

42nd International Chemistry Olympiad Japan, 2010

Preparatory Problems



预备试题

中文译本

Chemistry : the key to our future



目录

常数、公式和元素周期表.....	5
理论试题.....	6
大纲三级知识内容范围.....	7
第一题 平衡常数.....	8
第二题 声速.....	9
第三题 纳米材料的结构.....	10
第四题 Cl_2 的振动状态.....	11
第五题 拉曼光谱.....	12
第六题 异核双原子分子的核间距.....	13
第七题 原子轨道和分子轨道.....	14
第八题 多烯烃的电子结构.....	15
第九题 凝聚态物质的电子结构.....	17
第十题 二氧化碳（一）.....	18
第十一题 二氧化碳（二）.....	19
第十二题 二氧化钛的合成.....	20
第十三题 Born-Haber循环.....	21
第十四题 固体的结构.....	22
第十五题 氧离子导体.....	23
第十六题 银的冶炼和精炼.....	24
第十七题 钴(II)的配合物.....	25
第十八题 氧化还原滴定.....	26
第十九题 铁的冶炼及其晶体结构.....	27
第二十题 氧化反应的吉布斯自由能.....	28
第二十一题 火山喷发气体组成的定量分析.....	30
第二十二题 火山喷发气体的振动与旋转光谱.....	31
第二十三题 高分子化学简介.....	32
第二十四题 羰基化合物的还原.....	35



第二十五题 Kiliani-Fischer 合成法.....	36
第二十六题 糖酵解.....	37
第二十七题 薄荷醇的合成.....	38
第二十八题 漆酚的结构研究.....	39
第二十九题 达菲的合成.....	41
第三十题 C_4H_8 的异构体的核磁共振谱(NMR).....	42
第三十一题 [18] - 轮烯的核磁共振谱(NMR).....	43
实验试题.....	44
大纲三级知识内容范围.....	45
实验室安全.....	45
第三十二题 胶体滴定法：利用多聚阴离子滴定阳离子型表面活性剂.....	46
第三十三题 EDTA法分析锌铝合金.....	48
第三十四题 过氧化脲的合成.....	51
第三十五题 使用薄层色谱法分离染料混合物.....	53
第三十六题 固体酸催化下的乙酸乙酯水解.....	57
第三十七题 锌铁氧体的制备.....	60
第三十八题 聚合物和有机小分子的定性分析.....	63
第三十九题 1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二羧酸二乙酯 (Hantzsch酯) 的合成.....	65
第四十题 酮在硼氢化钠作用下的还原.....	69



关于译本

这一译本为化学·岛 www.icholand.net 制作并拥有全部版权。允许私人传播，禁止用作商业用途，转载须授权。

策划：颜余真 北京大学 环境科学与工程学院

顾问：RDX

制作：郭嘉琦 北京大学 化学与分子工程学院

翻译：钱 晟 复旦大学 化学系
王睿博 北京大学 化学与分子工程学院
朱 麟 上海交通大学附属中学
谭羚迪 北京大学 化学与分子工程学院
崔知涵 大连第二十四中学
江 睿 复旦大学 化学系
王抒扬 北京大学 化学与分子工程学院

2010年2月11日

常数和公式

Avogadro constant:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gas constant:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbs energy:	$G = H - TS$
Faraday constant:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Planck constant:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Nernst equation:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{\text{ox}}}{P_{\text{red}}}$
Speed of light:	$c = 3.000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Logarithm:	$\ln x = 2.303 \log x$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K	Lambert-Beer law:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

在平衡常数的计算中, 标准浓度使用 1 mol L^{-1}

考试中的所有气体都视为理想气体

元素周期表

1 H 1.01	2 He 4.00											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	18 Ne 20.18
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
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	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59						
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			



理论试题



涉及到的大纲三级知识内容范围

理论部分

固体结构：金属，金属的盐

热力学：电化学电池，平衡常数之间的关系，电动势与标准Gibbs自由能，平衡常数随温度而产生的变化

量子化学：量子能及其光谱

电子构型：原子轨道与分子轨道， π 电子与电导率

核磁共振(NMR)：对 ^1H NMR谱进行分析说明；化学位移，多重性，耦合常数，谱图的积分

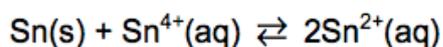
糖化学：直链形式与环状形式的平衡，吡喃糖与呋喃糖，Haworth构象投影式以及相关反应

第一题 平衡常数

利用下表给出的标准电极电势回答下列问题

Half reaction	E°/V (298 K)
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27

a) 计算298K时下列反应的平衡常数K。

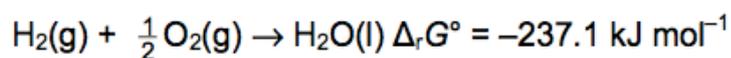


K=

b) 计算298K时 Hg_2Cl_2 在水中的溶解度S (mol kg^{-1})。汞离子在溶液中的存在形式为 Hg_2^{2+} 。

S=

c) 计算使用下述包含两个电子的反应的燃料电池能够达到的电压 E° 。



$E^\circ =$



第二题 声速

1mol单原子分子（如氦）在定容状态下的比热容 $C_{V,m}$ 可以用以下方程表示： $C_{V,m}=3/2 R$ 。此处 R 是气体常数。 $C_{V,m}$ 的数值对应于单位温度上升导致的气态原子动能的增量。当温度降到0K时，气态原子的运动速度也降为0。

a) 导出在温度为 T 的情况下，气体原子的平均运动速度 v 与气体摩尔质量 M 的关系。

$$v =$$

在单原子分子中，声音的传播速度 v_s 正比（并且接近）于原子的运动速度 v 。相应地，声音在He和Ar中的传播速度分别为 1007 m s^{-1} 和 319 m s^{-1} 。

b) 计算在室温下声音在Ne中的传播速度 $v_s(\text{Ne})$ (m s^{-1})。

$$v_s(\text{Ne}) =$$

第三题 纳米材料的结构

富勒烯是一类著名的具有空心球体结构的新型纳米材料。这些纳米材料是碳的新型同素异形体。具有 n 个碳原子的富勒烯表面有12个正五边形和 $(n/2-10)$ 个正六边形（此处 n 为一不小于20的偶数）。

假定富勒烯中碳碳键的长度为 0.14 nm ，并且将每一个碳原子都看做质点，回答下列问题。

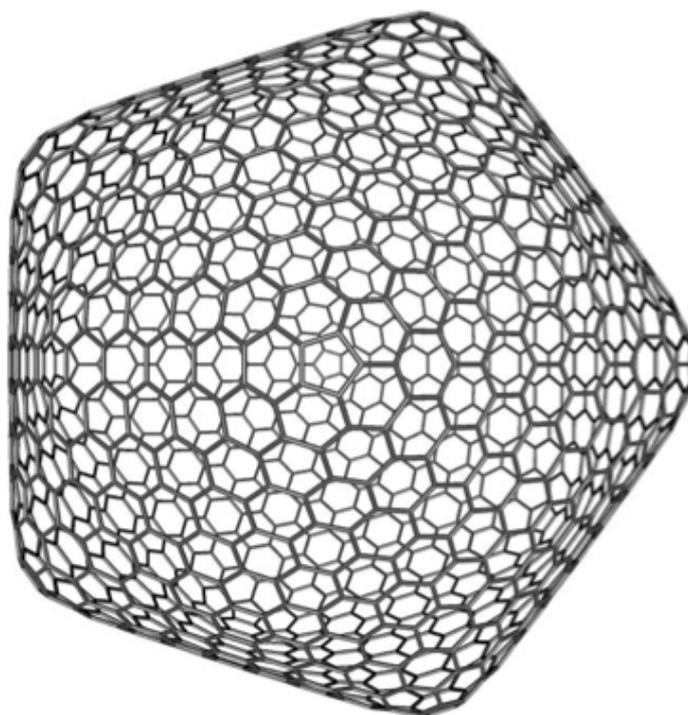
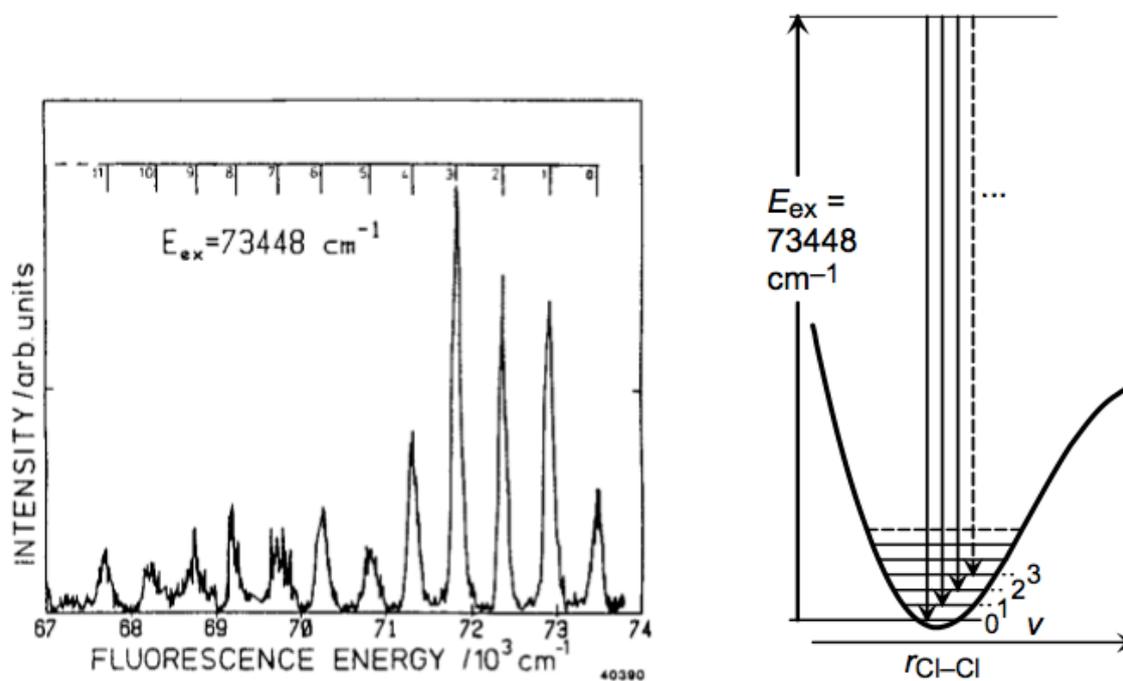


图1： C_{1500} 大富勒烯分子的结构

- 计算富勒烯的表面积（用 n 表示碳原子数，结果以 nm^2 为单位）。
- 求出富勒烯的半径与 n 的函数关系（此处将富勒烯视为正球体）。
- 图1展示了一个由1500个碳原子组成的大富勒烯分子。这些分子假想的用途之一是制作成能够浮在空气中的“分子气球”。在 300K 、 101325Pa 的条件下，这些分子的密度会小于空气（含80%的氮气和20%的氧气）。试求符合条件的富勒烯最少所需包含的碳原子数和分子半径的最小值。假设富勒烯分子能够在大气压下保持自身原有的分子结构，并且其结构为无缺陷的空心球。

