

# 实验试题



51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019

第 51 届国际化学奥林匹克  
法国 巴黎 2019

一起做科学！

2019-07-24



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE ET  
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,  
DE LA RECHERCHE  
ET DE L'INNOVATION

## 总则

- 本实验试题共 28 页。
- 实验开始之前，会给出阅读(**Read**)指令，你有 15 分钟时间阅读实验内容。在此期间，你只能阅读题目，不能书写或使用计算器。
- 当“**开始 (Start)**”命令发出之后，尽快开始实验。实验考试时间一共 5 小时。
- 你可以自主决定实验的次序，但**建议从实验 P1 做起**。
- 所有结果和答案必须用**书写笔写在试卷指定的答题框内**，写在答题框外的解答不予评判。
- 如果需要草稿纸，可以使用试卷的背面。但谨记：**写在指定的答题框外的解答不予评判**。
- 如需要清楚理解题意，可向监考人员要求提供**英文原版试卷**。
- 若需要离开实验室(去洗手间或者饮水、吃零食)，举起相应的牌子，监考老师将会来陪着你去。
- 为公平起见，在实验过程中不得使用实验台上的通风装置。
- **必须遵守 IChO 规则中告知的安全条例**。若违反安全条例，监考老师会给一次警告；若再次违反，将被取消实验资格，并离开实验室，你的实验成绩将以 0 分计。
- 除特别说明外，所提供的化学药品和实验器皿可以补充或者替换一次，且不扣分。之后每替换一件，将在实验成绩的 40 分中扣去 1 分。
- 在实验**结束(Stop)**之前的 30 分钟，监考人员将会**提醒**大家。
- **结束(Stop)命令**发出之后，必须立即停止所有实验。没有立刻停止实验或继续书写 **1 分钟**及以上的，你的整个实验成绩将**无效**。
- **结束(Stop)命令**发出之后，监考老师将会在你的答卷上签名。
- 在你和监考老师均签名后，把试(答)卷放入所提供的信封中，将试(答)卷连同你的产物、TLC 板一并提交，以便用于随后的成绩评定。

## 实验规则和安全守则

- 必须穿着实验服并扣好扣子。鞋袜必须完全覆盖脚面和脚跟。
- 在实验室工作时始终佩戴防护镜或安全眼镜。不要戴隐形眼镜。
- 不许在实验室吃喝。不允许咀嚼口香糖。
- 只能在指定的区域工作。保持你的实验台面和公共工作区域整洁有序。
- 不允许进行未经授权的实验。不允许擅自修改实验。
- 不要用嘴吸移液管。始终使用移液吸球。
- 若实验台和地板上有洒出的液体或破碎的玻璃器皿，立即清理。
- 所有废弃物必须妥善处置，以防造成污染和伤害。水溶液可以倒入水池。有机废弃物必须倒入带标记的有盖容器中。

## 物理常数和公式

在这些实验中，假设所有物种溶液的活度均可近似为其摩尔浓度，单位为  $\text{mol L}^{-1}$ ，为进一步简化公式和表达式，省略了标准浓度  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ 。

Avogadro's constant (阿佛加德罗常数):	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant (普适气体常数):	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Standard pressure (标准压力):	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
atmospheric pressure (大气压):	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale (摄氏零度):	$273.15 \text{ K}$
Faraday constant (法拉第常数):	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt (瓦特):	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hour (千瓦时或度):	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Planck's constant (普朗克常数):	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light in vacuum (真空光速):	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementary charge (基本电荷):	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electrical power (电功率):	$P = \Delta E \times I$
Power efficiency (功效):	$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation (普朗克-爱因斯坦公式):	$E = hc / \lambda$
Ideal gas equation (理想气体方程):	$pV = nRT$
Gibbs free energy (吉布斯自由能):	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Reaction quotient $Q$ for a reaction (如下反应的反应商)	
$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$ :	
Henderson-Hasselbalch equation (亨德森-哈塞尔巴赫方程):	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Nernst-Peterson equation(能斯特-彼得森方程):	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
其中, $Q$ 为还原半反应的反应商	当 $T = 298 \text{ K}$ , $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Lambert-Beer law (比尔-朗伯定律):	$A = \epsilon lc$
Rate laws in integrated form (速率的积分表达式):	
Zero order (零级反应):	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
First order (一级反应):	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Second order (二级反应):	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$
Half-life for a first order process (一级反应的半衰期):	$t_{1/2} = \ln 2 / k$
Number average molar mass $M_n$ (数均摩尔质量):	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Mass average molar mass $M_w$ (质均摩尔质量):	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersity index $I_p$ (分散指数):	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

### 注意:

摩尔浓度单位可以写为 “M” or “ $\text{mol L}^{-1}$ ”:

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ }\mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Periodic table  
元素周期表

1																	18							
1 H 1.008	2																							2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18							
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95							
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80							
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3							
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -							
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -							

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



## GHS 危险标识的定义

与实验所用材料相关的 **GHS** 危险标识 (**H-短语**) 在此给出。它们的含义如下。

<p><b>Physical hazards</b></p> <p>H225 Highly flammable liquid and vapour.            H226 Flammable liquid and vapour.            H228 Flammable solid.            H271 May cause fire or explosion; strong oxidizer.            H272 May intensify fire; oxidizer.            H290 May be corrosive to metals.</p> <p><b>Health hazards</b></p> <p>H301 Toxic if swallowed.            H302 Harmful if swallowed.            H304 May be fatal if swallowed and enters airways.            H311 Toxic in contact with skin.            H312 Harmful in contact with skin.            H314 Causes severe skin burns and eye damage.            H315 Causes skin irritation.            H317 May cause an allergic skin reaction.            H318 Causes serious eye damage.            H319 Causes serious eye irritation.            H331 Toxic if inhaled.            H332 Harmful if inhaled.            H333 May be harmful if inhaled.            H334 May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.            H335 May cause respiratory irritation.            H336 May cause drowsiness or dizziness.            H351 Suspected of causing cancer.            H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.            H371 May cause damage to organs.            H372 Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure.            H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.</p> <p><b>Environmental hazards</b></p> <p>H400 Very toxic to aquatic life.            H402 Harmful to aquatic life.            H410 Very toxic to aquatic life with long lasting effects.            H411 Toxic to aquatic life with long lasting effects.            H412 Harmful to aquatic life with long lasting effects</p>	<p><b>物理危害</b></p> <p><b>H225</b> 极易燃的液体和蒸气。  <b>H226</b> 易燃液体和蒸气。  <b>H228</b> 易燃固体。  <b>H271</b> 可能引起火灾或爆炸；强氧化剂。  <b>H272</b> 可能会加剧火势；氧化剂。  <b>H290</b> 可能腐蚀金属。</p> <p><b>健康危害</b></p> <p><b>H301</b> 吞咽会引起中毒。  <b>H302</b> 吞咽有害。  <b>H304</b> 吞咽并进入呼吸道可能致命。  <b>H311</b> 接触皮肤会中毒。  <b>H312</b> 接触皮肤有害。  <b>H314</b> 造成严重的皮肤灼伤和眼睛损伤。  <b>H315</b> 引起皮肤刺激。  <b>H317</b> 可能引起皮肤过敏性反应。  <b>H318</b> 造成严重的眼损伤。  <b>H319</b> 严重刺激眼睛。  <b>H331</b> 吸入会中毒。  <b>H332</b> 吸入有害。  <b>H333</b> 吸入可能有害。  <b>H334</b> 若吸入可能导致过敏、哮喘症状或呼吸困难。  <b>H335</b> 可能引起呼吸道刺激。  <b>H336</b> 可能引起嗜睡或头晕。  <b>H351</b> 怀疑致癌。  <b>H361</b> 怀疑损害生育能力或伤及胎儿。  <b>H371</b> 可能对器官造成伤害。  <b>H372</b> 长期或反复接触会对器官造成伤害。  <b>H373</b> 长期或反复接触可能对器官造成伤害。</p> <p><b>环境危害</b></p> <p><b>H400</b> 对水生物毒性极大。  <b>H402</b> 对水生物有害。  <b>H410</b> 对水生物毒性极大并有长期持续影响。  <b>H411</b> 对水生物有毒并具有长期持续影响。  <b>H412</b> 对水生物有害并具有长期持续影响。</p>
---	---

