生化学竞赛春季联赛 测试一

2021 年 5 月 16 日上午 山东济南

## 第 1 题 (40 分) 叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ ): 合成、结构与应用

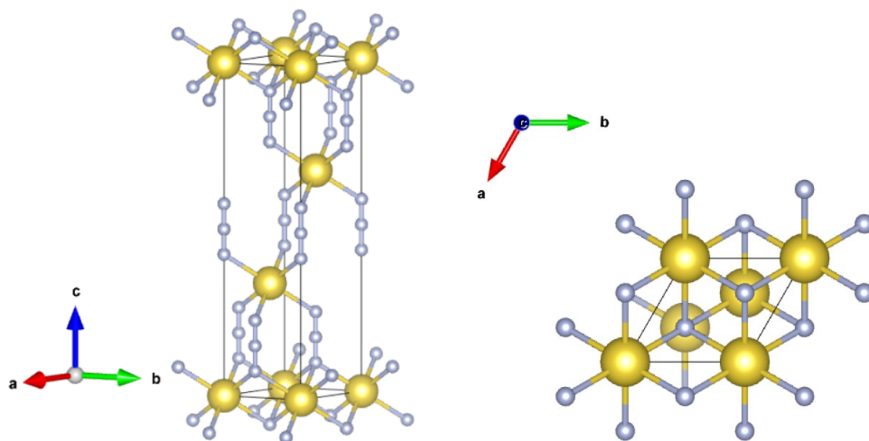
1-1 画出  $\text{N}_3^-$  的 Lewis 结构式 (示出可能的共振式), 标出形式电荷。

1-2  $\text{NaN}_3$  常用 Wislicenus 法合成。反应在液氨中分两步进行:  $\text{NH}_3$  与金属  $\text{Na}$  反应转化为氨基钠, 通入  $\text{N}_2\text{O}$  生成  $\text{NaN}_3$ 。分别写出两步反应的化学方程式并配平。

1-3 汽车的安全气囊中放有  $\text{NaN}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的混合物。在碰撞发生约 40 ms 内, 即刻反应释放出大量氮气。写出所有可能反应的化学方程式并配平。

1-4 10.0 g  $\text{NaN}_3$  在弹式量热器中完全分解后, 体系温度从 25.78 °C 升高到 27.2 °C。设弹式量热器的总热容为 2750 J  $\text{K}^{-1}$ , 假设所有物质均为理想状态, 计算  $\text{NaN}_3$  的生成焓。

1-5  $\beta\text{-NaN}_3$  属于三方晶系, 晶体结构如下图所示。其中 N—N 键长为 116 pm, Na—N 键长为 250 pm 且钠周围的配位可近似为正八面体, Na—Na 间距为 365 pm。计算  $\text{NaN}_3$  的晶胞参数和晶体密度 (保留三位有效数字)。



1-6  $\text{NaN}_3$  在 4 GPa 下可分解为 CsCl 结构相似的  $\text{NaN}_2$ , 其中  $\text{Na}^+$  取代  $\text{Cs}^+$  的位置,  $\text{N}_2^-$  取代  $\text{Cl}^-$  的位置, N—N 键沿  $c$  方向, N—N 键长为 116 pm, Na—N 键长为 258 pm, 与  $\text{Na}^+$  连接的 N 呈立方体分布。

1-6-1 判断该晶体的点阵形式。

1-6-2 计算晶胞参数。

1-6-3 将  $\text{Na}^+$  放在顶点(0,0,0)上, 写出一个晶胞中所有 N 原子的坐标。

## 第 2 题 (24 分) 稀土氢化物与配位几何

稀土氢化物是良好的储氢材料, 也是发现新材料的源泉。

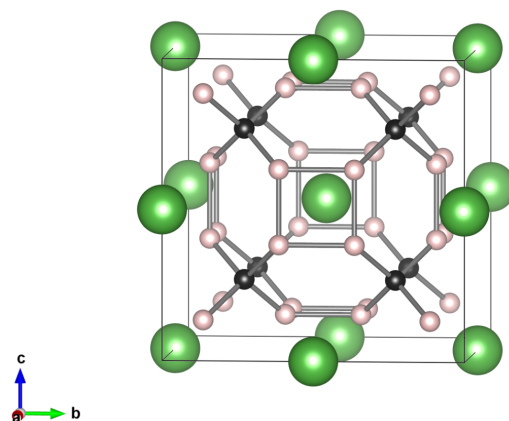
2-1 常压下得到一种 La 的氢化物。结构中, La 作立方最密堆积, H 填入所有四面体和八面体空隙。

2-1-1 以 La 为原点, 写出一个晶胞中位于四面体空隙中的 H 原子的坐标。

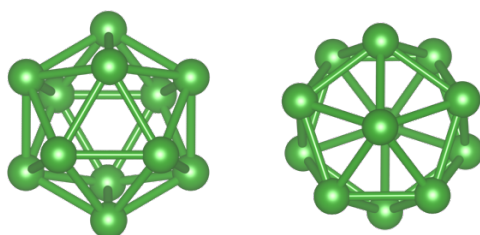
2-1-2 写出该晶体点阵型式和结构基元。

2-1-3 若把 La 去掉, 八面体空隙中的 H 换成金属 M, 则得到另一种金属氢化物。该金属氢化物中, H 采取哪种堆积方式? M 填入哪种空隙且占据该空隙的比例是多少?