第四题 Cl₂的振动状态

波数（波长的倒数）通常用作能量的量度，它等于1个相应波长的光子所具有的能量。下图展示了氯气在73448 cm⁻¹处的受激发射光谱。谱图中给出了一系列的峰，每个峰分别对应了不同量子数 v （=0,1,2...）的振动状态产生的荧光。



a) 计算氯气处于电子基态时，相邻的两个振动能级之间的能量差 E_v 的近似值。你可以选择任意一对相邻的峰用于计算。

$E_v =$ kJ mol^{-1}

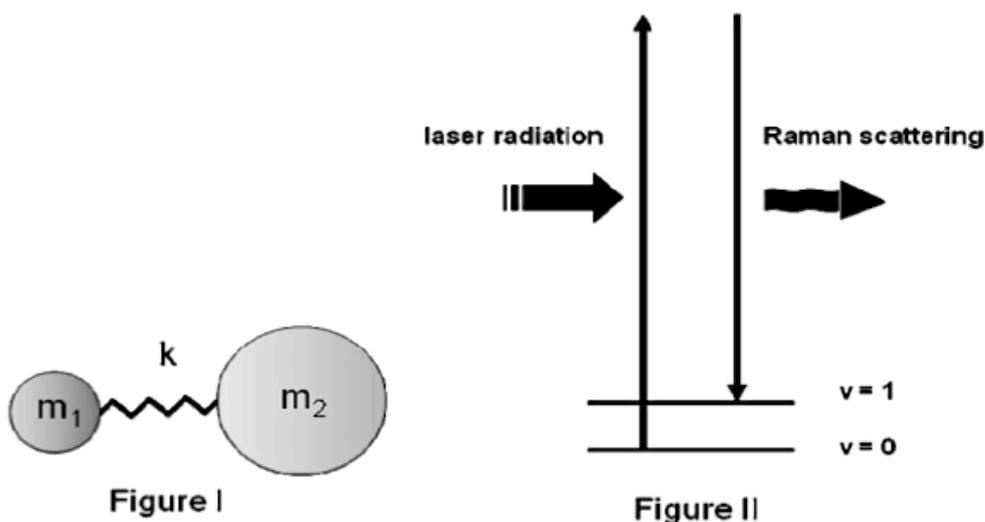
第五题 拉曼光谱

如图I所示，一个双原子分子的振动可以类比成弹簧的压缩和拉伸。这个假想的弹簧的劲度用力常数 k 表示。强的化学键 k 值较大，而弱的化学键 k 值较小。量子力学对于双原子分子振动的分析研究显示振动能量可以用不连续值表示。振动能量 E_v 可以用以下的方程表示（ h 为普朗克常数）

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

此处 v 为振动量子数，可以为任何自然数（ $0, 1, 2, \dots$ ）， μ 代表分子的约化质量（译注： μ 的倒数为分子中各原子质量倒数和）。

当分子受到强烈的辐射（如激光）照射时，散射出和原入射辐射能量不同的光，这种光学现象称为拉曼散射。如图II所示，这个光学过程中得到的散射光和原先的激光的能量差即为分子的振动能量。



a) 计算出 H_2, N_2 与 O_2 的约化质量之比 $H_2:N_2:O_2=1: _ : _$ 。

b) 波长 λ (nm) 和频率 ν (Hz) 通常被用于描述光。在光谱学中，表示每 cm 长度上具有的波的个数的物理量——波数 (cm^{-1}) 也被广泛的应用。计算波长为 500 nm 的绿光的频率与波数。

c) H_2 振动量子数分别为 0 和 1 时所对应的能量之差为 4160 cm^{-1} 。计算当 H_2 受到波长为 500 nm 的激光照射时拉曼散射光的波长。

d) 假设 O_2 的 k 值是 H_2 的两倍，试预计 O_2 振动量子数分别为 0 和 1 时所对应的能量之差。计算当 O_2 受到波长为 500 nm 的激光照射时拉曼散射光的波长。

第六题 异核双原子分子的核间距

简单分子的结构已经可以用波谱方法进行测定,这种方法的理论依据是辐射和分子结构之间的关系可以用波长的函数来表征。分子的转动光谱出现在远红外区和微波区。鉴于微波的波长可以被精确地测量,带有永久偶极矩的异核双原子分子的核间距可以被高度精确地测得。图1给出了 H^{35}Cl 的谱图。旋转线之间的间距 $\nu = 6.26 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。

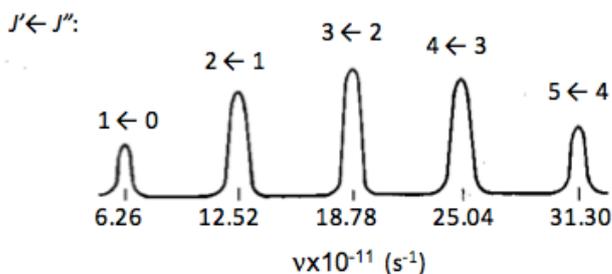


Fig. 1

根据旋转双原子分子的简单模型,分子的转动动能 E_J 是不连续的,可以用下式表示:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R_e^2} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

其中 μ 和 R_e 分别是分子的约化质量^[注1]和分子核间距。转动动能和量子数 J 有关,在微波的照射下,当两种转动状态 J' 和 J'' 满足 $J' - J'' = \pm 1$ 时它们之间能够发生跃迁。

计算 H^{35}Cl 的核间距 R_e 。

注解:

[1] 约化质量 μ 是出现在二体问题中的一种有效的惯性质量,对于质量分别为 m_1 和 m_2 的两个部分,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}。$$

第七题 原子轨道和分子轨道

众所周知 H_2^+ 的分子轨道是用原子轨道的线性组合来表示的。这些分子轨道是：

$$\phi_a \propto 1s_A - 1s_B$$

$$\phi_b \propto 1s_A + 1s_B$$

其中 $1s_A$ 是一个以A核为中心的基态氢原子轨道， $1s_B$ 则以B核为中心。图1展示了 H_2^+ 分子轨道的能量与核间距的关系（注：当一个电子与质子相距无穷远时它们之间的势能为0）。

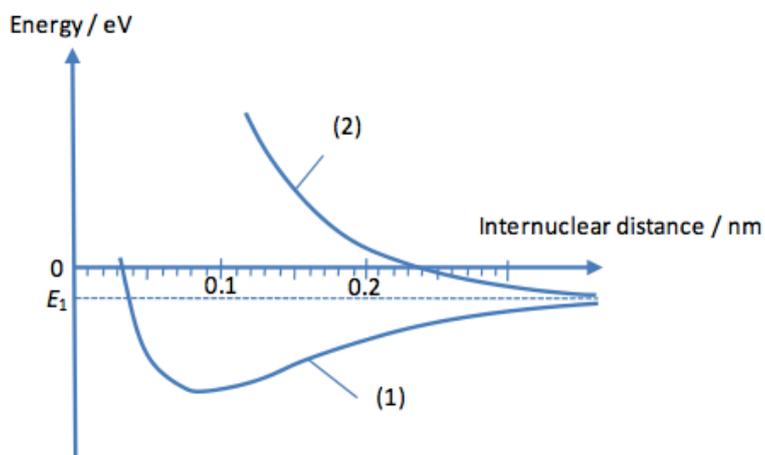


图1 译注：Internuclear distance 核间距

- 判断哪条曲线是 Φ_a 的能量曲线。
- 写出稳定的 H_2^+ 分子的核间距。
- 图1中当核间距趋向正无穷时两条能量曲线交于 E_1 ，写出能量差 $|E_1|$ 对应的物理量是什么。

第八题 多烯烃的电子结构

直链多烯($\cdots\text{—CH=CH—CH=CH—CH=CH—}\cdots$)是分子中一种能够吸收可见光的化学基团。让我们来考察直链多烯中 π 电子的行为。

首先为了简单起见，我们用Hückel近似法来考察包含4个碳原子的1,3-丁二烯中的 π 电子。我们定义碳骨架所在平面的法线为z轴，并且记每个碳原子的 $2p_z$ 轨道为 ϕ_i ($i = 1, 2, 3, 4$)。那么分子轨道 Ψ_k 将按照以下方程表示为这些原子轨道的线性组合：

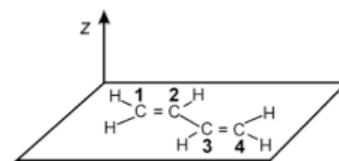


图1：1,3-丁二烯的结构

$$\psi_k = \sum_i c_i \phi_i \quad (1)$$

库伦积分定义为 α ，它是一个孤立碳原子的 $2p_z$ 轨道的能量；相邻两个碳原子之间的共振积分定义为 β ，它可用共轭的两个碳原子之间的 $2p_z$ 轨道的重叠程度来确定。通过变分法可以得到分子轨道的本征能量和相应的分子轨道表达式，结果如下表所示

$$\epsilon_1 = \alpha - 1.62\beta \quad \psi_1 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = \alpha - 0.62\beta \quad \psi_2 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 \quad (3)$$

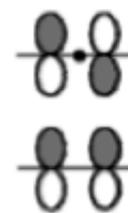
$$\epsilon_3 = \alpha + 0.62\beta \quad \psi_3 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 \quad (4)$$

$$\epsilon_4 = \alpha + 1.62\beta \quad \psi_4 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4 \quad (5)$$

a) 画出分子轨道的能级示意图，指出基态的 π 电子排布，用箭头标示它们的自旋方向。

b) 利用 α 和 β 计算将1,3-丁二烯从基态激发到第一激发态所需要的光子的能量。

c) 仿照图2中给出的以乙烯为例的样式，画出1,3-丁二烯的最高已占轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)（画出四个垂直于同一条水平线的 $2p_z$ 轨道，用黑色和白色代表每个轨道的符号）。此外，用实心圆表示节点。注意：不需要考虑各个 $2p_z$ 轨道对整个分子轨道的影响的差异。

图2：乙烯中的 π 键，实心圆为节点

接下来考虑碳原子数非常大的系统（如聚乙炔）中 π 电子的行为。假设有一条由N个垂直于同一直线且各自相互平行的 $2p_z$ 轨道形成的一维链，相邻两个轨道的间距为a。我们假设链上等间距地分布着边界，间距为Na，那么 π 电子的能态可以用以下方程表示：

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka \quad k = \frac{2\pi p}{Na}, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \left(-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a} \right) \quad (6)$$

d) 计算 π 电子最高能级和最低能级之间的能量差。

e) 由于一维链状分子的能级差非常小，各个能级形成了连续的能态。由此在室温下就能很容易地诱发从HOMO到LUMO的热激发过程。尽管这些热激发的电子可以在链中自由移动并且导电，纯聚乙炔依旧不是电的良导体。这是由于单双键交替的排列使聚乙炔中的碳并不是按照以 a 长度的结构循环，而是因为单双键的交替以 $2a$ 长度的结构循环。如果分别以 a 长度和 $2a$ 长度的结构循环的一维链的HOMO和LUMO分别如图3(a)和(b)所示，那么当循环的单元长度从 a 变为 $2a$ 时，HOMO和LUMO分别会发生怎样的变化？从下面给出的选项中选择正确的一项。

- (a) HOMO发生变化，LUMO稳定不变。
- (b) HOMO稳定不变，LUMO发生变化。
- (c) HOMO和LUMO都稳定不变。
- (d) HOMO和LUMO都发生变化。

f) 如图4所示，以 $2a$ 长度为循环单元的一维链的连续能态中出现了断层，导致一个充满电子的价带和一个空导带的形成。由于价带充满了电子而没有空位能够给传导电子使用，聚乙炔是绝缘体。当一种化学物质被添加到聚乙炔中时，价带中的电子开始移动。这种物质可以通过氧化一种碱金属卤化物的溶液制得，并且构成它的原子的内层电子数和Ar相等，写出这种物质的化学式。