## 化学品 Chemicals

### 用于所有实验； For all Problems

化学品； Chemicals	标识为； Labeled as	GHS 危险标识 GHS hazard statements
Deionized water in 去离子水，装在： 洗瓶（实验台）； Wash bottle (bench) 塑料瓶（实验台）； Plastic bottle (bench) 塑料桶（通风橱）； Plastic canister (hood)	去离子水 Deionized Water	无害， Not hazardous
乙醇，在洗瓶中 Ethanol, in a wash bottle	Ethanol	H225, H319
白葡萄酒样品，300 毫升，在棕色塑料瓶中 Sample of white wine, 300 mL in amber plastic bottle	Wine sample	H225, H319

### 实验 P1； For problem P1

化学药品； Chemicals	标识为； Labeled as	GHS 危险标识 GHS hazard statements
4-硝基苯甲醛，1.51 克，棕色玻璃瓶中 4-nitrobenzaldehyde, 1.51 g in amber glass vial	<b>4-nitrobenzaldehyde</b>	H317, H319
展开剂 A，20 mL，棕色玻璃瓶中 Eluent A, 20 mL in glass vial	<b>Eluent A</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
展开剂 B，20 mL，棕色玻璃瓶中 Eluent B, 20 mL in glass vial	<b>Eluent B</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
氧化剂 Oxone <sup>®</sup> (过氧单硫酸钾)，7.87 g 在塑料瓶中 Oxone <sup>®</sup> (potassium peroxomonosulfate salt), 7.87 g in plastic bottle	<b>Oxone<sup>®</sup></b>	H314
用于 TLC 的 4-硝基苯甲醛样品 Sample of 4-nitrobenzaldehyde for TLC	<b>TLC standard</b>	H317, H319

### 实验 P2； For problem P2

化学品 Chemicals	标识为 Labeled as	GHS 危险标识 GHS hazard statements
1 M 硫氰酸钾溶液，20 mL，在塑料瓶中 1 M potassium thiocyanate solution, 20 mL in plastic bottle	<b>KSCN 1 M</b>	H302 + H312 + H332, H412
0.00200 M 硫氰酸钾溶液，60 mL，在塑料瓶中 0.00200 M potassium thiocyanate solution, 60 mL in plastic bottle	<b>KSCN 0.00200 M</b>	Not hazardous 无毒
1 M 高氯酸溶液，10 mL，在塑料瓶中 1 M perchloric acid solution, 10 mL in plastic bottle	<b>HClO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
0.00200 M Fe(III)溶液，80 mL，在塑料瓶中 0.00200 M iron(III) solution, 80 mL in plastic bottle	<b>Fe(III) 0.00200 M</b>	Not hazardous 无毒
0.000200 M Fe(III)溶液，80 mL 在塑料瓶中 0.000200 M iron(III) solution, 80 mL in plastic bottle	<b>Fe(III) 0.000200 M</b>	无毒 Not hazardous
0.3% 过氧化氢溶液，3 mL，在棕色玻璃瓶中 0.3% hydrogen peroxide solution, 3 mL in amber glass bottle	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	无毒 Not hazardous

## 实验 P3; For problem P3

化学品 Chemicals	标识为 Labeled as	GHS 危险标识 GHS hazard statements
0.01 M 碘溶液, 200 mL, 在棕色玻璃瓶中 0.01 M iodine solution, 200 mL in amber glass bottle	<b>I<sub>2</sub></b>	H372
0.03 M 硫代硫酸钠溶液, 200 mL, 在塑料瓶中 0.03 M sodium thiosulfate solution, 200 mL in plastic bottle	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	无毒 Not hazardous
1 M NaOH 溶液, 55 mL, 在塑料瓶中 1 M NaOH solution, 55 mL in plastic bottle	<b>NaOH</b>	H290, H314
2.5 M 硫酸溶液, 80 mL, 在塑料瓶中 2.5 M sulfuric acid solution, 80 mL in plastic bottle	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
0.5 M 碘化钾溶液, 25 mL, 在塑料瓶中 0.5 M potassium iodide solution, 25 mL in plastic bottle	<b>KI</b>	H372
碘酸钾, 约 100 毫克(准确质量写在标签上), 玻璃瓶中 Potassium iodate, <i>ca</i> 100 mg (exact mass written on the label), in glass vial	<b>KIO<sub>3</sub></b>	H272, H315, H319, H335
淀粉溶液, 25 mL, 在塑料瓶中 Starch solution, 25 mL in plastic bottle	<b>Starch</b>	无毒 Not hazardous

## 仪器; Equipment

用于所有实验; For all problems

个人使用的仪器; Personal equipment	数量; Quantity
移液吸球; Pipette filler bulb	1
护目镜; Safety goggles	1
1 L 有机废物回收塑料瓶, 标着“有机废物” “Organic waste”; 1 L plastic bottle for organic waste, labeled	1
纸巾; Paper towels	15 张; 15 sheets
精密滤纸; Precision wipers	30 张; 30 sheets
药匙 (大号); Spatula (large)	1
药匙 (小号); Spatula (small)	1
秒表; Stopwatch	1
铅笔; Pencil	1
橡皮; Eraser	1
黑色笔; Black pen	1
玻璃仪器记号笔; Felt-tip pen for glassware	1
尺子; Ruler	1