2-2 在 200-300 GPa 高压下得到一种具有超导性且临界转变温度接近室温的 La 的氢化物。晶胞如下图所示, La 位于立方体的棱心和体心, 小球 (无论颜色) 为 H。写出该晶体的化学式, 指出 La 的堆积方式。



2-3 若正三角二十面体  $M_{12}$  中任意两个顶点上的原子被 N 原子取代, 假设键长键角不变, 指出可能的取代模式, 并给出所形成多面体中存在的对称元素。



### 第 3 题 (18 分) 金属硼氢化物

3-1  $BH_4^-$  阴离子和  $M^{n+}$  金属阳离子 ( $M^{n+}$  = 碱金属、碱土金属、稀土金属离子) 形成离子型的金属硼氢化物  $M(BH_4)_n$ 。金属硼氢化物可以溶于醚类和胺类有机溶剂, 是重要的还原剂和储氢材料。NaBH<sub>4</sub> 是最常见的金属硼氢化物, 常用的合成方法是 NaH 和  $B(OCH_3)_3$  反应, 该方法成本较高。近年来有学者报道了以硼砂  $Na_2B_4O_7$ 、金属 Mg 和  $H_2$  为原料合成 NaBH<sub>4</sub> 的新方法, 有望大幅降低 NaBH<sub>4</sub> 的成本。

3-1-1 写出用 NaH 和  $B(OCH_3)_3$  合成 NaBH<sub>4</sub> 的化学方程式。

3-1-2 写出以硼砂  $Na_2B_4O_7$ 、金属 Mg 和  $H_2$  为原料合成 NaBH<sub>4</sub> 的化学方程式 (提示: 为充分获得目标产物, 此处需添加一种常见的低成本原料。)

3-2 将 NaBH<sub>4</sub> 和  $MgCl_2$  按照 2:1 的摩尔比在无水乙醚中室温回流 24 h, 得到固体 A 以及 B 的乙醚溶液。将所得的乙醚溶液室温抽真空除去溶剂、并在 190 °C 下真空加热 12 h 完全除去乙醚后得到固体 B。固体 B 的分解机理非常复杂, 若加热至 500 °C 得到  $H_2$  和不含氢的固体 C, 固体 C 是一种超导体; 若缓慢加热, 至 280 °C 时释放出部分氢气, 氢气质量为固体 B 质量的 8.1%, 同时得到两种含氢的固体化合物 D 和 E。固体 D 是一种离子化合物, 其阴离子具有正二十面体结构, 固体 E 与  $B_2H_6$  反应可以重新得到固体 B。

3-2-1 写出 A~E 的化学式。

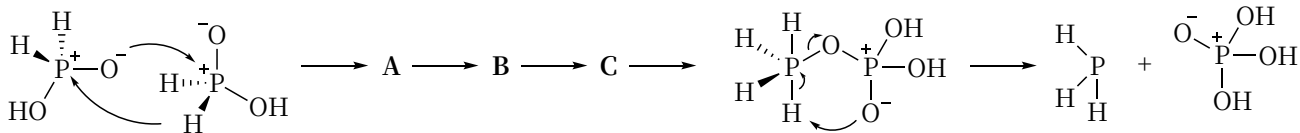
3-2-2 写出 B 分解产生固体 D、固体 E 和  $H_2$  的反应方程式。

### 第 4 题 (20 分) 磷及其化合物

4-1 磷矿主要有磷灰石  $[Ca_3(PO_4)_2]$ 。写出用磷灰石、焦炭反应制备白磷的化学反应方程式。

4-2 2020 年, 科学家在金星大气中发现较高浓度的  $PH_3$ , 预示金星可能有生命活动。  $PH_3$  可通过亚磷酸歧化反应得到。写出亚磷酸在 200 °C 下歧化得到  $PH_3$  的反应方程式。

4-3 次磷酸歧化可视为两个次磷酸分子之间交换—H 和—OH, 推测的反应机理如下, 画出 A、B、C 的结构, 用箭头标出亲电或亲核进攻的方向。其中, C 为双桥联结构。



4-4  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )的键角  $\text{X}-\text{P}-\text{X}$  呈现有规律的变化。请按键角从小到大排序, 并根据 VSEPR 理论说明理由。