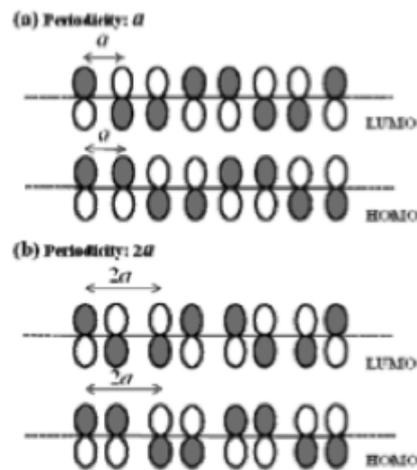


图3：一维链状分子的HOMO和LUMO，上方的重复单元长度为 a ，下方的为 $2a$

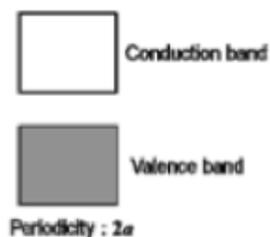


图4：循环单元长度等于 $2a$ 的一维链的能带

第九题 凝聚态物质的电子结构

凝聚态物质的电子结构通常和单个原子不同。例如图1给出了一维Na原子链的能级示意图。此处给出了Na的3s轨道的能级变化。能级间距随着Na原子数(N)的增加而降低。当N非常大时，能级间距小到相比于热能可以忽略，并且这一系列来源于3s轨道的能态可以被认为是一组能级（如图1的最后一张图片所示）。Na的3s电子占据着这组能级而离域于整条链上，从而导致物质具有金属性。因此这些3s电子可被视作被限制于一维势箱中的自由粒子。

一维势箱中的自由粒子的表征能量可以被以下方程表示：

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

其中n是量子数，h是普朗克常量，m是电子的质量，L是一维钠链的长度。假设链长度 $L = a_0(N-1)$ ，其中N为Na原子个数， a_0 是最近的原子间的距离。

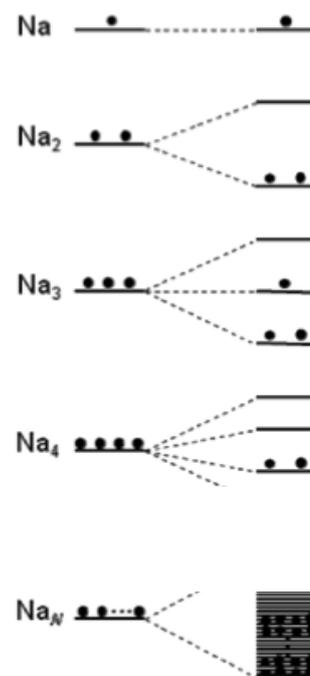


Fig. 1

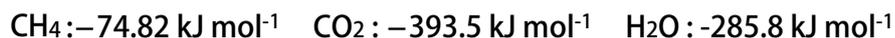
- 计算最高非空能级的能量。
- 假定1.00 mg的Na组成了一条原子间距 $a_0 = 0.360 \text{ nm}$ 一维链。计算最高占有能级与最低占有能级间的能量间距。
- 如果假设室温下的热运动能量是25 meV，计算满足最高占有能级和最低未占能级的能量间距小于25 meV最少所需的Na原子数。假设Na原子数目为偶数。



第十题 二氧化碳（一）

有机物的氧化和燃烧都是放热反应。燃烧诸如煤，石油和天然气等化石燃料的反应产生的热量已经成为能源的主要来源。

a) 利用下面给出的甲烷、二氧化碳和水的标准生成焓计算温度为298K时1 mol甲烷在空气中完全燃烧的反应的焓变 ΔH° 。



b) 在实验室中，我们可以通过碳酸钙和盐酸反应制得二氧化碳。试计算利用10.0 g碳酸钙和50.0 mL 1.00 mol L⁻¹的稀盐酸在298 K和1013 hPa条件下反应能够制得的二氧化碳的体积V（用mL表示）。假设反应完全进行，制得的二氧化碳视之为理想气体。



第十一题 二氧化碳（二）

固态二氧化碳又叫做干冰。干冰是分子晶体，它的晶胞是由二氧化碳分子组成的面心立方结构。

a) 已知该立方晶胞的边长为0.56 nm，计算干冰的密度 ρ 。

b) 计算20cm \times 10 cm \times 5.0 cm的长方体干冰中二氧化碳分子的数目N。



第十二题 二氧化钛的合成

钛铁矿(FeTiO_3)是获取二氧化钛的一种重要矿产原料，合成二氧化钛的一种典型工艺——硫酸法分为以下4个步骤。

- (A) 钛铁矿在加热条件下溶于浓硫酸，获得硫酸亚铁与硫酸钛酰的水溶液(TiOSO_4)。
- (B) 控制溶液浓度并冷却，沉淀出七水合硫酸亚铁。
- (C) 过滤除去七水合硫酸亚铁沉淀，加热清液使发生水解，得氢氧化钛($\text{TiO}(\text{OH})_2$)沉淀。
- (D) 焙烧氢氧化钛得到二氧化钛。

所获得的硫酸亚铁可用于制取亚铁盐。用石灰石(CaCO_3)中和多余的硫酸，可得副产品石膏(二水合硫酸钙)。

- a) 天然的钛铁矿中含有大量杂质。假设天然钛铁矿中钛含量为35.0% (以二氧化钛质量分数计)，且杂质中不含钛，计算1000 kg天然钛铁矿中钛酸铁的质量m。
- b) 写出步骤(A)与(B)的化学反应方程式。
- c) 用一个化学方程式表示整个过程发生的反应。
- d) 在实验室中，用25.0 mL 18.0 mol L^{-1} 的浓硫酸处理10.0 g纯的钛酸铁以得到二氧化钛。请计算，(A)到(D)中的反应均进行完全时，中和多余硫酸所需碳酸钙的最小质量。



第十三题 Born-Haber循环

在0K、一个标准大气压下气态离子从无穷远处相接近结合生成1mol离子晶体时所释放的能量定义为晶格能。离子晶体的晶格能可通过对其生成焓应用Hess定律间接得到。

a) 画出氯化钾的Born-Haber循环，并利用下列热力学数据计算它的晶格能。

KCl (s)的生成焓 - 437 kJ mol⁻¹

K (s)的升华热 89 kJ mol⁻¹

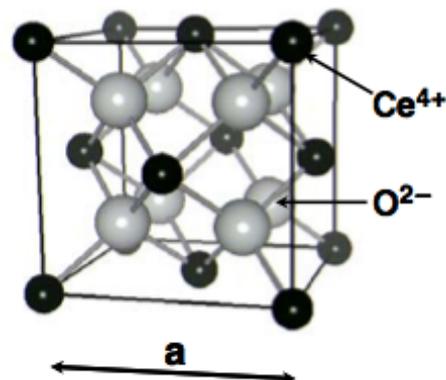
K (g)的电离能 419 kJ mol⁻¹

Cl₂(g)的解离焓 242 kJ mol⁻¹

Cl (g)的电子亲和能 - 349 kJ mol⁻¹

第十四题 固体的结构

下图所示是一种CaF₂型的晶胞。向CaF₂结构的CeO₂中加入少量Y₂O₃并加热，得到一种固溶体Ce_{1-x}Y_xO_{2-y}，其中Ce⁴⁺和Y³⁺均匀分布于原来阳离子的位置，在原来阴离子的位置上形成了氧离子空缺。这里假设铈离子始终是+4价。



a) 指出在CaF₂型的晶胞中有多少阳离子和阴离子？

b) 在CeO₂:Y₂O₃物质的量比为0.8:0.1的固体中，氧离子空位占所有阴离子位置的比例是多少？

c) 计算为1.00cm³的上述固体中氧离子空位的数目。在这里，晶胞的体积(a³)为1.36×10⁻²² cm³。



第十五题 氧离子导体

氧离子空位分布较为密集的CaF₂型结构氧化物在加热至高温时显示氧离子导电性，这类氧化物通常称为固体电解质。两头使用多孔Pt电极的固体电解质电池可用于氧气传感器、氧气泵和燃料电池等。

在氧气泵中，通过外加电压，氧分子在阴极被还原为氧离子，氧离子移动到阳极被氧化成氧气。同时，在未短路的情况下，当两个电极的氧气分压不同时，两电极间将产生一个电动势，这种现象应用于氧气传感器。

- 写出氧气泵中阴极和阳极发生反应的方程式。
- 通以1.93A的电流使将氧离子从阴极移向阳极，500s后，计算所产生氧气的体积（mL），已知气体温度为800 °C，压强为 1.01×10^5 Pa。保留两位有效数字。
- 计算温度为800 °C，保持两极氧气分压比 $P_1/P_2=100$ 时的电动势。忽略固体电解质的电子传导。



第十六题 银的冶炼和精炼

十六至十七世纪，日本的石见银山出产了大量的银。银矿中包括天然银和辉银矿(Ag_2S)。方铅矿(PbS)用于银的冶炼，以从银矿中获取纯银。在这种方法中，银矿与方铅矿在容器中混合然后熔融。加热过程中形成的银和铅的合金，由于密度较高而聚集在容器的底部。所得合金置于一块无釉多孔陶瓷片上，在空气流中加热。合金在陶瓷片上熔化形成液滴。合金中的铅与空气发生化学反应，并从合金中分离出来。其他杂质也同时被分离，这样就可以得到金属银。

- a) 写出从方铅矿到铅的两步反应的方程式。第一步反应中方铅矿在空气流中加热，第二步反应为隔绝空气加热。试给出两条中间产物不同的可能的反应路线。
- b) 如果在硫化银存在下进行同样的步骤，则得到银和铅的合金。写出硫化银和a的中间产物反应的化学方程式。一般来说，该合金的成分是可以不断改变的，合金的化学式无法按化学计量比写出。作答时假设所得合金化学式为 AgPb_2 。
- c) 合金中的铅在空气中被加热到大约 800°C ，写出所发生反应的化学方程式。
- d) 为何问题3中铅化合物能从合金中被分离出来？选出一个最佳的解释。
- A: 铅化合物与陶瓷片发生了化学反应。
 - B: 铅化合物浸润了陶瓷片，由于毛细作用被陶瓷片吸收。
 - C: 铅化合物蒸发而从合金中分离出来。
 - D: 铅化合物由于密度小而与银分离。
 - E: 铅化合物由于密度大而与银分离。
- e) 如果银矿中含有金会发生什么？从以下选项中选出一个正确答案。
- A: 金沉淀而银被氧化。
 - B: 金沉淀在合金的底部，可以与银分离。
 - C: 金覆盖在合金表面，可以与银分离。
 - D: 金沉淀在合金的中心，可以与银分离。
 - E: 金留在金属银中形成均匀合金，无法分离。



第十七题 钴(II)的配合物

氯化钴作为硅胶的指示物有广泛应用，干燥时显示蓝色，吸水后显示红色。纯净的无水氯化钴(II)是蓝色的，其六水合物为红色。这两种化合物的水溶液均显红色。无水氯化钴的乙醇溶液显蓝色，往溶液中加入水后则变为红色。

- 写出无水氯化钴(II)在乙醇溶液中的配合物的配位数和配位结构。
- 无水氯化钴(II)的乙醇溶液在加入两倍于氯化钴的量的水后仍显蓝色。写出溶液中主要的钴配位体的化学式。
- 写出向上述溶液中加入大量水时的化学反应方程式。
- 写出氯化钴(II)在水溶液中的配位数和配位体的结构。
- 如果向上述乙醇溶液加入一定量的水，溶液变成紫色。试写出向紫色溶液中加入少量浓盐酸后的颜色变化。
- 写出当温度降低时紫色溶液的颜色变化。
- 写出六水合氯化钴(II)中钴配位体的化学式。