公用仪器; Shared equipment	数量; Quantity
用于 TLC 分析的紫外灯; UV lamp for TLC visualization	每实验室 2 台; 2 per lab
可见分光光度计; Colorimeter	每实验室 5 台; 5 per lab
手套; Gloves	规格齐全(S, M, L, XL), 向监考老师索取; All sizes (S, M, L, XL) available upon request to a lab assistant
冰桶; Ice bucket	每个实验 1 个; 1 per lab

## 实验 P1; For problem P1

个人使用的仪器; Personal equipment	数量; Quantity
铁架台: - 装有小铁夹 - 装有大铁夹	1 2
Laboratory stand with: - Clamp holder with small clamp - Clamp holder with large clamp	1
带磨口的锥形瓶 Erlenmeyer flask with ground joint, 100 mL	1
带磨口的锥形瓶 Erlenmeyer flask with ground joint, 50 mL	1
回流冷凝管 Reflux condenser	1
Hotplate stirrer 可加热的电磁搅拌器	1

Crystallizing dish 结晶皿	1
Magnetic stirring bar 磁子	1
Suction flask 抽滤瓶	1
Büchner funnel with rubber adapter 带橡胶塞的布氏漏斗	1
Zipped bag with 3 pieces of filter paper 装有 3 张滤纸的塑料封口袋	1
Petri dish 培养皿	1
TLC elution chamber, labeled “ <b>TLC elution chamber</b> ” 标有“ <b>TLC elution chamber</b> ”的 TLC 展开缸	1
Zipped bag with 3 TLC plates (with fluorescence indicator), labeled with Student Code 写着你的参赛号的装有 3 张 TLC 板（带有荧光指示剂）的塑料封口袋	1
TLC graduated spotters (in the Petri dish) TLC 点样管(在培养皿中)	4
Plastic tweezers 塑料镊子	1
Glass rod 玻璃棒	1
Graduated cylinder, 25 mL 带刻度量筒, 25 mL	1
Beaker, 150 mL 烧杯, 150 mL	2
Plastic powder funnel 塑料加料漏斗	1
Disposable plastic pipette 一次性塑料滴管	2
Amber glass vial, for TLC sample, 1.5 mL, with stopper, labeled <b>C</b> and <b>R</b> 用于装 TLC 样品的带盖棕色小瓶, 1.5 mL, 上面标有字母 <b>C</b> 和 <b>R</b>	2
Pre-weighed amber glass vial, 10 mL, with stopper, labeled with <b>Student Code</b> 已称量的带盖玻璃棕色瓶, 10 mL, 上面标有参赛号	1
Magnetic stirring bar retriever 磁子的回收棒	1

### 实验 P2; For problem P2

Personal equipment 个人使用的仪器	Quantity 数量
Volumetric pipette, 10 mL 大肚移液管, 10 mL	1
Graduated pipette, 10 mL 刻度吸量管, 10 mL	3
Graduated pipette, 5 mL 刻度吸量管, 5 mL	3
Test tube stand 试管架	1
Test tube 试管	15
Test tube stopper 试管塞	7
Colorimeter cuvette, path length 1.0 cm 光程 1.0 cm 的比色皿	2
Beaker, 100 mL 烧杯	2
Disposable plastic pipette 一次性塑料滴管	15

### 实验 P3; For problem P3

Personal equipment 个人使用的仪器	Quantity 数量
Laboratory stand with burette clamp 装有滴定管夹的铁架台	1

Burette, 25 mL 滴定管	1
Glass transfer funnel 玻璃漏斗	1
Erlenmeyer flask, 100 mL 锥形瓶	3
Erlenmeyer flask, 250 mL 锥形瓶	3
Beaker, 150 mL 烧杯	1
Beaker, 100 mL 烧杯	2
Volumetric flask, 100 mL, with stopper 带盖容量瓶	1
Volumetric pipette, 50 mL 大肚移液瓶	1
Volumetric pipette, 25 mL 大肚移液瓶	1
Volumetric pipette, 20 mL 大肚移液瓶	1
Graduated cylinder, 25 mL 量筒	1
Graduated cylinder, 10 mL 量筒	1
Graduated cylinder, 5 mL 量筒	1
Disposable plastic pipette 一次性塑料滴管	3
Parafilm 封口膜	20 片

实验 P1 占总分的 13%	Question (项目)	Yield (产率)	Purity (纯度)	TLC	P1.1	P1.2	Total (总分)
	Points (分数)	12	12	8	2	3	37
	Score (得分)						

### 实验 P1: 4-硝基苯甲醛的绿色氧化

过去几十年来, 为了减少处理有毒有害废物, 化学家一直在努力替换氧化反应中的一些有害试剂。在本合成实验中, 过氧单硫酸钾作为氧化剂, 已成为一种很好的选择, 它在反应后生成无毒无污染的硫酸盐。它的名称为 Oxone<sup>®</sup>。

另外, 此氧化反应的溶剂为水和乙醇的混合物, 这两种溶剂均被认为是绿色溶剂。

本实验中, 你将进行 4-硝基苯甲醛的氧化反应, 将粗产品重结晶, 比较用于 TLC 分析的展开剂, 并用 TLC 测试产品的纯度。

注意: 乙醇废液和展开剂必须倒入标有“Organic waste”的废液瓶中。

#### 实验步骤

#### I. 4-硝基苯甲醛的氧化

- 将 20 mL 水和 5 mL 乙醇混合。
- 将磁子放入 100 mL 带磨口的锥形瓶中。
- 将已称好的 1.51 g 4-硝基苯甲醛加入到上述锥形瓶中。再加入上述已配好的 25 mL 水/乙醇混合溶剂。将锥形瓶固定在铁架台上。启动搅拌, 然后加入已称好的 7.87 g 氧化剂 Oxone<sup>®</sup>。
- 松开冷凝管的大铁夹, 将冷凝管连接在锥形瓶的磨口上, 调整并固定好 (参见图 1)。举起你的 HELP 牌, 监考老师将过来帮你打开冷凝水和电磁搅拌的加热开关。

