

# 2021 年全国中学生化学竞赛春季联赛 测试一

2021 年 7 月 17 日上午 山东济南

## 第 1 题 (29 分) 重温历史

**1-1** 在化学发展史上有很多里程碑的事件。无机化学和有机化学界限的打破就是一个代表性的例子。我们熟知的故事是 1824 年德国著名化学家惠勒教授合成了尿素。尽管如此，仍有人认为尿素只是动物的分泌物，介于有机化合物和无机化合物之间，不能认为是真正的有机化合物。于是，化学家继续进行探索。1844 年，德国化学家柯尔伯采用纯无机物（黄铁矿、木炭、氯水、氢气和水）做原料合成出乙酸，彻底证明了无机有机之间的关系。合成步骤如下：黄铁矿和木炭在高温下反应生成化合物 A（含碳）和单质 B（反应 1）；A 和氯按计量系数 1:3 反应得到化合物 C 和 D（反应 2），C 和 D 均含氯；C 受热偶联并歧化生成化合物 E 和氯气（二者之摩尔比为 1:2，反应 3），E 和氯水作用生成接近目标产物的化合物 F 并放出氯化氢（反应 4），F 被氢气还原变为乙酸并放出氯化氢（反应 5）。

**1-1-1** 写出物质 A-F 的化学式。

**1-1-2** 写出反应 1-5 的反应方程式。

**1-2** 近日香港大学无机化学家支之明院士接受采访时说到“希望把晚期癌症变成慢性病”，其中，他提到中药的作用，希望“用先进的化学生物学等技术手段，把中药的复方、单方的治疗机理弄明白”。在我国的古典文献中，有很多关于无机药物的记载。《本草纲目》卷九对于“轻粉”的制备有如下描述：“升炼轻粉法：用水银一两，白矾二两，食盐一两，同研，不见星。铺于器内，以小乌盆覆之。筛灶灰，盐水和，封固盆口，以炭打二柱香。取开，则粉生于盆上矣。其白如雪，轻盈可爱。”这是一个卓越的无机合成反应。后人依照这个方法做了模拟实验，结果吻合非常好。写出该反应所用原料和所得产物的化学式。（提示：各有 4 种（产物中不考虑水）；反应产物中含有氧化物，轻粉味甘）

**1-3** 19 世纪中期，科学家制备出得了一种新化合物 X。当时所用原料为剧毒的氰化钾，氰化钾先和氯气在低温下反应得到产物 A 和 B（B 含碳），B 和氨反应可以得到物质 X 并给出  $\text{NH}_4\text{Cl}$ （反应 1）。X 在水中加热到  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ，生成化合物 D（反应 2），D 也是一种用途广泛的化合物。19 世纪末，随着化学工业的发展，X 的制备方法得以大大改进。在新的制备方法中，利用碳酸钙作原料，碳酸钙和焦炭在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  反应得到化合物 E 并放出 CO（反应 3）。化合物 E 和氮气反应得到化合物 F 并给出单质碳（反应 4）。化合物 F 与水 and 二氧化碳反应即得到化合物 X 并再给出碳酸钙（反应 5）。X 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下加热，可以形成一个具有重要工业价值的三聚体（反应 6）——这种三聚体曾被不法生产商添加在奶粉中而引起严重的问题。

**1-3-1** 写出 A~F 以及 X 的化学式。

**1-3-2** 写出反应 1~6 的方程式。

## 第 2 题 (11 分) 巩固基础

**2-1** 硝酰氨( $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ )是亚硝酸热分解过程出现的中间产物，结构中两个氮相连。

**2-1-1** 画出硝酰氨的 Lewis 结构。

**2-1-2** 硝酰氨在气相中为非平面构型，写出 NN 键级。

**2-1-3** 在晶体中该分子呈平面构型，分子间通过氢键形成二维结构，请画出二维结构示意图。要求：至少包含 4 个硝酰氨分子且表达出二维扩展的特征。

2-2 锂电池发展中一个关键突破是用石墨作为锂电池的负极，充电过程中锂离子可以插入石墨层间，从而避免了锂枝晶的生成，提高了锂电池的安全性。事实上，石墨层间既可以插入阳离子，也可以插入阴离子，形成  $A_xC_n$  的结构，其中 A 为插入石墨层间的离子， $C_n$  代表石墨，利用这一特性，科学家发明了一些用石墨作为正极的新型电池。2016 年，中国科学家报道了一种称为双离子电池的新型电池，电池的正极是石墨，负极是铝箔，电解质是  $LiPF_6$ ，锂和铝可以形成  $LiAl$  金属间化合物，写出该电池充放电过程中正负极的电极反应。