第十八题 氧化还原滴定

通过以下步骤进行分析一份不锈钢（Fe-Cr合金）试样的铬含量。回答问题a) - f)。这里假定铬的原子量为52.00。

- i) 将0.1000 g 不锈钢试样溶解于20 mL的热硫酸(1.8 mol L^{-1})中。
- ii) 继续滴加4 mL浓硝酸，加热10 min，在此期间溶液颜色从蓝色变为绿色。
- iii) 将10 mL 0.5% 的硝酸银溶液和6 g 过二硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 同时加入到反应物中，加热20 min 直至过二硫酸铵分解完毕，溶液颜色变成橙色。
- iv) 加入10 mL 5% NaCl溶液。
- v) 用移液管加入 20 mL $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 硫酸亚铁铵($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)。
- vi) 用 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 高锰酸钾(KMnO_4) 溶液滴定。当溶液颜色变为淡紫色时达到终点。

a) 写出步骤 ii)中的化学反应。

b) 三价铬离子存在于步骤ii)后的溶液中。铬离子在步骤iii)后会以什么形式存在？

c) 写出步骤iv)中发生的反应，并指出设计此步骤的目的。

d) 写出重金属离子在步骤v)中发生的离子反应。溶液会变成什么颜色？

e) 写出步骤vi)中发生的反应。

f) 步骤vi)中消耗高锰酸钾12.00 mL。计算此样品的铬含量。



第十九题 铁的冶炼及其晶体结构

铁一般通过用碳还原铁矿得到。其主要生产过程是通过高炉和转换器实现的。从高炉顶部加入铁矿石原料、辅料(CaO)和焦炭，并从底部鼓入热空气，以制得生铁（融化的Fe-C合金）。之后，在诸如转换器的容器中将生铁氧化，以此除去其中的碳得到钢水。回答问题a) - e)，规定生铁中碳的质量分数为4.50%，焦炭中含质量分数为90.0%的C，7%的SiO₂和3%的Al₂O₃。气体常数R的值为8.314 J K⁻¹ mol⁻¹，C, O, Ca 和 Fe的原子量分别为12.0, 16.0, 40.1 和 55.8，室温下铁的密度为7.90 g cm⁻³。

- a) 铁矿的主要成分是Fe₂O₃，它会被：(i)焦炭与热空气反应产生的CO 或者(ii) 焦炭中的碳还原为Fe和CO₂。写出各个反应方程式。
- b) 铁矿石中包含脉石（杂质），例如除了质量分数为90%的Fe₂O₃以外还会有7%SiO₂和3%Al₂O₃。这些杂质会和焦炭的脉石一起与辅料(CaO)进行造渣反应。生产1kg的生铁会产生多少千克的矿渣？假设辅料(CaO)的质量与SiO₂质量相等。
- c) 在转换器中向生铁通氧气以除去碳，当CO和CO₂的摩尔数相等时，为完全除去1.00 kg生铁中的碳需要多少体积的O₂? (温度为27° C，压强为2.026×10⁵ Pa，结果以L为单位)
- d) 当铁矿仅经由问题a)的过程(i)通过高炉和转换器生成1.00 kg铁时，计算生成了多少千克的CO₂。假设从转换器中生成的CO气体（与CO₂的摩尔数相同）被氧化，以CO₂形式排出。在计算中应包含为生产CaO 灼烧CaCO₃而产生的CO₂。
- e) 铁的晶体结构为体心立方结构 (bcc)，计算在室温下铁的原子半径。

第二十题 氧化反应的吉布斯自由能

回答下列关于氧化反应的吉布斯自由能的问题。

a) 在下列空格中填写合适的术语或化学式。

金属M被1mol氧气氧化，形成氧化物 M_mO_n (m, n 均为整数)，该反应可被表示为(i)。该反应在绝对温度 T 下的标准吉布斯自由能变， ΔG° ，可以用标准(iii)的变化 ΔH° 和标准(iv)的变化 ΔS° 表示为(ii)。另一方面，当纯金属M和纯氧化物 M_mO_n 在绝对温度 T 下处于平衡状态，氧气的分压 p_{O_2} 能够用 ΔG° 和 R 表示为(v)。表示各种氧化反应的 ΔG° 随绝对温度变化的图被称作Ellingham图(图1)。从图中可以看出，大多数反应的 ΔG° 对绝对温度呈直线关系，图中对应曲线在下面的金属与相应曲线在其上方的金属相比往往(vi) (性质) 较强。

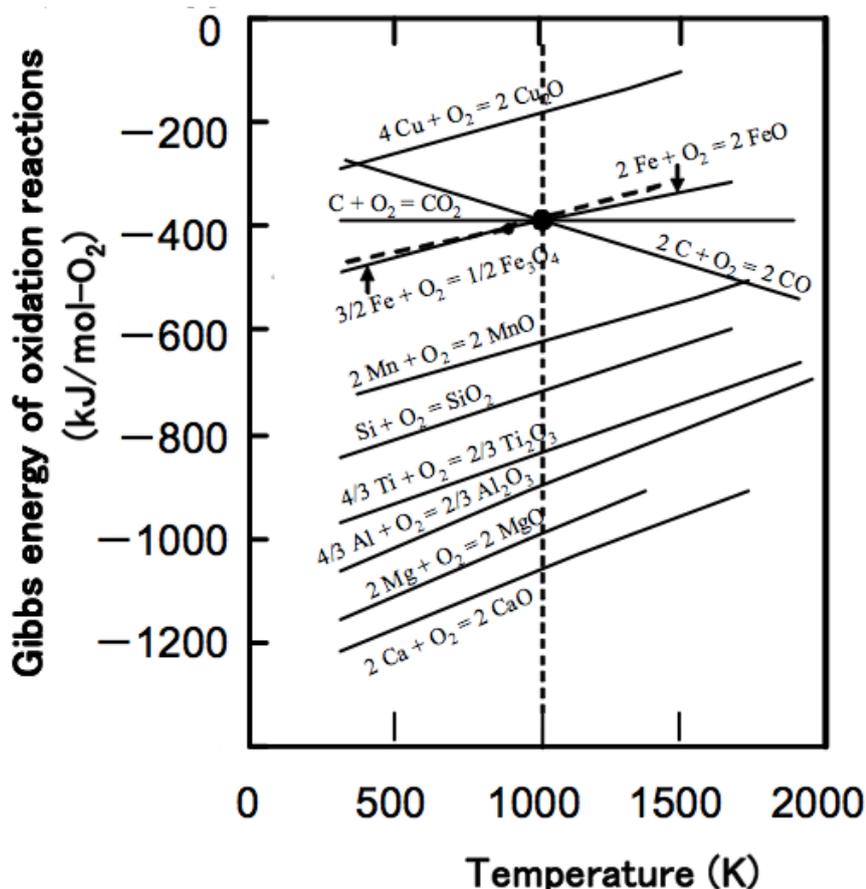


图1 Ellingham图，纵轴表示氧化反应的吉布斯自由能变化 (kJ/mol- O_2)，横轴表示温度 (K)

b) 当反应物 (金属) 与产物都处于凝聚态 (即固态或液态) 时，图1中每条直线的斜率几乎相同。

CO_2 的直线是水平的，而 CO 的直线的斜率与其他直线绝对值相近，符号相反。请解释上述现象。



- c) 写出 Cu_2O 被Al还原的化学反应方程式。
- d) 计算1mol Al参与反应c)的反应热。
- e) 图中所有具有相同的 O_2 分压(p_{O_2})的反应对应的图线交于同一点。同样地，所有具有相同的CO和 CO_2 分压之比($p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$)的反应对应的图线交于另外一点。在图1中分别指出这两点。
- f) 当固体 FeO被CO气流还原为Fe的反应在1000 K达到平衡时，反应消耗的CO所占的比例？



第二十一题 火山喷发气体组成的定量分析

采样火山喷发气体之前，在注射器中加入20mL 5mol L^{-1} NaOH溶液并除尽其中的空气。向火山的喷气孔插入一根钛管，使钛管充分受热以防止火山喷发气体在其中冷凝。用橡胶管连接钛管和注射器后，火山喷发气体逐渐被吸入注射器中。在取样时用湿毛巾冷却注射器，当气体收集完后，注射器在当时的环境条件下 (0°C , 1013hPa) 保持平衡状态，通过注射器上的刻度读出，气态和液态组分的体积分别为50.0mL和38.0mL。

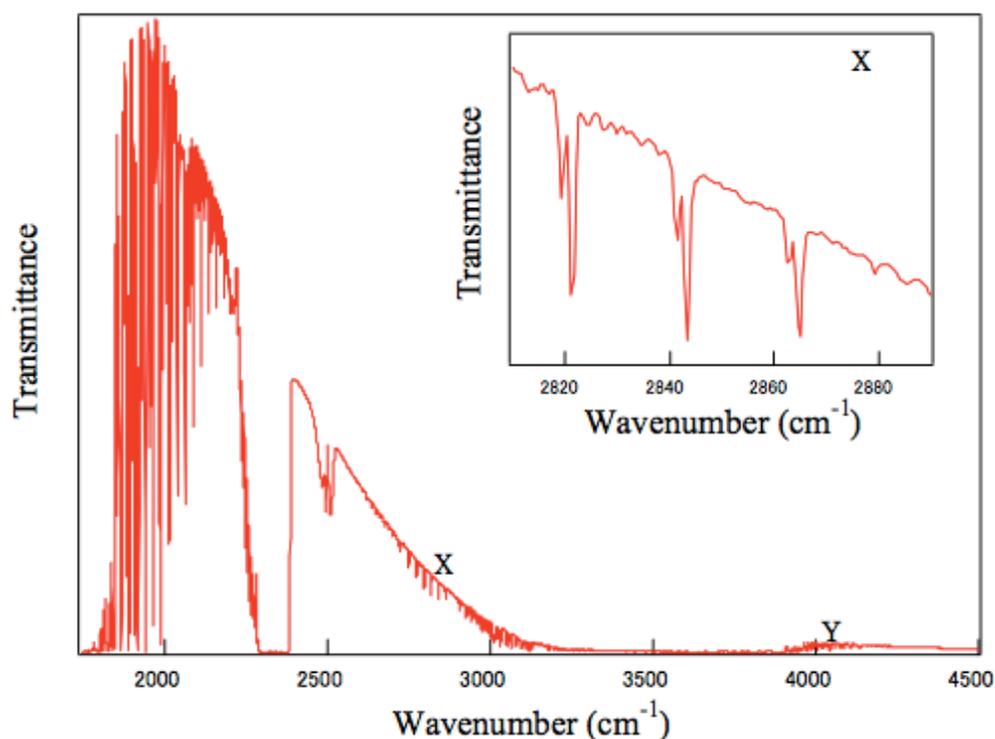
从注射器里的38.0mL溶液中取出10mL，加入氧化剂使所有含硫组分被氧化为硫酸根离子，再用稀盐酸调节溶液为弱酸性，加入20mL 10% BaCl_2 溶液，得到一种白色沉淀。沉淀干燥后重量为0.30g。

标准状况下 (0°C , 1013hPa)，1mol气体的体积为22.4L。

- 计算火山喷发气体中水蒸气的体积分数。假设实验时NaOH溶液的体积除因吸收水蒸气外不因吸收其他任何气体而改变。NaOH溶液的密度恒定为 1.0g mL^{-1} 。
- 计算注射器中收集到的火山喷发气体中硫元素的物质的量(mol)，以及 H_2S 与 SO_2 两种气体在标准状况下的总体积(mL)。答案保留两位有效数字。
- H_2S 和 SO_2 的摩尔比可以通过二者反应性的差异来计算。将火山喷发气体通入30mL 0.03mol L^{-1} KIO_3 -KI溶液和3mL 4mol L^{-1} 盐酸的混合溶液，写出 H_2S 和 SO_2 分别发生的反应的化学方程式。