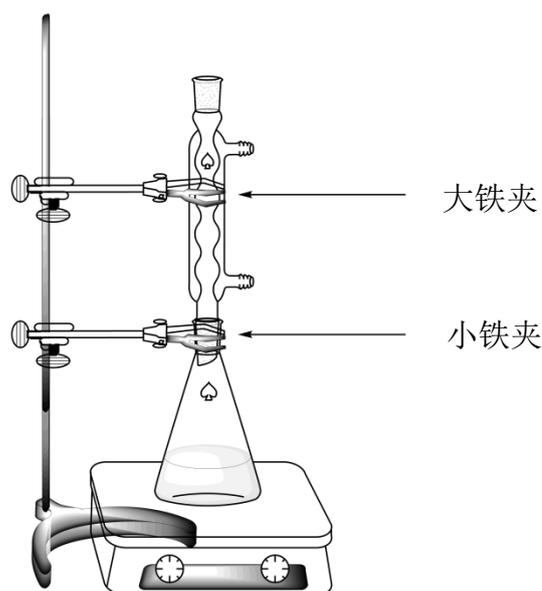


图 1. 氧化反应的加热装置图

5. **加热**反应混合物，使之平稳回流（一秒钟滴下约一滴冷凝液），回流 45 分钟后停止反应。电磁搅拌器上加热旋钮的标记对应于使反应平稳回流所需的功率。
6. **关掉**电磁搅拌器的加热开关，**移去**电磁搅拌器，**待**反应混合物**冷却** 10 分钟后，将装有反应混合物的锥形瓶**放入**装有冰水的结晶皿中，**再放置** 10 分钟。
7. 按照图 2 **安装**真空抽滤装置，备好布氏漏斗、滤纸和抽滤瓶(用小夹子固定在铁架台上)。**举起**你的 HELP 牌，请监考老师过来，他将示范如何将抽滤瓶连接到真空系统上。

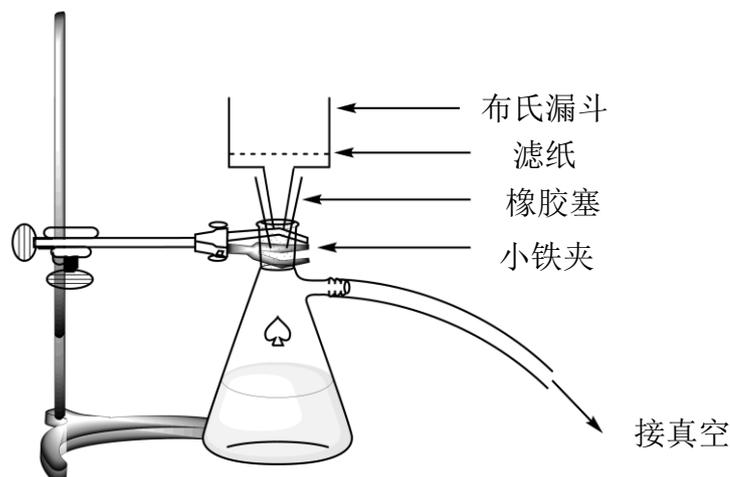


图 2. 抽滤装置图

8. 用水**润湿**放在布氏漏斗中的滤纸，使其能**完全盖住**布氏漏斗的所有孔洞。
9. 将粗产品的悬浊液**倾入**布氏漏斗，**打开**真空系统抽滤。用去离子水**洗涤**固体（至少 4 次，每次 20 mL）。
10. 待滤液抽干后，再抽滤 5 分钟，使产物尽可能预干燥。然后，**断开**真空连接。用小镍勺取一小勺产品放入标有字样“C”的 1.5 mL 棕色小瓶中。**盖上**瓶盖，此为实验 P1 的第三部分 (P III) 的备样。
11. 将剩余的所有固体**转移**到带有磨口的 50 mL 锥形瓶中。
12. 将滤液倒入标有“Organic waste”的瓶中。用乙醇和水**洗涤**抽滤瓶和布氏漏斗。将洗涤用的乙醇废液倒入标有“有机废物” (“Organic waste”) 的瓶中。

## II. 产品的重结晶

1. 将 9 mL 水和 21 mL 乙醇**混合**。
2. **进行粗产品的重结晶**：向装有粗产品的带磨口的 50 mL 锥形瓶中加入适量的上述混合溶剂，按照图 1 搭建好加热回流装置。**举起**你的 HELP 牌，监考老师将过来帮你打开冷凝水和电磁搅拌的加热开关。如果需要，可从冷凝管的上方**加入**重结晶溶剂。
3. 当产品充分结晶后，**按照前述**步骤中的方法(I.7 至 I.10)进行处理，收集固体产品。用小镍勺取一小勺重结晶的产品放入有“R”字样的 1.5 mL 棕色小瓶中。**盖上**瓶盖，此为实验 P1 的第三部分 (P III) 的备样。

- 将重结晶产品装入标有你的参赛号且已预称重的样品瓶中，盖好瓶盖。
- 将滤液倒入标有“有机废物” (“Organic waste”)的瓶中。举起你的 HELP 牌，监考老师将过来关掉冷凝水。

### III. TLC 分析

- 准备展开缸。向展开缸中加入展开剂 A，高度约 0.5 cm。用结晶皿盖上，至整个展开缸中被展开剂蒸气饱和。
- 准备样品。你有一份装在标有“TLC standard (TLC 标样)”小瓶中的 4-硝基苯甲醛样品 (在 TLC 板上用 S 表示)。你同时已经有了装有粗产品的样品瓶 C 和装有重结晶产品的样品瓶 R。在每个样品瓶中加入约 1 mL 乙醇，使瓶中样品充分溶解。
- 准备 TLC 板。用铅笔小心轻轻画出一条起始线 (离底部 1 cm 处)，并依次在线上均匀标上 3 个点，以备在这三处点三个样品溶液。按照图 3 所示，在这三个点上分别标上 S (起始原料)、C (粗产品)以及 R (重结晶产品)。在 TLC 板的左上方写上参赛号。在 TLC 板的右上方写下展开剂的代号 (先用展开剂 A，再做展开剂 B)。利用毛细点样管分别在这三处点上你的样品。

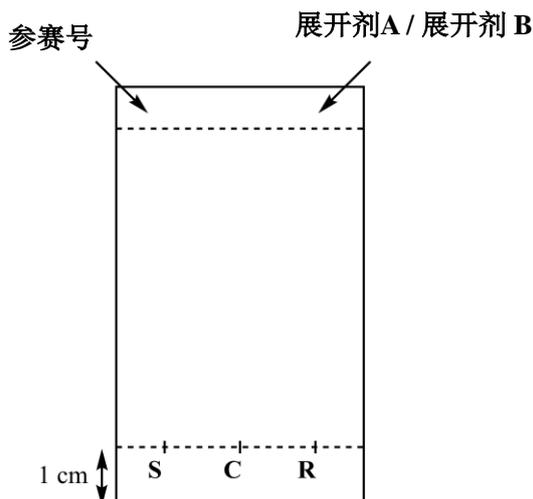
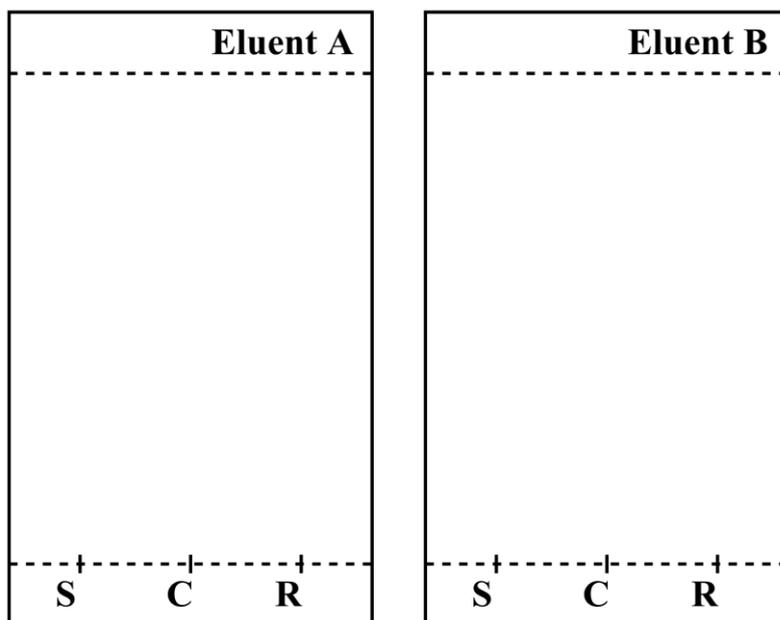