### 第 3 题 (15 分) 环境保护与分析

3-1 在 18 °C，将总压为 0.993 atm、体积为 53.2 L 含臭氧的气体混合物通过含碘化钾的水溶液，使臭氧反应完全（气体其他组分不参与反应）。用 0.02359 M 的硫代硫酸钠滴定所得溶液，消耗 26.2 mL。计算起始混合气体中臭氧的摩尔分数。

3-2  $SO_2$  是一种常见的空气污染物，必须严格控制。我国对于工业区执行三级标准，即  $SO_2$  的日均浓度不得大于  $0.25\text{ mg m}^{-3}$ ，任何一次采样不得超过  $0.70\text{ mg m}^{-3}$ 。为测定一工厂空气中的  $SO_2$ ，将气体样品以  $2.50\text{ L min}^{-1}$  的流速通过一定体积的 NaOH 溶液，持续 2 小时。所得溶液用 HCl 酸化，以淀粉为指示剂，用  $0.01021\text{ M I}_2$  标准溶液滴定，消耗 5.15 mL。

3-2-1 写出 NaOH 吸收  $SO_2$  反应的离子方程式。

3-2-2 写出滴定反应的离子方程式。

3-2-3 此样品中  $SO_2$  的浓度是否符合国家标准？通过计算说明。（ $SO_2$  的分子量为 64.06）

3-3 为了学习基本化学原理，学生实验中不得使用一些有毒化学物质，实验中产生的有毒有害废液应回收到指定废液桶中。学生进行金属硫化物的实验：向 1.0 mL 0.10 M  $CdCl_2$  溶液中持续通入  $H_2S$  气体，得到黄色  $CdS$  沉淀，离心进行固液分离。离心分离后的上清液如何处理——直接倒入下水道还是倒入废液回收桶中？通过计算说明。已知  $K_{sp}(CdS) = 8.0 \times 10^{-27}$ ， $H_2S$  溶液的  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  分别为  $1.1 \times 10^{-7}$  和  $1.3 \times 10^{-13}$ ， $H_2S$  饱和溶液的浓度为 0.10 M。我国规定工业废水中镉的最高排放浓度为  $0.1\text{ mg L}^{-1}$ 。

### 第 4 题 (34 分) 铜及其化合物

4-1 氯化亚铜  $CuCl$  可用铜粉与  $CuCl_2$  的稀盐酸溶液反应得到。常温下的  $CuCl$  晶体为闪锌矿结构，加热至 407 °C 转变为纤锌矿结构。已知 Cl 的半径为 181 pm， $Cu^+$  的半径为 60 pm，假设两种  $CuCl$  均为理想的离子晶体。将  $CuCl$  与分子筛混合研磨后在 500 °C 氮气中焙烧可使  $CuCl$  在分子筛表面单层分散。得到高效一氧化碳吸附剂，在工业生产中有重要应用。

4-1-1 写出制备  $CuCl$  的反应方程式。

4-1-2 计算闪锌矿的晶胞参数。

4-1-3 计算纤锌矿的晶胞参数。

4-1-4 简要指出  $CuCl$  在分子筛表面单层分散的热力学根源。

4-1-5 分析 CO 分子与  $Cu(I)$  离子之间相互作用的化学键。

4-1-6 吸附态 CO 的红外振动波数与气相 CO 相比有何变化？解释原因。

4-1-7 第一系列过渡金属  $M^{2+}$  ( $M = Co, Ni, Cu$ ) 在水溶液和乙二胺(en)反应形成  $M(en)_3^{2+}$ ，逐级稳定常数  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  (对数值) 如下表所示。指出变化趋势及异常之处，分析对应变化的原因。