第二十二题 火山喷发气体的振动与旋转光谱

最近，火山喷发气体的化学成分可以通过远红外光谱加以测定。下面给出了火山喷发气体的红外吸收光谱（振动-转动光谱）。X和Y分别代表两种不同的卤化氢气体，已知Y可以溶解硅酸盐。



图为由装有望远镜的FTIR远距离观测得到的火山喷发气体的红外吸收光谱。

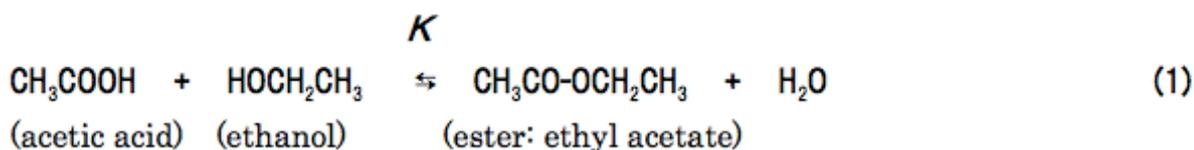
- a) 写出X和Y的化学式。
- b) 图中显示X的吸收峰发生了裂分，原因是X中的卤素具有丰度比为3：1的两种同位素。按丰度由大到小写出这两种同位素。



第二十三题 高分子化学简介

德国的诺贝尔奖获得者H. Staudinger博士在1925年首次提出了高分子的概念，开创了应用在塑料、纤维、橡胶等方面的新型有机材料的迷人的世界。高分子可粗略地分为两类，即加成聚合物和缩合聚合物。前者通常由含有乙烯基的单体在引发剂或催化剂存在下通过链式加聚反应制备，而后者利用双官能团单体的阶段式缩聚反应制备，例如 $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ （制备聚酰胺） HO-R-COOH （制备聚酯）、 $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{HOOC-R}'-\text{COOH}$ （制备聚酰胺）、 $\text{HO-R-OH} + \text{HOOC-R}'-\text{COOH}$ （制备聚酯）。通过上面最后两个缩聚反应的例子很容易理解，两种单体合适的化学计量比是得到高相对分子质量的聚合物最重要的因素之一。

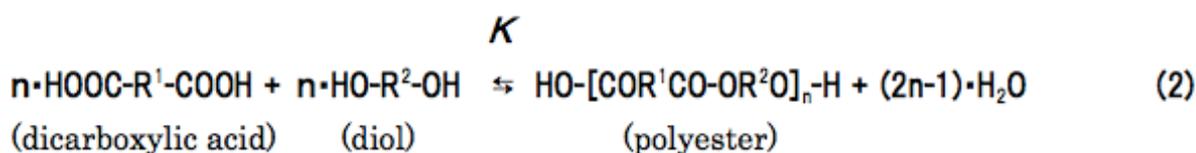
当缩聚反应的基元步骤是可逆反应时，例如酯化反应，促使平衡向右移动同样十分重要。在此处我们将讨论化学计量比的混合物所生成的聚合物的长度与化学平衡状态之间的关系。方程式(1)是一个典型的酯化反应，其平衡常数相对较小，在乙醇的沸点 78°C 下 $K=4.20$ 。



a) 当酯化反应由两种反应物各1.00mol开始进行从而达到平衡时，计算生成的乙酸乙酯的质量。

如果以一种二羧酸和一种二醇分别代替方程式(1)中的两个单官能团分子，这种缩聚反应可能产生线型聚酯。

虽然整个缩聚反应由多步平衡反应组成，但是通过假定每一步反应具有相同的平衡常数，这个反应常被简化为方程式(2)中的形式。



聚合物链的长度在材料化学具有十分重要的意义。长链聚合物具有足够的机械强度用以制造纺织品和薄胶片。相反地，较短的聚合物被用做粘合剂、薄层材料和洗涤剂等。在讨论聚合物的长度时，使用聚合度（以 X 表示）^[注1]代替相对分子质量更为简便，因为后者的计算依赖于基团 R^1 和 R^2 的结构。对于方程式(2)中的例子，二酸和二醇的聚合度为1，聚酯的则为 $2n$ （注意到中括号内的结构已经是“二聚体”）^[注2]。由于聚合物是不同长度的链的混合物， X 实际上是个平均数^[注1]。中括号外边的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{H}$ 基团称为端基， $-\text{COR}^1\text{CO-OR}^2\text{O}-$ 基团称为重复单元，并且如上所述这个重复单元是一个二元连接结构。因此在方程式(2)的情况中，单位相对分子质量 M_u 按下式定义：

$$M_u = \text{重复单元的相对分子质量} \div 2 \quad (3)$$

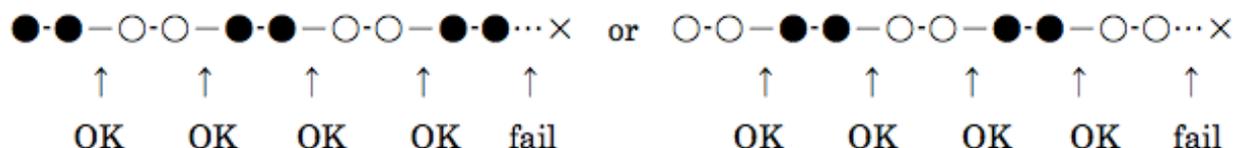
用M表示聚合物的平均相对分子质量^[注3]，则X、M、 M_u 具有如下关系：

$$X = (M - \text{端基相对分子质量}) \div M_u \quad (4)$$

通过a)中的计算可以看出，当进行反应的平衡常数较小时，大量的反应物甚至在达到平衡状态时都未发生变化。反应产物的量可以通过分析官能团发生反应的程度来计算。在讨论之前，首先定义“反应程度”(p)如下：

$$\text{反应程度 } p (\leq 1) = \text{反应的官能团数} \div \text{反应起始时的官能团数} \quad (5)$$

以方程式(1)为例，两种反应物各1.00mol开始反应，经过一段时间后 $p = 0.80$ ，即生成了0.80mol的酯。在有机合成中， $p \times 100$ 等于产率(%)，如果我们能够使p达到0.80，就属于令人满意的高产率了。但对于聚合反应， $p = 0.80$ 就不够好了。正如下面所表示的那样， $p = 0.80$ 意味着在5次聚合反应有4次成功，1次失败。（●●和○○分别代表二酸和二醇分子片段）。在这种情形下，X的值停止在5.0。



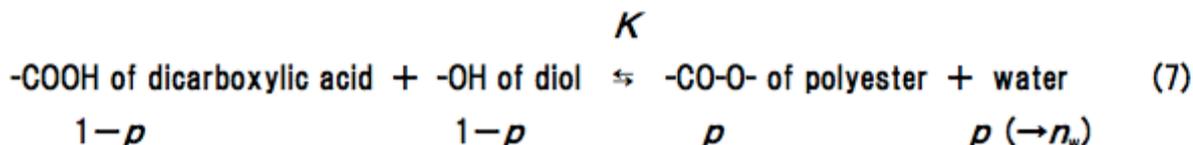
因而在制备高聚合度的聚合物时， $P \rightarrow 1$ 是必须要实现的。美国的Wallace H. Carothers博士曾研究过X和p的关系，并得出方程式(6)的结论：

$$X = 1 / (1-p) \quad [\text{Carothers方程}] \quad (6)$$

尽管非专业人士也可以很容易地制备加成聚合物，例如用 α -烯烃单体进行链式聚合制备聚苯乙烯，相对分子质量可达 10^6 以上（相当于 $X \geq 10^4$ ）；但对于精制的商品缩合聚合物，如尼龙-66和PET，却只有 $1 \sim 8 \times 10^4$ 的相对分子质量。典型的商品PET的平均相对分子质量为 4.000×10^6 ，对应的聚合度X约为416.3 ($M_u=96.09$)，为此这个由己二酸和己二胺进行的缩聚反应的p值必须超过0.9976（根据方程(6)）。可见，为了制备高相对分子质量、高聚合度的缩聚聚合物要付出很多努力。



正如a中所计算的，通过大量的工作而实现 $p \rightarrow 1$ 的反应条件是非常必要的。因为酯化缩聚反应的平衡常数相对较小，在反应过程中不断移走成的副产物是一个实现 $p \rightarrow 1$ 的办法。为了简单考虑，我们简化方程(2)为方程(7)，并使反应起始时各有1mol的-COOH和-OH官能团，假设生成 p mol酯键，则各有 $(1-p)$ mol的-COOH和-OH官能团未反应。为使平衡右移，可以使水的量从 p mol变为一个可以忽略不计的小量 n_w mol。



b) 用 p 和 n_w 表示出 K 。

c) 利用b)中导出的方程和Carothers方程，把 X 表示成 β 的函数 ($\beta = K / n_w$)。在逻辑允许的情况下，通过考虑 $p \leq 1$ 和 $\beta \gg 1$ 将函数方程尽量简化。

d) 假设 $[-\text{COOH}] = [-\text{OH}] = 1.00$ mol, $K = 4.00$ 。计算 n_w 的上限为多少时可以使 $X \geq 100$ 。答案保留三位有效数字。

注解：

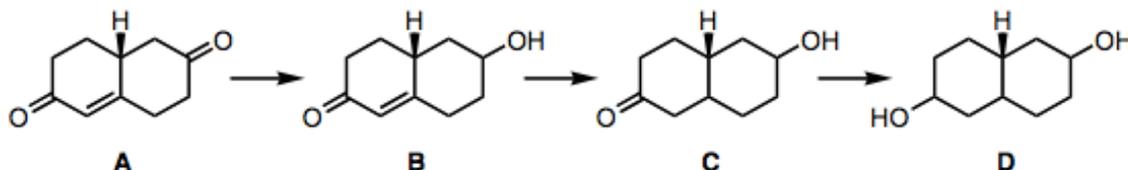
[1]经常被表示为“数均聚合度” (X_n)。

[2]当聚合物由一种含有不同官能团的双官能团化合物生成时，例如 $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ 或 HO-R-COOH ，因为在这种化合物中的重复单元， $\text{H-[HN-R-CO]}_n\text{-OH}$ 或 $\text{H-[O-R-CO]}_n\text{-OH}$ ，是一个单体结构，所以这里的 n 直接对应聚合度 X 。

[3]常被表示为“数均相对分子质量” (M_n)。定义： $M_n = (\sum M_i N_i / \sum N_i)$ ，其中 M_i 和 N_i 分别代表第 i 个高分子链的相对分子质量和链的数量。