图 3. TLC 板的示意图

- 进行 TLC 分析。使用镊子夹起 TLC 板，小心放入展开缸中，盖上培养皿。让展开剂爬到 TLC 板顶部下方约 1 cm 处。用镊子取出 TLC 板，用铅笔标记展开剂的前沿，让 TLC 板风干。
- 在紫外灯下观测 TLC 板。将 TLC 板放在公用实验台上的紫外灯下。用铅笔圈出所有可见的点。
- 将展开剂倒入“有机废液” (“Organic waste”)的瓶中。
- 用展开剂 B 重复步骤 1、3、4、5 和 6。
- 把你的 TLC 板放入标有参赛号的塑料封口袋中。

TLC 分析的结果(在以下示意图中示出你的实验结果)。你可以使用这些图制作 TLC 板分析的结果，以帮助回答以下问题。此图不得分。



实验结束后，实验室监考老师将收集你的以下物品：

- 装有你重结晶产品的、标有参赛号的玻璃样品瓶；
- 装有标着 A 和 B 的两片 TLC 板并写着参赛号的塑料封口袋。

上交的物品：

**Recrystallized product 重结晶产品**

**TLC 板 A**

**TLC 板 B**

**Signatures 签字**

\_\_\_\_\_  
Student 学生

\_\_\_\_\_  
Lab Supervisor 监考老师

## 问答题

1. 画出 4-硝基苯甲醛和氧化剂 Oxone<sup>®</sup> 反应后所得最终有机产物的结构式。

2. 基于 TLC 分析的实验结果，回答以下问题。

- 以下哪一种展开剂更适合分析产品的纯度？

A  B

- 粗产品(C)中含有少量或微量的 4-硝基苯甲醛。

对 True  错 False

- 重结晶产品(R)中含有少量或微量的 4-硝基苯甲醛。

对 True  错 False

实验 P2 占总分的 14%	Question (项目)	Calibration (校准)	Iron determination (铁的测定)	P2.1	P2.2	P2.3	Stoichiometry determination (化学计量测 定)	P2.4	P2.5	Total (总分)
	Points (分数)	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Score (得分)									

### 实验 P2. 葡萄酒中铁的陈化

铁是葡萄酒中天然存在的元素，当其浓度超过 10 mg/L 到 15 mg/L 时，Fe(II)会被氧化成 Fe(III)，并形成沉淀，从而降低了葡萄酒的品质。因此，在葡萄酒的生产中检测其铁含量非常必要。

即使铁物种的浓度较低，Fe(III)也会与硫氰酸根( $\text{SCN}^-$ )生成有色配合物，可以采用分光光度法定量分析铁元素的含量。

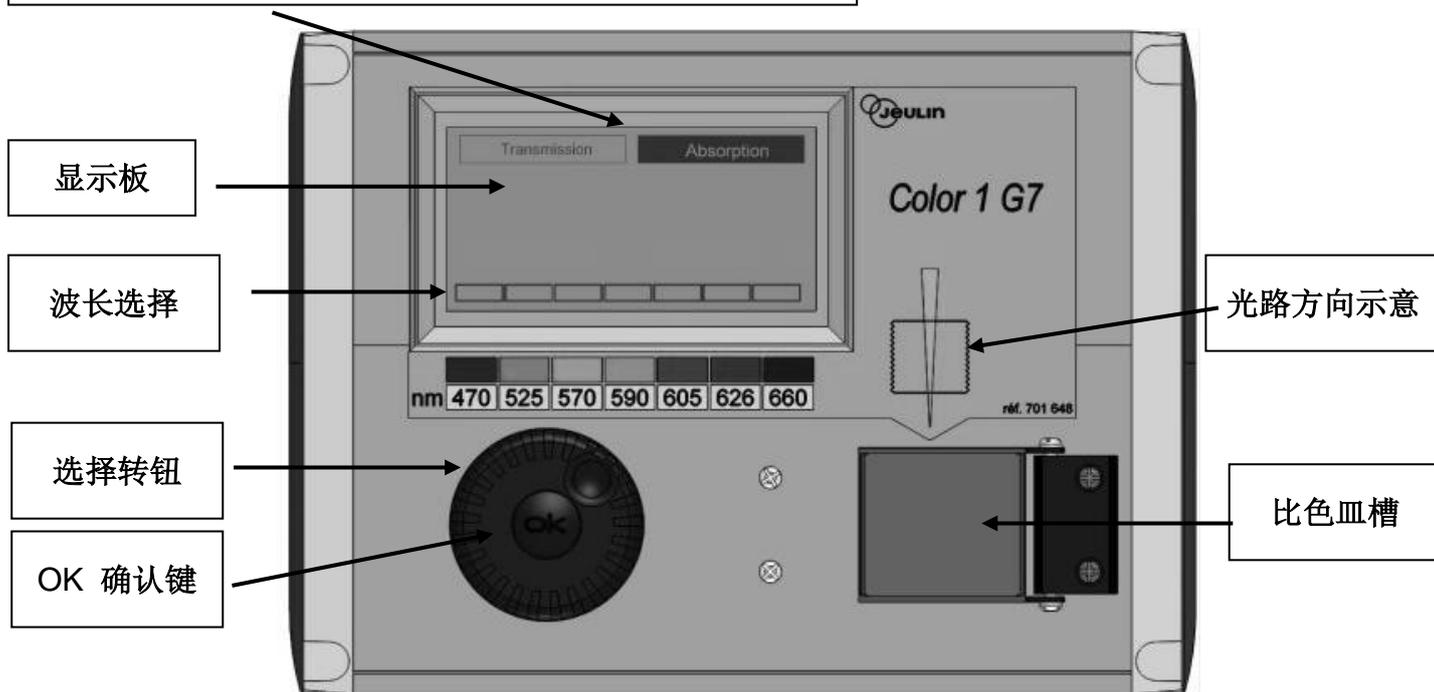
本实验中，将利用分光光度法：测定给定的白葡萄酒样品中铁元素的总含量；测定硫氰酸根与 Fe(III)配合物的组成。