M	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co	5.89	4.83	3.10
Ni	7.52	6.28	4.26
Cu	10.74	9.31	-1.0

4-2 在超导材料研究中，铜也具有重要的地位。化合物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (当  $x = 0$ ，式量为 666.2) 的超导临界温度可达 93 K。结构分析发现，该化合物中的氧含量随制备条件而变化，且对其性质产生显著的影响。通常，Y 和 Ba 的氧化态分别为+3 和+2，而 Cu 可以有不同的价态。

4-2-1 分析该结构中 Cu 的价态变化。根据所给条件和要求，填写下表。

$x$	平均值	化学式
0		
0.25		
0.5		

为测定实际样品中 Cu 的价态，称取两份质量相等的样品，进行了如下实验：

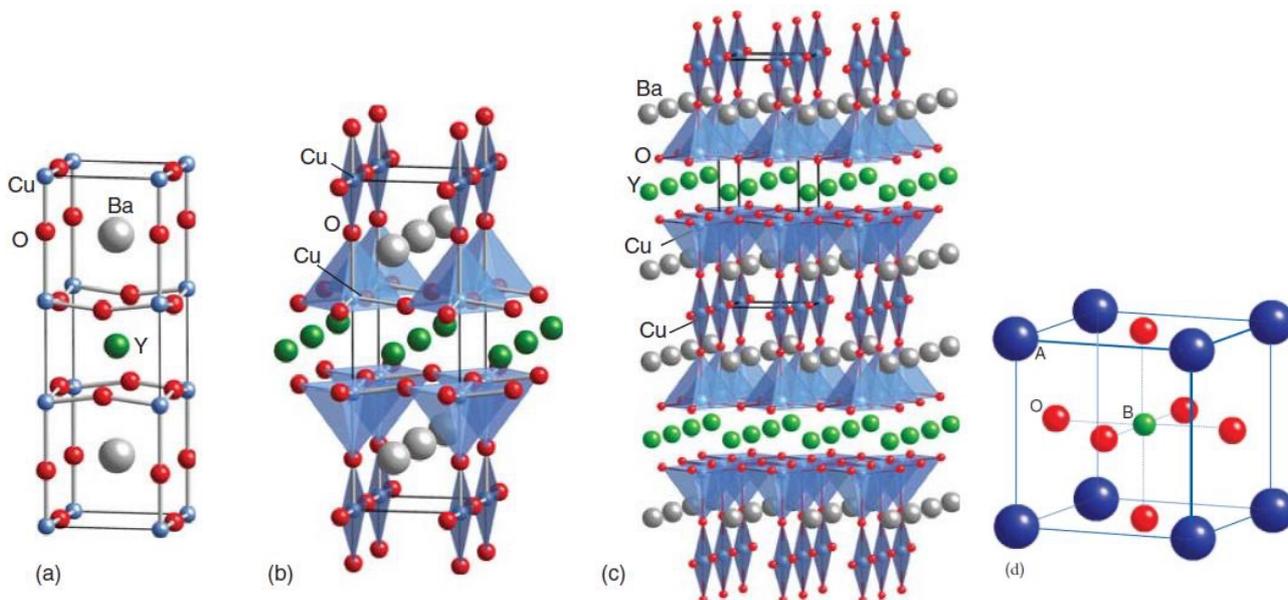
实验 A：将样品置于锥形瓶中，加入 10 mL 的 2 M HCl 使之溶解；加入 10 mL 15% KI 水溶液，放置数分钟。以淀粉为指示剂，用 0.02890 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定，消耗 10.56 mL。

实验 B：将样品置于锥形瓶中，同时加入 10 mL 2 M HCl 和 10 mL 15% 的 KI 水溶液，适当搅拌并放置，采用和实验 A 相同的滴定方法，消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液 13.60 mL。

4-2-2 写出实验 A 和实验 B 中 Cu 发生反应的方程式。

4-2-3 通过计算，确定  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  的化学式。

4-2-4  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  的结构示意图如下图中(a)~(c)，它通常被认为是缺陷的钙钛矿结构。理想钙钛矿结构示于图(d)。与理想的钙钛矿结构相比，该超导化合物中出现怎样的氧空位？如果把所有的氧空位补全，写出复合氧化物的化学式。你预计该体系可能实现的最大含氧量是多少（可用一个晶胞中的原子数表示）？简述理由。