第二十四题 羰基化合物的还原

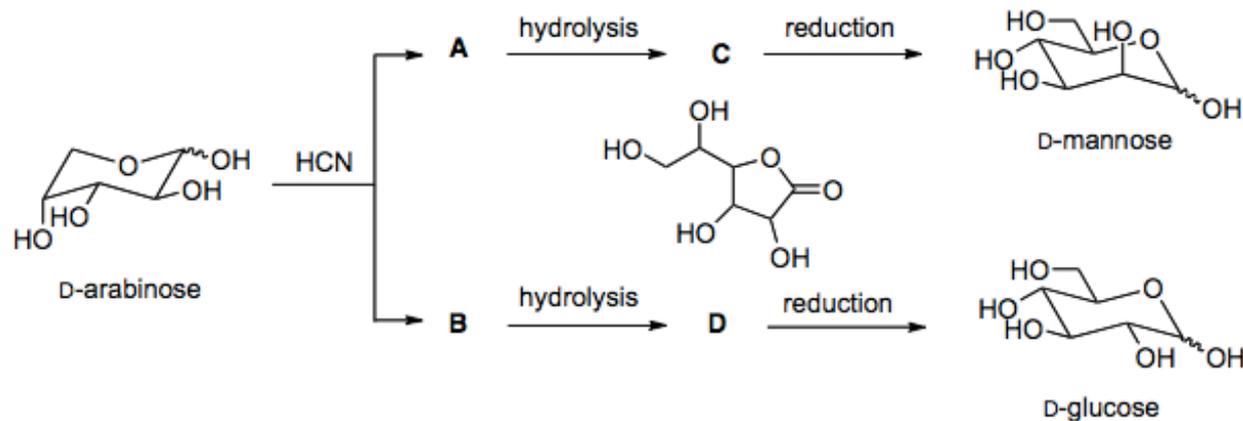
还原A的一个羰基可得到化合物B，产物含两种立体异构体 B_1 和 B_2 。将二者分离后，分别进行C=C双键的还原得到化合物C，C也是两种立体异构体的混合物。通过分离异构体，一共得到四种产物 C_{ij} ($i, j = 1, 2$)。接下来这四种异构体的另一个羰基又分别被还原，得到化合物D。在每个反应中D仍然是两种立体异构体的混合物。在分离每步反应产生的立体异构体后，共得到8种产物 D_{ijk} ($i, j, k = 1, 2$)。



- 八种产物 D_{ijk} ($i, j, k = 1, 2$)中有没有相同的化合物？若有，画出所有符合要求的化合物的结构。
- 八种产物 D_{ijk} ($i, j, k = 1, 2$)中有没有旋光度为0的化合物？若有，画出所有符合要求的化合物的结构。
- 八种产物 D_{ijk} ($i, j, k = 1, 2$)中有没有互为旋光异构体的化合物？若有，画出所有符合要求的化合物的结构。

第二十五题 Kiliani-Fischer 合成法

D-阿拉伯糖主要以环状结构存在，这种环状结构与微量的开链结构处于平衡中。用HCN处理D-阿拉伯糖得到一对非对映异构体混合物氰醇A和B，将它们水解以得到相应的羧酸，羧酸在加热时发生内酯化反应而生成五元环内酯C和D（下边给出了它的平面结构式）。两种内酯被钠汞齐或NaBH₄还原，分别得到D-甘露糖和D-葡萄糖。这种增长碳链的方法称为Kiliani-Fischer合成法。



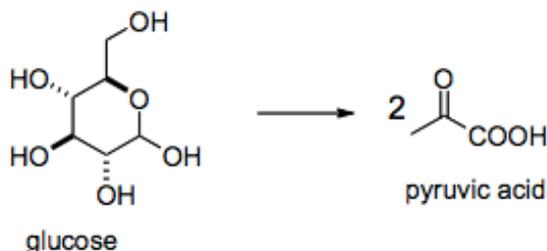
a) 画出D-阿拉伯糖开链结构的Fischer投影式。

b) 画出氰醇A和B的Fischer投影式。

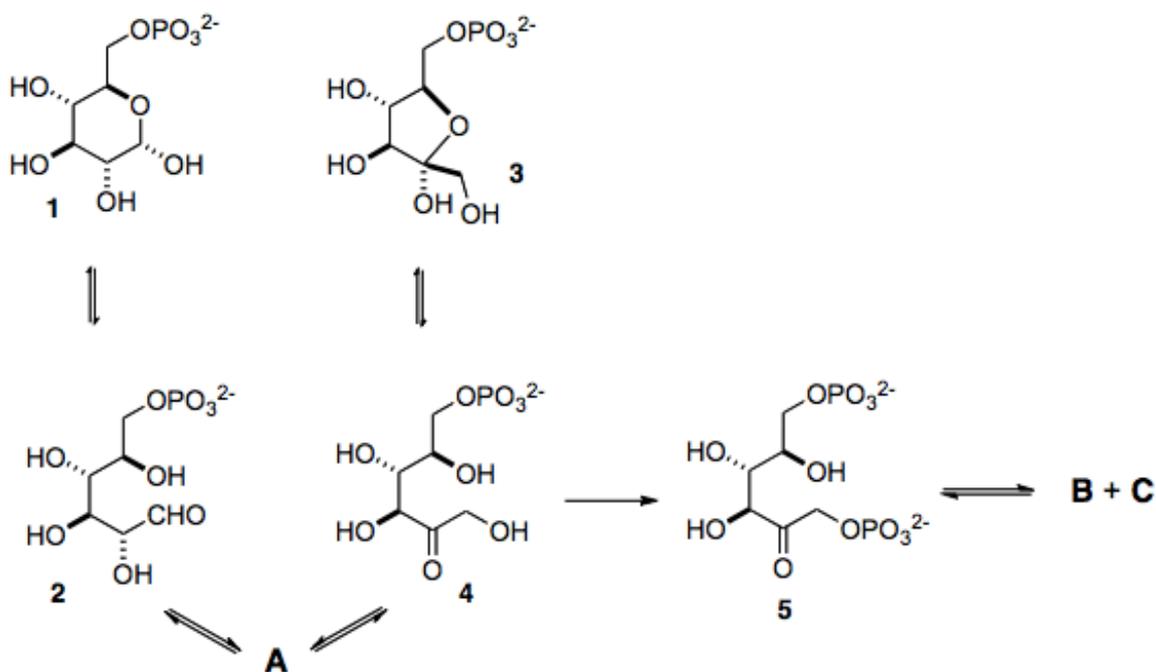
c) 画出内酯C和D的立体结构。

第二十六题 糖酵解

多数生命体使用葡萄糖作为短期生命活动的能源。葡萄糖可以通过一系列酶促反应代谢为丙酮酸。



这个代谢过程的前半部分如下。首先 α -葡萄糖发生磷酸反应，生成 α -葡萄糖-6-磷酸(1)。接着，(1) 转化为开链形式的葡萄糖-6-磷酸(2)，后者异构化生成果糖-6-磷酸(4)。这个异构化反应通过(2)和(4)的一种互变异构体A发生。(4)发生磷酸化反应生成果糖-1,6-二磷酸(5)，后者发生逆羟醛缩合反应断裂成两种羰基化合物B和C。化合物B和C也可以通过类似于(2)和(4)的互变异构过程互相转化，二者在后面的过程中都被转化为丙酮酸。



a) 葡萄糖的乙酸溶液经等摩尔苯肼处理，画出主要产物的结构式。

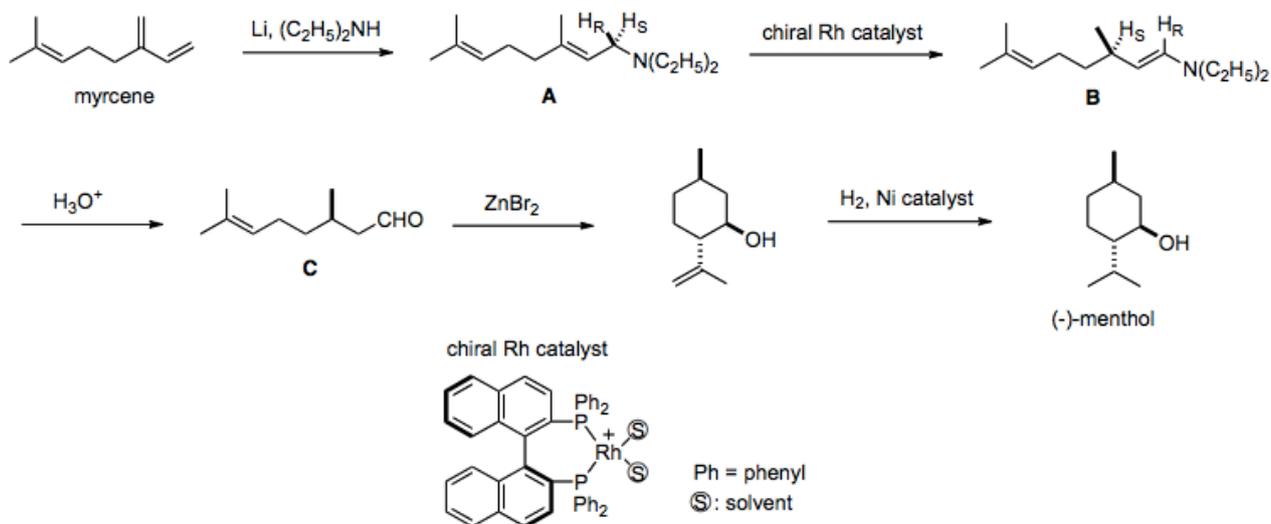
b) 分别画出葡萄糖-6-磷酸(2)和果糖-6-磷酸(4)的结构式。

c) 画出互变异构体A的结构式。

d) 画出羰基化合物B和C的结构式。

第二十七题 薄荷醇的合成

(-)-薄荷醇是薄荷味道和香气的主要来源，被广泛用于糕点、化妆品和牙粉等产品当中，同时它还具有镇痛功效并被用作药品。(-)-薄荷醇可以从天然资源，如薄荷油中提取，但现在常用下列方法进行工业合成，满足了全世界(-)-薄荷醇需求的三分之一。从胺A生成烯胺B的不对称1,3-氢迁移反应是这个合成的关键步骤。由2001年诺贝尔化学奖获得者 Ryoji Noyori发明的带有手性双膦配体的铑催化剂可以准确地从对映质子 H_R 和 H_S 中区分出 H_S ，并诱导其发生迁移得到光学纯的烯胺B。

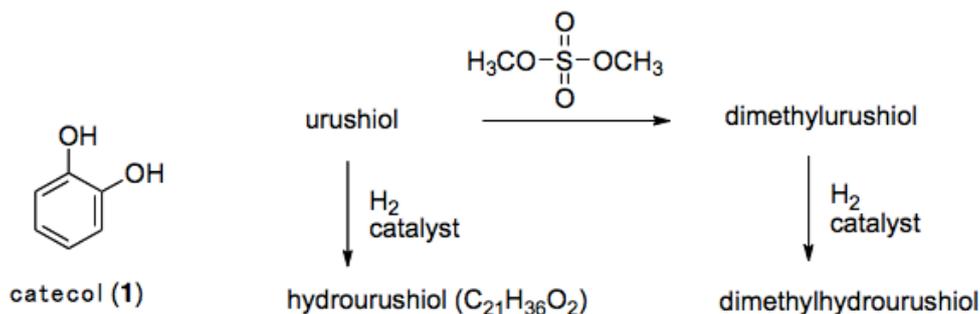


- 下面哪些分子具有与胺A中的 H_R 和 H_S 的立体化学关系类似的对映质子？从D-I中选择一个或多个答案。
- 为烯胺B到醛C的转化提出一个合理的机理。
- 画出(-)-薄荷醇的最稳定构象。
- 用稀硫酸处理(-)-薄荷醇使之发生脱水反应，预计反应的主要产物。
- (-)-薄荷醇是由两个异戊二烯单元组成的单萜，圈出其中的异戊二烯单元。