### 警告

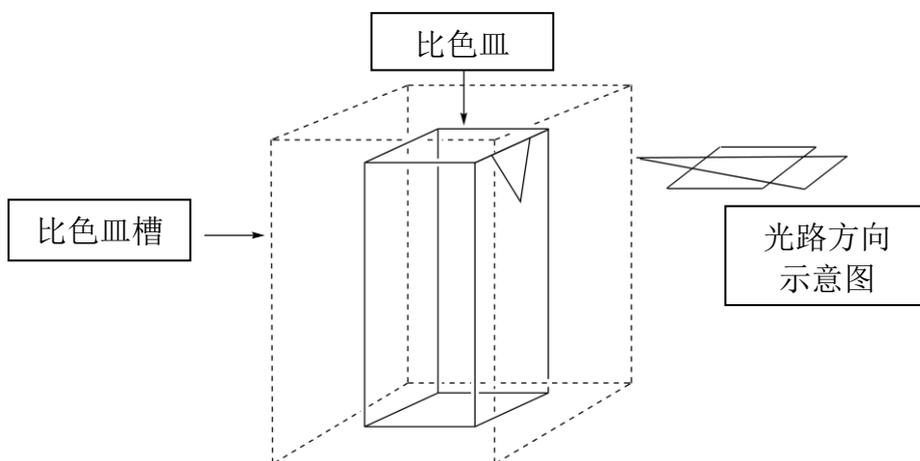
- 本实验中，你有两种不同浓度的 Fe(III)溶液与两种不同浓度的硫氰酸钾溶液，一定小心不要混淆。
- 用于分光光度法测量的溶液一旦准备好，吸光度的读取必须控制在自加入 KSCN 溶液开始的 1 小时之内。
- 当需要使用光度计测量吸光度时，请举起 HELP 牌，监考老师将为你提供带有标号的光度计，你可以使用这台光度计的时间最多 15 分钟。在你完成测量或计时 15 分钟结束后，工作人员将会立即收回光度计。如果此时没有可用的光度计，你将被加入等待使用光度计人员列表中。
- 光度计的使用说明在试卷下一页。
- 本实验中你最多可以申请使用光度计三次。

## 光度计使用说明

## 透过率(Transmission)/吸光度(Absorption)模式



- 接通光度计的电源。
- 确定选中“Absorption(吸光度)”模式。若非此状态，可通过转动选择按钮直至显示“Absorption”方框被虚线环绕，然后按下确认键“OK”。
- 转动选择按钮，直至显示测定波长470 nm方框被虚线环绕，然后按下确认键“OK”。
- 将盛有高约3 cm空白溶液的比色皿放入槽中，确定光路方向和比色皿的透明侧一致(参见光度计上的光路方向示意，入射光沿黄色箭头方向)，将比色皿下插到位，关上槽盖。
- 转动选择按钮，显示“Absorption”方框被虚线环绕，按下确认键“OK”。再次转动选择按钮，直至显示的选项中“Calibration”被选中，按下确认键“OK”。
- 稍等直至读数显示为0.00(或-0.00)。
- 将盛有高约3 cm待测溶液的比色皿放入槽中，将比色皿下插到位，关上槽盖。读取吸光度值。



## I. 葡萄酒中铁含量的测定

在此部分的实验中, 请使用 0.000200 M Fe(III) 溶液和 1 M KSCN 溶液。

## 实验步骤

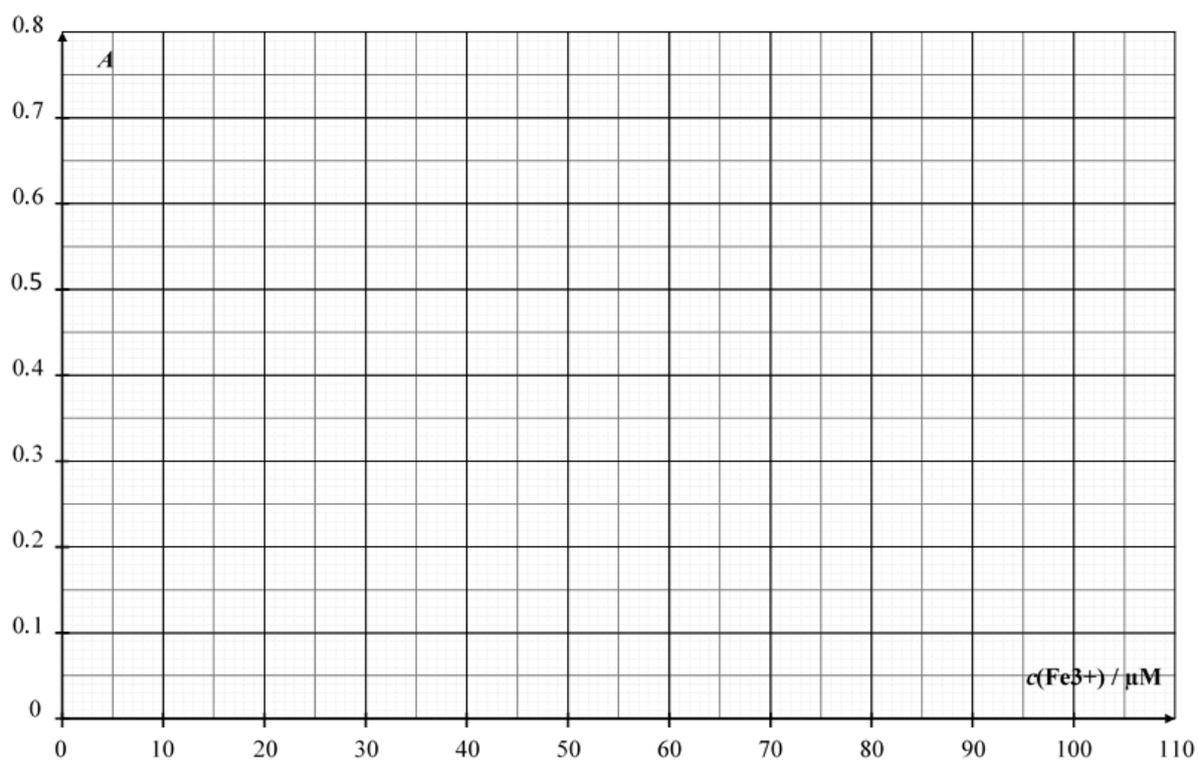
准备 6 支试管, 根据下表中所要求的体积配制各试管中的溶液。

试管编号	1	2	3	4	5	6
0.000200 M Fe(III)溶液	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL	6.0 mL		
1 M 高氯酸溶液	1.0 mL	1.0 mL				
葡萄酒					10.0 mL	10.0 mL
过氧化氢 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液					0.5 mL	0.5 mL
去离子水	9.5 mL	8.5 mL	6.5 mL	4.5 mL		1.0 mL