### 第5题 (20分) 稀土化学：制备与萃取

稀土有工业黄金之称，我国稀土资源丰富，有重要的战略价值。以北京大学徐光宪先生为代表的中国科学家在稀土分离提纯领域做出了杰出的贡献。

稀土的重要矿物之一是独居石，其典型组成为 $[La, Ce, Nd, Th]PO_4$ 。选矿后的独居石精矿进行处理可得稀土氯化物。过程如下：矿石与 NaOH 溶液共热，冷却后进行分离，得液体 A 和固体 B；向固体 B 中加入稀盐酸，充分反应后得溶液 C 和固体 D。所得溶液 C 浓缩结晶即得水合稀土氯化物。

5-1 写出 A、B、C、D 的主要成分。

5-2 无水氯化物无法由其水合物直接脱水制得。通常用稀土氧化物与  $NH_4Cl$  固体混合后加热制备。以 La 为例，写出制备其无水氯化物的方程式。

5-3 制备金属钍最常用的方法是将氧化钍与金属钙一起放在 CaO 衬里的坩埚中，在氩气中加热。对于反应  $2Ca(l) + ThO_2(s) \rightarrow 2CaO(s) + Th(s)$ ，已知：

$$\Delta_r G_m^\ominus(1373K) = -10.46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1473K) = -8.37 \text{ kJ mol}^{-1}$$

估算钙还原  $ThO_2(s)$  的最高温度。

5-4 稀土元素的化学性质非常相似，因此分离非常困难，串级萃取是一种重要的分离方法。原理是：使稀土离子与有机配体形成配合物，不同稀土离子形成的配合物在水相和油相中的分配系数不同，因此通过萃取可以使某些稀土离子在油相中富集，而另一些稀土离子在水相中富集。重复进行操作，最终可以获得高纯度的单一稀土离子体系。分配系数  $D$  的定义为达到平衡时，油相中稀土总浓度  $[RE]_O$  和水相中稀土总浓度  $[RE]_A$  之比： $D = [RE]_O/[RE]_A$ 。

5-4-1 研究表明， $(C_4H_9)_3P=O$ 、 $(C_4H_9)_2(C_4H_9O)P=O$ 、 $(C_4H_9)(C_4H_9O)_2P=O$ 、 $(C_4H_9O)_3P=O$  这一系列配体对稀土离子的萃取效率与 P=O 键的强度具有显著相关性。给出上述配体与稀土离子结合的强弱顺序，说明原因。

5-4-2 水相中的酸度和盐浓度都会改变分配系数  $D$ ，下表显示了在不同的  $LiNO_3$  浓度下有机磷萃取剂 P350（化学式为  $(CH_3)(C_8H_{17}O)_2P=O$ ）对 Pr 和 La 的分配系数  $D$ 。请解释下列现象。

表  $LiNO_3$  浓度对 La 和 Pr 分配比的影响

$LiNO_3$ 浓度 / M	1	2	3	4	5	6
$D_{La}$	0.151	0.155	0.186	0.183	0.240	0.254
$D_{Pr}$	0.201	0.426	0.594	0.697	1.28	1.47

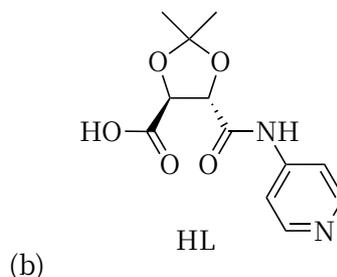
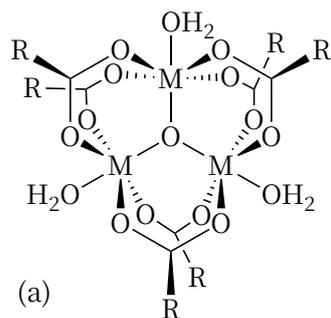
$La(NO_3)_3$  和  $Pr(NO_3)_3$  的浓度均为 0.6 M， $HNO_3$  浓度 0.5 M，有机相为 P350 (70%)-磺化煤油，油相/水相体积比为 2.5:1。

(1) 为何 Pr 的分配比始终高于 La?