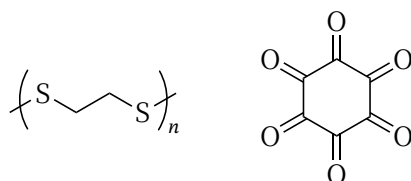
4-5 比较  $\text{PH}_3$  的键角  $\text{H}-\text{P}-\text{H}$  和  $\text{NH}_3$  的键角  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  的大小, 用杂化轨道理论解释之。

4-6 将磷的含氧酸按照酸性由弱至强排序: A.  $\text{H}_3\text{PO}_4$       B.  $\text{H}_3\text{PO}_3$       C.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

**第 5 题** (26 分) 电的学: 电池与电极电势、材料与半导体

5-1 寻找容量高、安全性好、价格低廉的电极材料是锂离子电池发展的重要课题。

5-1-1 传统锂电池多采用无机物, 近来具有氧化还原活性的有机物作为锂离子电池正极材料受到关注。写出下列两种有机物在锂离子电池充放电过程中的电极反应方程式。

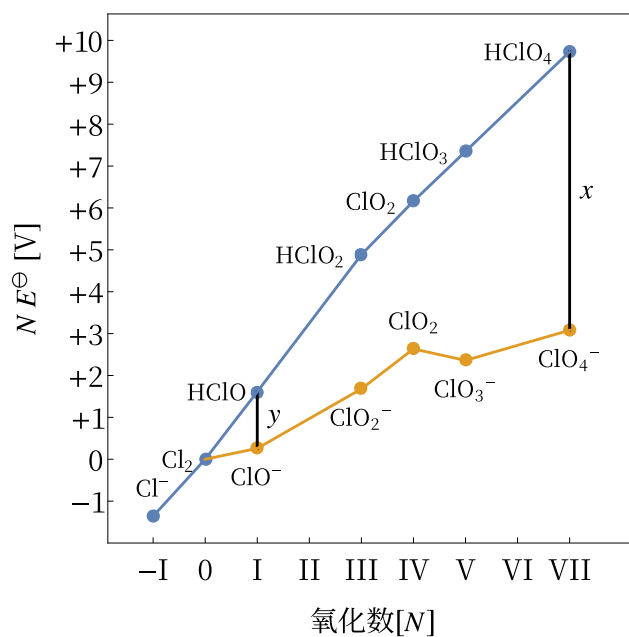


5-1-2 近期有报导称镓 ( $\text{Ga}$ ) 基复合膜可作为锂离子电池的金属负极保护层, 利用金属镓可快速扩散等特性抑制锂枝晶的生长, 从而避免电池爆炸的安全隐患。实验证实, 固态和液态镓中存在  $\text{Ga}_2$  原子对, 原子对内  $\text{Ga}-\text{Ga}$  结合很牢固。据此推测, 镓的熔、沸点是高还是低? 为什么?

5-2 化学式为  $\text{GaCl}_2$  的固体显抗磁性, 晶体结构中有一个中心为镓呈四面体构型的阴离子, 另一个镓离子周围的  $\text{Cl}$  则呈现畸变的四方反棱柱配位。写出表达其组成和结构特点的化学式并标出镓的氧化态; 推出氯的配位数。

5-3  $\text{GaAs}$  是最重要的半导体材料, 除用  $\text{Ga}$  和  $\text{As}$  直接化合制备外, 也可采用间接的方法制备。如: (1) 在氢气存在的条件下, 用砷蒸气 ( $\text{As}_4$ ) 还原  $\text{GaCl}$ ; (2) 镓的甲基化合物  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  和  $\text{AsH}_3$  在一定温度下发生热分解反应。写出上述两个反应的化学方程式。

5-4 在讨论某一元素不同氧化态的氧化还原能力时, 可以利用各种电势图, 例如 Frost 图。在 Frost 图中, 横坐标为氧化数  $N$ , 纵坐标为  $NE^\ominus$  即氧化数  $N$  和该氧化态物种与相应单质电对的电极电势  $E^\ominus$  的乘积。下图给出氯的 Frost 电势图, 图中线段  $x$  和  $y$  的长度比值为  $x/y = 4.92$  (注: 原题、原图数据有误, 在原题中该比值为 5.48), 计算  $\text{HClO}$  的酸式电离常数。



**第6题 (12分)**

不活泼金属 **M** 在氯气中燃烧的产物溶于盐酸得黄色溶液，蒸发结晶，得到黄色晶体 **Z**，**Z** 中 **M** 的质量分数为 0.4783。取 0.1000 mol 晶体 **Z** 溶于水配成溶液，投入纯铜片，反应完全后金属质量增加了 10.17 g。

6-1 通过计算确定 **M** 为何种金属。

6-2 已知 **Z** 中包含以 **M** 为中心的平面四边形配离子，通过计算给出 **Z** 的化学式。