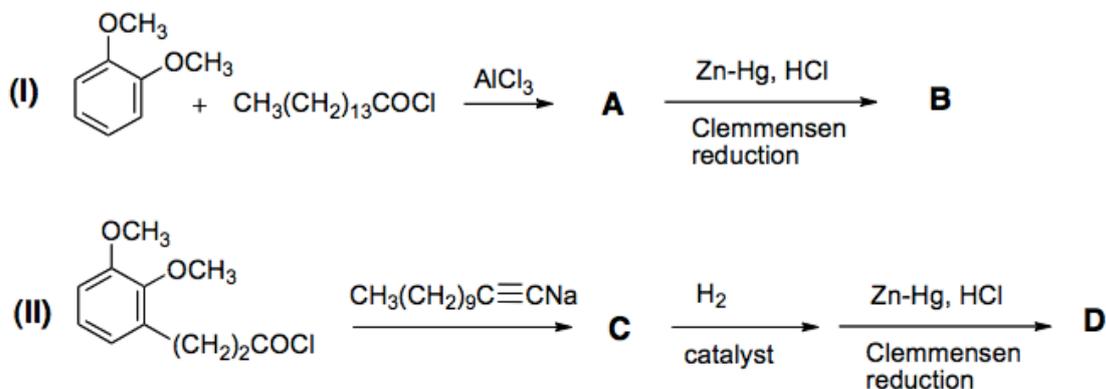
第二十八题 漆酚的结构研究

日本真漆提取自漆树的汁液，是一种从古代沿用至今的天然染料。日本真漆是一种有光泽而且美观的油漆，应用于漆器和传统手工艺品。漆树的汁液的主要成分是漆酚。在漆树内漆酚发生酶促氧化和聚合反应，使汁液固化。

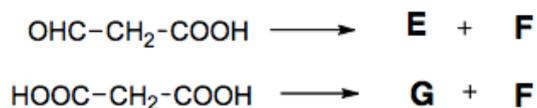
对漆酚的化学结构的研究自20世纪初开始，由Rikou Majima教授在1918年最终确定。漆酚是由几种具有相似结构的化合物组成的混合物，是一种非常不稳定的物质，极易聚合，因而连分子式都很难测定。通过蒸馏破坏漆酚的结构可以得到邻苯二酚(1)和不饱和烃的混合物，因此漆酚似乎是一种含有不饱和烃基的邻苯二酚衍生物。用硫酸二甲酯处理漆酚生成二甲基漆酚。另外，利用Willstatter发明的方法对漆酚进行常压催化氢化可以制得纯净的氢化漆酚晶体，并测得氢化漆酚的化学式为 $C_{21}H_{36}O_2$ 。这无疑是对漆酚结构的研究的一项重要进展。



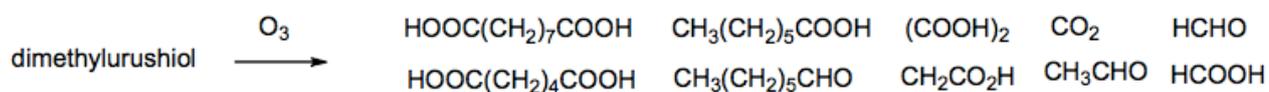
- a) 如果漆酚的烃基侧链氢化只有一种可能，并且没有支链，那么就存在两种可能的氢化漆酚结构。画出这两种结构。用 $(CH_2)_nCH_3$ 表示烃基。
- b) 为了确定氢化漆酚的结构，进行了下面两个合成实验。在产物B和D中，D与天然漆酚的衍生物二甲基漆酚相同，因而可以确定不饱和烃基侧链的位置。画出中间体A和C的结构。



- c) 为了确定漆酚的不饱和烃基上双键的数量和位置，对二甲基漆酚进行臭氧化反应。由于漆酚是混合物，实验得到了多种羰基化合物（见问题d）。然而，并未检出含有3个碳原子的羰基化合物（ $\text{OHC-CH}_2\text{-COOH}$ 和 $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ ）。这是因为这两种羰基化合物按下式发生了分解。写出E, F和G的化学式。



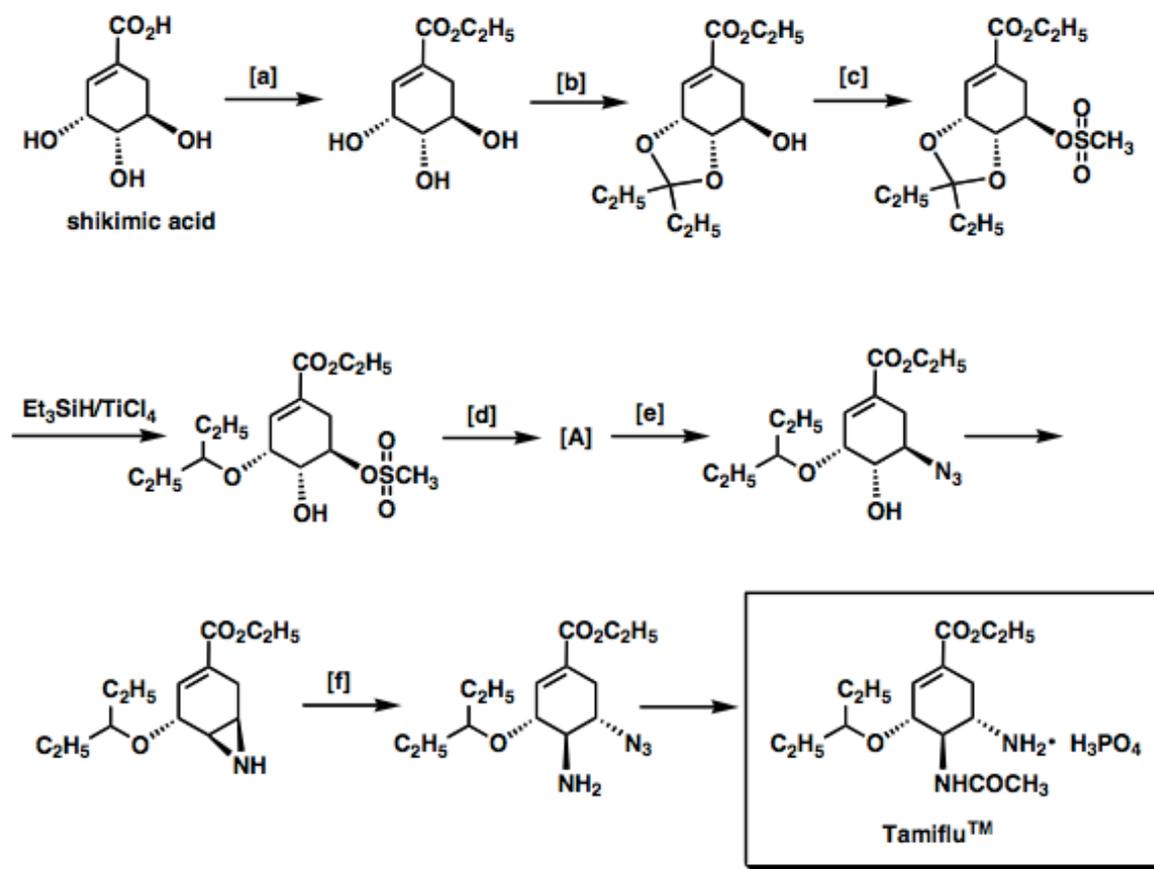
- d) 二甲基漆酚臭氧化后得到的羰基化合物在下面给出。假定所有的双键和苯环都发生了裂解。根据实验结果，画出漆酚可能的结构中的三种。你需要画出不饱和烃基的结构以表示双键的位置，就像在 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 中所表示的那样，不用考虑双键的几何构型（顺式或反式）。



第二十九题 达菲的合成

莽草酸不仅是生物合成的重要中间体，同时也是一种常用的手性试剂，由于其结构中的多个手性中心，可以作为合成多种重要药品的前体。

达菲是抑制流感病毒繁殖的特效药物，它可以由从天然的八角茴香中提取的莽草酸为起始物来合成。下面给出了部分合成路线。



a) 写出上述合成路线中，完成a,b,c,d,e,f各步转化所需的化学试剂。

b) 写出反应b的机理。

c) 画出中间体A的分子结构。

d) 达菲有多少种立体异构体？



第三十题 C₄H₈的异构体的核磁共振谱(NMR)

C₄H₈有6种同分异构体。

- 画出所有同分异构体的结构式。
- 有一种同分异构体在质子核磁共振谱中只有一个单峰，写出这种同分异构体的命名。
- 有一种同分异构体在质子核磁共振谱中有两个单峰，写出这种同分异构体的命名，并估计两个峰的面积比。

第三十一题 [18] - 轮烯的核磁共振谱(NMR)

[18] - 轮烯是一种有18个碳原子的芳香族化合物，拥有近似平面的分子结构，有6个环内氢原子(H_{in})和12个环外氢原子(H_{out})。图1中分别给出了[18] - 轮烯在213K和383K的质子核磁共振谱图。

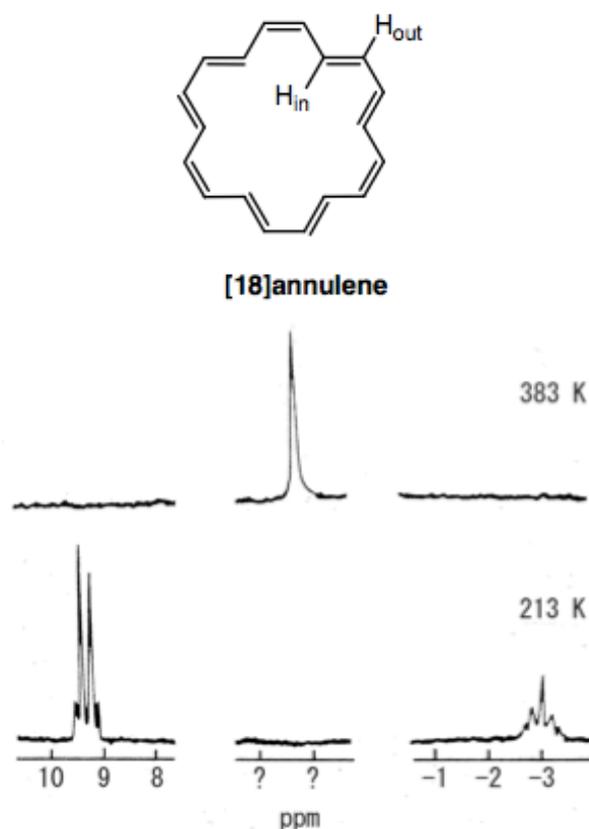


图1

- 估计在213K的谱图中化学位移分别为9.3ppm和 -3.0ppm的两个峰的面积比。
- 解释为什么383K的谱图中只有一个单峰而在213K的谱图中有两个多重峰。
- 估计383K的谱图中单峰的化学位移。



实验试题



涉及到的大纲三级知识内容范围

实验部分

- 1.合成技术：过滤，沉淀的干燥，薄层色谱
- 2.萃取的原理和实际操作

实验室安全

- 所有实验试剂的安全（S）和危险（R）标识都附在每题之后。它们的具体含义请参见IChO条例附录B。
- 所有实验必须在设施完备的实验室内进行，并且要求有辅导员监督。
- 实验辅导员要告知选手安全事宜，尤其是以下事项：
 - √注意保护眼睛和身体其他部分；
 - √绝不允许吸食溶液；
 - √如果题目有要求，应开启通风橱。
- 鉴于各个国家地区有不同的规章制度，所以本套试题中不含废物处理方法。