(2) 为何提高  $LiNO_3$  浓度，稀土的萃取分配比提高，且 Pr 的提高更为显著?

### 第6题 (12分) 构筑新材料

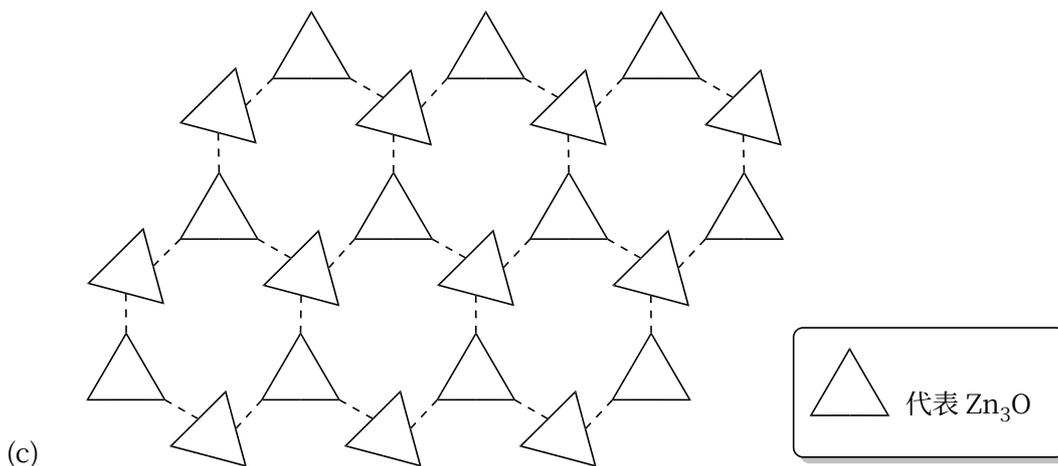
多核氧心羧酸配合物是一类重要的配合物，具有多种特殊的光学和磁性性质，也可以作为结构单元构筑多孔的配位聚合物。典型的三核氧心羧酸配合物结构如图 a 所示，其中三个金属可以相同，也可以不同，中心的  $M_3O$  通常共平面，配位的水分子可以被其他的氧或氮配体取代。



6-1 在含少量水的四氢呋喃(THF)溶液中, 以  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NiCl}_2$  和  $\text{CCl}_3\text{COONa}$  为原料可以获得一种电中性的异金属 (Fe 和 N 比例为 2:1) 三核氧心羧酸配合物 **1**, 其中 THF 也参与了配位且在化学式中计量系数为 3。写出生成配合物 **1** 的化学方程式。

6-2 在配合物 **1** 中, 中心的  $\text{M}_3\text{O}$  通常共平面, 从轨道及其作用角度给出解释并分析金属与中心氧成键的特点。

6-3 2000 年韩国科学家用如图 b 所示的羧酸配体 (简称为 HL) 与  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  在甲醇和水的混合溶剂中得到一种具有平行六边形孔道的晶体 **2**, 其中含有  $\text{Zn}_3\text{O}$  型的三核氧心羧酸配合物单元, 单元之间通过共价键作用自组装形成二维层状结构 (如图 c 所示), 层与层之间通过范德华力堆积形成三维结构。



6-3-1 写出该晶体的化学式。

6-3-2 写出  $\text{Zn}_3\text{O}$  三核氧心羧酸配合物单元之间相连接的成键作用和连接方式 (文字描述或示意图均可)。

6-4 2005 年法国科学家利用  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、HF、对苯二甲酸在  $220\text{ }^\circ\text{C}$  下水热反应 8 h, 获得了一种高比表面的三维多孔类沸石结构 (代号 MIL-101), 结构由具有  $\text{Cr}_3\text{O}$  结构的三核氧心羧酸配合物单元连接而成。

6-4-1 写出 MIL-101 晶体的化学式。

6-4-2 MIL-101 结构中具有一种超四面体结构, 其中含有 12 个 Cr 原子。请推测这种超四面体的结构 (文字描述或示意图均可)。