- 将试管塞上塞子, 摇匀溶液。
- 在编号为 1、2、3、4 和 5 的试管中分别加入 1.0 mL 1 M 硫氰酸钾溶液, 注意 6 号试管不加。塞上塞子, 摇匀溶液。
- 当准备好所有试管的溶液后, 请举起实验台上的 HELP 牌, 监考老师将为你提供光度计。
- 按照前述的仪器使用步骤, 调整好光度计 (见 17 页)。将测量波长设置为 470 nm。采用去离子水做空白对照。
- 测定每支试管(1-6 号)在 470 nm 处的吸光度, 并将数据记录到下表中。测量结束后, 举起 HELP 牌交回光度计。

试管编号#	1	2	3	4	5	6
吸光度 (470 nm 处)						
试管中 Fe <sup>3+</sup> 的分析浓度 c(Fe <sup>3+</sup> ) / μM	16	32	64	96		
你使用的光度计编号						

## 问题



1. **绘制** 1 至 4 号试管中溶液的吸光度  $A$  对  $\text{Fe}^{3+}$  分析浓度的图线。

- 在下表中，填入你选出的用于绘制工作曲线的吸光度值的数据。

试管编号#	1	2	3	4
用于绘制工作曲线的吸光度值				

2. 利用 1 中的图线和你选择的数据，在上图中**绘出**线性的工作曲线，**确定** 5 号试管中  $\text{Fe}^{3+}$  的分析浓度 (单位:  $\mu\text{mol L}^{-1}$ )。

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{试管 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{mol L}^{-1}$$

如果未能计算出  $c(\text{Fe}^{3+})$ ，请使用  $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$  完成后续工作。

3. 计算所给白葡萄酒中铁的质量浓度(单位:  $\text{mg L}^{-1}$ )

$$c_{\text{m}}(\text{铁}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

## II. 配合物化学计量比的测定

在此部分实验中，请使用 0.00200 M Fe(III)溶液和 0.00200 M 硫氰酸钾 KSCN 溶液。

### 实验步骤

在实验 P2 的第一部分(I)中，利用铁(III)-硫氰酸根配合物溶液的颜色测定了葡萄酒样品中铁元素的含量。本实验第二部分将研究该配合物  $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$  的化学计量比(无须考虑水分子的配位)，其中  $a$  和  $b$  均为不大于 3 的整数。

本实验所用溶液如下：

- 0.00200 M Fe(III) 溶液 (已酸化) (80 mL)
- 0.00200 M 硫氰酸钾溶液 (80 mL)

你依然有可用的试管 (试管塞可洗净干燥后再用)、带刻度移液管、比色皿、光度计 (可申请使用)以及实验台上其它相关物品。

1. 填写下表中的前三行，包括你将通过分光光度法测定配合物组成所需溶液的体积。你并不需要将所有竖列填满！利用如下公式计算各试管中 Fe(III)的摩尔分数。

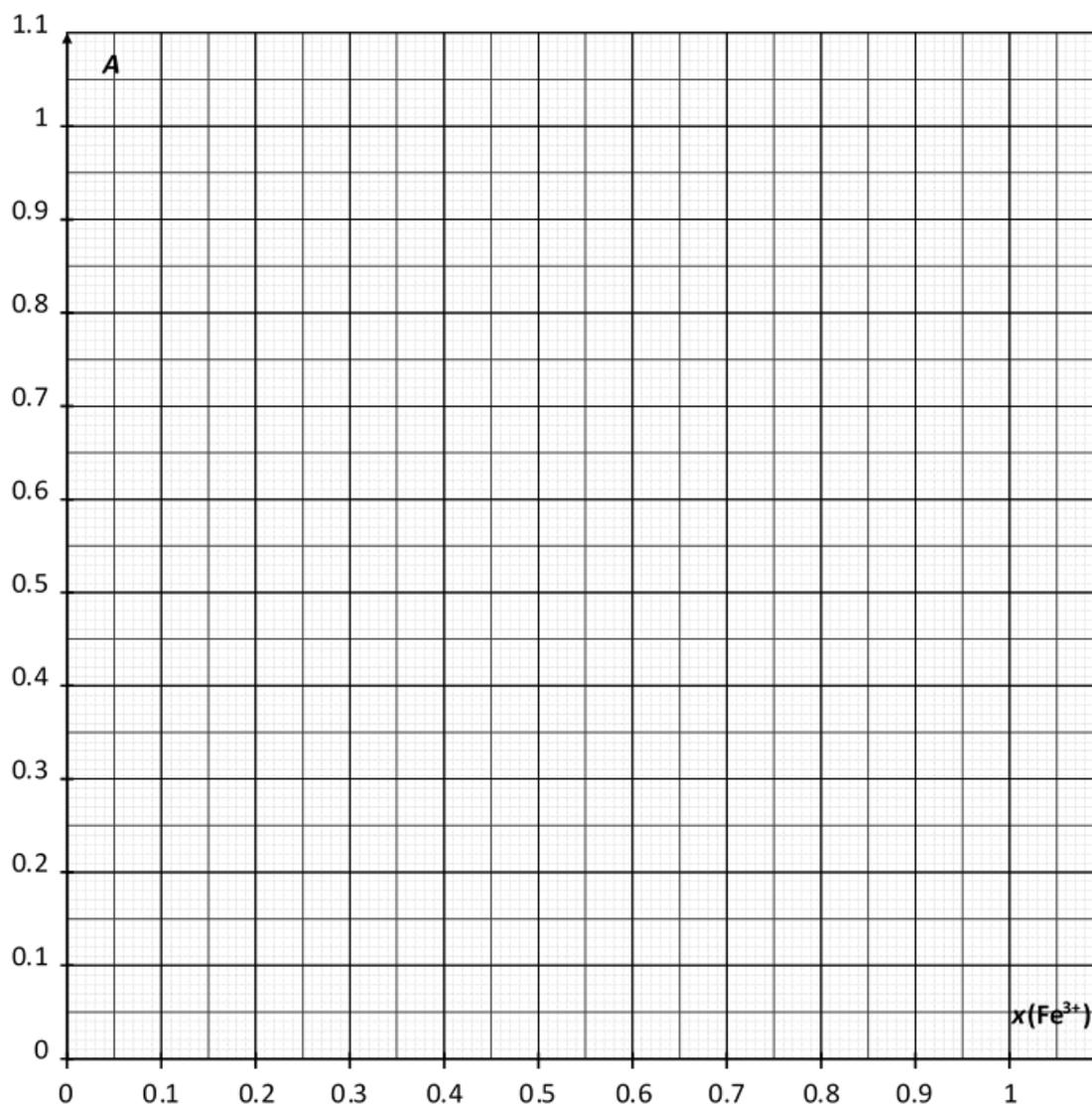
$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

试管编号#	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0.00200 M Fe(III) 溶液的体积 $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
0.00200 M KSCN 溶液的体积 $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
Fe(III) 的摩尔分数 $x(\text{Fe}^{3+})$									
吸光度 (470 nm 处)									
你使用的光度计编号									

2. 准备溶液，当所有试管的溶液准备好之后，举起 HELP 牌，向监考老师申请使用光度计。
3. 按照前述操作步骤，调整好光度计 (见 17 页)。测定波长设定为 470 nm，采用去离子水做空白对照。
4. 测定每支试管在 470 nm 处的吸光度，并将结果记录到上表中。

## 问题

1. 绘制试管中溶液的吸光度  $A$  对  $\text{Fe(III)}$  的摩尔分数  $x(\text{Fe}^{3+})$  的图线。



2. 根据上述实验结果, 确定配合物  $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$  的化学计量比。

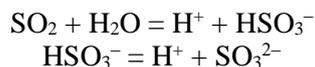
$a =$  \_\_\_\_\_

$b =$  \_\_\_\_\_

实验 P3 占总成绩 13%	Question (项目)	Titration (滴定) I	Titration (滴定) II	Titration (滴定) III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	Total (总分)
	Points(分数)	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Score(得分)									

### 实验 P3. 葡萄酒的储存

二氧化硫(SO<sub>2</sub>)被用作葡萄酒的防腐剂。当将 SO<sub>2</sub> 加入葡萄酒中，它会和水反应，生成亚硫酸氢根 (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和质子(H<sup>+</sup>)。亚硫酸氢根离子也可以失去第二个质子而转化为亚硫酸根。



在水中二氧化硫的这三种不同形式物种均可以和葡萄酒中的各种化合物，如乙醛、颜料、糖等发生反应而形成产物 P。二氧化硫的总浓度为这三种“游离”形式 (SO<sub>2</sub>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)以及 P 的总和。

由于亚硫酸根和二氧化硫可能对人有害，因此对防腐剂的浓度有规定。欧盟对二氧化硫总含量的最高限定为：红葡萄酒中 100 mg L<sup>-1</sup>，白葡萄酒或玫瑰酒中 150 mg L<sup>-1</sup>。

本实验中，你将通过碘量法测定所给白葡萄酒中二氧化硫的总浓度。

### 实验步骤

#### I. 硫代硫酸钠溶液的标定

- 给你提供了约 100 mg 的纯碘酸钾(KIO<sub>3</sub>)样品，其准确质量写在小瓶的标签上。将此质量记录在后面的表中。
- 配制**碘酸钾溶液：将所给纯碘酸钾样品全部倒入 100 mL 容量瓶中，加去离子水溶解并定容至 100 mL。此溶液记为 S。
- 在 100 mL 锥形瓶中，**加入**：
  - 用大肚移液管量取的 20 mL S 溶液；
  - 用 5 mL 量筒量取的 5 mL 碘化钾溶液 (0.5 M)；
  - 用 10 mL 量筒量取的 10 mL 硫酸溶液 (2.5 M)。
- 摇动**锥形瓶，用 Parafilm 封口膜**覆盖住**瓶口，**置于**实验柜中并保持至少 5 分钟。
- 用烧杯取硫代硫酸盐溶液，**装入**滴定管中。在不断摇晃下，**滴定**锥形瓶中的溶液。当液体变为浅黄色，加入 10 滴淀粉溶液，**继续滴定**至溶液无色。记录滴定的体积 V<sub>1</sub>。
- 如果需要，**重复**以上过程(第 3-5 步)。

Mass of potassium iodate (report the value on the label) 碘酸钾的质量 (写上记在标签上的值)	
滴定次数	$V_1 / \text{mL}$
第 1 次	
第 2 次	
第 3 次	
认可的实验值 $V_1 / \text{mL}$	

## II. 碘溶液的标定

- 用大肚移液管移取 25 mL 标有  $\text{I}_2$  的溶液，放入 100 mL 锥形瓶中。
- 用硫代硫酸盐溶液滴定锥形瓶中的溶液。当液体变为浅黄色，加入 10 滴淀粉溶液，继续滴定至溶液无色。记录滴定的体积  $V_2$
- 如果需要，重复以上过程(第 1-2 步)。

滴定次数	$V_2 / \text{mL}$
第 1 次	
第 2 次	
第 3 次	
认可的实验值 $V_2 / \text{mL}$	

### III. 二氧化硫总量的测定

1. 用大肚移液管移取 50 mL 葡萄酒，放入 250 mL 锥形瓶中。
2. 加入用 25 mL 量筒量取的 12 mL 氢氧化钠溶液 (1 M)。用 Parafilm 封口膜覆盖住瓶口，摇动锥形瓶，然后静置至少 20 分钟。
3. 加入用量筒量取的 5 mL 硫酸溶液 (2.5M)，用一次性塑料滴管加入约 2 mL 淀粉溶液。
4. 用滴定管中的碘溶液滴定锥形瓶中的物质，直到显深色且持续至少 15 秒不褪色。记录滴定的体积  $V_3$
5. 如果需要，重复以上过程 (第 1-4 步)。

滴定次数	$V_3 / \text{mL}$
第 1 次	
第 2 次	
第 3 次	
认可的实验值 $V_3 / \text{mL}$	

## 问题

1. 写出与硫代硫酸钠溶液标定相关的所有反应方程式并配平。

2. 计算硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度。碘酸钾的摩尔质量为  $M(\text{KIO}_3) = 214.0 \text{ g mol}^{-1}$ 。

$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$

如果你未能算出  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ ，在后续处理中，采用  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.0500 \text{ mol L}^{-1}$

3. 计算碘溶液的摩尔浓度。

$$c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$

如果你未能算出  $c(\text{I}_2)$ ，在后续处理中，采用  $c(\text{I}_2) = 0.00700 \text{ mol L}^{-1}$ 。

4. 写出  $\text{I}_2$  和  $\text{SO}_2$  反应的方程式，假设二氧化硫被氧化为硫酸根离子  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

5. 计算葡萄酒中二氧化硫的总质量浓度，以每升所含  $\text{mg}$  为单位。二氧化硫的摩尔质量  $M(\text{SO}_2) = 64.1 \text{ g mol}^{-1}$ 。

$$c_m(\text{SO}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg L}^{-1}$$

**PENALTIES 罚分**

<b>Incident #</b> 事故	<b>Student signature</b> 学生签字	<b>Lab supervisor signature</b> 监考老师签字
第 1 次 (不罚分)		
第 2 次		
第 3 次		
第 4 次		
第 5 次		