第三十二题 胶体滴定法：利用多聚阴离子滴定阳离子型表面活性剂

胶体滴定法最初由Hiroshi Terayama于1948年提出，并首先在日本得到发展。它的理论依据是带电胶体（包括带电荷的聚合物、多聚阳离子和多聚阴离子）与带相反电荷的胶体之间的反应。胶体滴定反应能迅速引发聚沉，从而形成悬浊液。当滴定至正负电荷数相等时，沉淀即完全。为了确定胶体滴定的终点，我们可以事先加入一种染料，使之被胶体吸附，然后染料和胶体之间的相互作用会引起体系颜色的变化——这种相互作用包括：吸附、解吸以及两者间的复合。胶体滴定法适用于多种胶体的定量分析，例如表面活性剂；还可以用于测定天然胶体的电荷量，如黏土微粒和腐殖酸。在本实验中，你将会使用聚乙烯硫酸钾盐（PVSK）的标准溶液，以溴氯酚蓝（BCPB）为指示剂，测定阳离子型表面活性剂——苄基二甲基十四烷基氯化铵的含量。BCPB最初与表面活性剂结合，但随着阳离子型表面活性剂和滴定剂PVSK反应，指示剂会发生脱离，进而导致颜色变化。

所需试剂

- 0.25 mol L⁻¹乙酸
- 苄基二甲基十四烷基氯化铵（适宜浓度为 $5 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹）
- 溴氯酚蓝（BCPB，指示剂）*
- 0.0025 mol L⁻¹聚乙烯硫酸钾盐（PVSK，滴定剂）**
- 0.01 mol L⁻¹氢氧化钠溶液（NaOH）

* 配制方法：将理论用量的BCPB溶于5 mL 0.01 mol L⁻¹的NaOH溶液中，再用200 mL水稀释。

** PVSK的浓度按照其单体——C₂H₃SO₄K来定义，它的相对分子质量是162.2（假设PVSK纯度（酯化反应程度）为100%）。

所需仪器

- 烧杯（300 mL）
- 滴定管（25 mL）
- 锥形瓶（200 mL）
- 移液管（10 mL）



实验步骤

- (1) 向300 mL烧杯（内有5 mL 0.01 mol L⁻¹的氢氧化钠溶液）中加入0.048 g的BCPB，再用200 mL水稀释之。BCPB的最终浓度应在4×10⁻⁴ mol L⁻¹左右。
- (2) 用移液管准确移取10 mL苄基二甲基十四烷基氯化铵样品（浓度约为1.0×10⁻⁴ mol L⁻¹）于200 mL锥形瓶中；再加入1 mL 0.25 mol L⁻¹的乙酸和1 mL的BCPB。用pH试纸测量溶液的pH，如果pH不在3.3左右，则加入乙酸或氢氧化钠将溶液pH调至3.3。
- (3) 起初溶液显蓝色。在不断搅拌下，小心地用PVSK标准溶液进行滴定。在到达终点之前，溶液可能略显浑浊。一旦溶液变浑浊，放慢滴加速度。当到达终点时，溶液将突变为黄色。
- (4) 读出滴定剂PVSK的体积。

思考题

1. 计算苄基二甲基十四烷基氯化铵的浓度，以mg L⁻¹表示。已知滴定剂和被滴定物之间的反应计量比为1:1。
2. 为什么在接近终点时溶液会变浑浊？为什么达到终点时溶液又变回澄清？

物质名称		危险标识	安全标识
乙酸	0.25 mol L ⁻¹	10-35	23-26-45
苄基二甲基十四烷基氯化铵	约5~8×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ 的水溶液	21/22-34-50	36/37/39-45-61
溴氯酚蓝	固体	未列出	未列出
聚乙烯硫酸钾盐	0.0025 mol L ⁻¹ 的水溶液	36/37/38	26-36
氢氧化钠	0.01 mol L ⁻¹ 的水溶液	35	26-37/39-45



第三十三题 EDTA法分析锌铝合金

锌铝合金在日本的工业发展中得到了广泛的利用。最著名的例子——“Duralumin 7075”是航空制造业内的强度最高的铝合金。近日，一种具有奇特机械性质的新型锌铝合金问世。这种合金在室温时呈固态，但在一定的机械压力下，它可以像糊状淀粉一样分散开来。这种性质被称做“超级可塑性”，它使得该合金具备很高的工业价值，如制造高性能、半永久性减震装置以在地震中保护建筑物。这种铝元素质量分数为7%~50%的合金的独特性能来源于其细密纹理的微观结构。

在高等合金的研发过程中，组成是必须参考的一项基本属性。本实验中你的任务是对这种合金的组成进行分析。现有一份将模拟合金溶解后的50 mL试液：其中含有30~35 mg锌与10~15 mg铝，并已用盐酸酸化至pH=1。你将用到掩蔽法和返滴定法，以EDTA为滴定剂来滴定 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的浓度。

所需试剂

- 合金试液（按上述方法制备）
- 0.1 mol L^{-1} 乙酸溶液
- 氟化铵
- 0.01 mol L^{-1} 二水合乙二胺四乙酸二钠盐（ $EDTA_2Na \cdot 2H_2O$ ）的标准溶液
- 质量体积比为10%的六次甲基四胺（乌洛托品）溶液
- 0.1%甲基橙（MO）溶液
- 0.1%二甲酚橙（XO）的乙醇-水（1:4）溶液
- $0.01 \text{ mol L}^{-1} Zn^{2+}$ 标准溶液（由 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 准确配制）

所需仪器

- 滴定管（25 mL，1个滴定台）
- 锥形瓶（200 mL，5个）
- 电炉
- 电磁搅拌器
- 吸管



- 移液管（10 mL的2个，30mL的1个）
- 洗耳球
- 磁力搅拌籽（覆盖有特氟隆）4颗

实验步骤

(1-1) 移取10 mL试液于200 mL锥形瓶中，并向瓶中加入一粒磁力搅拌籽。开动电磁搅拌器，并加入数滴甲基橙指示剂，随后加入30 mL的EDTA标准溶液。为调节溶液pH达到约3.5，逐滴加入10%六次甲基四胺溶液至甲基橙指示剂稍稍变色（由红色变为橙色）。然后将锥形瓶放到电炉上加热煮沸几分钟，再将锥形瓶放入冰浴中冷却。冷却之后，把锥形瓶置于电磁搅拌器上，再向溶液中加入几滴二甲酚橙指示剂。

(1-2) 按如下方法调节pH至为5.5：轻微搅拌溶液，向锥形瓶中逐滴加入10%六次甲基四胺溶液直至XO指示剂由黄色变为淡紫色，再滴加0.1 mol L⁻¹的乙酸溶液至溶液重新变成明显的黄色。下一步，用0.01 mol L⁻¹的Zn²⁺标准溶液滴定到溶液又变为紫色，在此步骤中消耗滴定剂的体积记为A毫升。（注意：保留滴定后的溶液以供步骤（2-1）中使用。）

提示：

终点的确定比较困难，因为颜色是随着终点的临近，由黄色逐渐变为浅紫色的。因此，当颜色接近紫色时，读下滴定管示数，并再加入一滴滴定剂；如果有较明显的颜色变化，则再次读数并再加入一滴滴定剂。重复这个过程直至溶液的颜色不再产生任何变化，则上一次记录的滴定管读数就是最终读数。如果EDTA过量，黄色会重新出现；此时应该补加滴定剂使紫色可以持续至少1分钟不褪。

(2-1) 向步骤1-2中滴定后的溶液里加入约1.0克NH₄F固体，在电炉上加热至沸，注意加热会使溶液重新变成黄色。将锥形瓶移入冰浴冷却，再把锥形瓶置于电磁搅拌器上，如果不能看到明显的黄色，则加入0.1 mol L⁻¹的乙酸溶液直到黄色重新出现。然后，再次用0.01 mol L⁻¹的Zn²⁺标准溶液滴定。在此步骤中消耗滴定剂的体积记为B毫升。

思考题

1. 在步骤1-1和1-2中，为何要逐步调整pH为3.5和5.5？（考虑金属-EDTA络合物和金属-羟基络合物的稳定性差异）。
2. 在步骤2-1中，氟化铵起什么作用？
3. 基于两次滴定结果（A和B），写出计算试液中 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 浓度的公式。
4. 计算试液中 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的浓度。
5. 假设合金中只有Al和Zn，计算合金的质量分数组成。

物质		危险标识	安全标识
乙酸	0.1 mol L ⁻¹ 的水溶液	10-35	23-26-45
氟化铵		23/24/25	26-45
乙二胺四乙酸二钠盐 二水合物	0.01 mol L ⁻¹ 的水溶液	未列出	未列出
六次甲基四胺	10%的水溶液	11-42/43	16-22-24-37
甲基橙	0.1%的水溶液	25	45
乙醇	液体	11	7-16
二甲酚橙	0.1%的乙醇-水 (1:4) 溶液	未列出	未列出
七水合硫酸锌	0.01 mol L ⁻¹ 水溶液	22-41-50/53	22-26-39-46-60-61



第三十四题 过氧化脲的合成

在工业尤其是化学工业上，过氧化氢有着广泛的用途，因为它可以在温和条件下，氧化多种无机和有机化合物。而且水是过氧化氢的唯一还原产物，所以它是一种绿色氧化剂。过氧化氢和尿素通过氢键形成的加合物是过氧化氢的一种固态保存形式（过氧化脲，UHP）。UHP是一种廉价且安全的氧化剂，和过氧化氢水溶液有类似的功效。因为UHP是稳定的固体，所以它比过氧化氢溶液使用起来更加方便。

在本实验中，你将通过混合尿素和过氧化氢溶液的方法制备过氧化脲。经缓慢蒸发溶剂，可以得到白色针状晶体UHP。其中的过氧化氢含量可由高锰酸钾滴定法测定。

所需试剂

- 30%过氧化氢
- 二氧化锰
- 0.02 mol L⁻¹高锰酸钾溶液（已标定）
- 尿素

所需仪器

- 烧杯（100 mL）
- 滴定管（25 mL）
- 锥形瓶（300 mL）
- 锥形瓶（10 mL）
- 滤纸
- 吸量管
- 试管
- 容量瓶（100 mL）
- 移液管（10 mL）
- 水浴锅（配电炉）

- 表面皿（最好选择直径20厘米的）

实验步骤

- (1) 用吸量管吸取约3.4 mL 30%过氧化氢加入10毫升锥形瓶中，并加入1.2 g尿素（过氧化氢与尿素的摩尔比为3:2），在60°C水浴中加热数分钟（注意水浴温度，防止尿素水解），得到无色澄清溶液。将溶液转移到一块表面皿上，以缓慢蒸发溶剂。
- (2) 随着溶剂的挥发，溶液中逐渐析出针状晶体。结晶完成后，将针状晶体用滤纸压干，称重。
- (3) 称取约0.1 g晶体放入试管并加入水。向试管中加入微量二氧化锰，以证明氧气的生成。
- (4) 准确称量约0.62克晶体并将其转移到100毫升烧杯中，加入约50 mL水溶解晶体。将溶液转移至100 mL容量瓶中，并用蒸馏水稀释定容。移取10 mL溶液，转移至300 mL锥形瓶中，加入200 mL水和20 mL 10%的稀硫酸。
- (5) 用0.02 mol L⁻¹高锰酸钾标准溶液进行滴定，当溶液出现浅粉色，且保持15 s不褪色时即为终点。注意：滴加高锰酸钾的速度一定要慢，以防止二氧化锰生成。另外，还要进行一组同样的滴定（但不移取样品溶液）作为空白对照。

思考题

1. 计算晶体中过氧化氢的质量分数。
2. 写出配平的化学反应方程式。
3. 计算过氧化脲的理论产量。
4. 计算过氧化脲的百分产率。

物质		危险标识	安全标识
过氧化氢	30%的水溶液	22-41	26-39
二氧化锰	固体	20/22	25
高锰酸钾	0.02 mol L ⁻¹ 的水溶液	51/53	61
尿素	固体	未列出	未列出

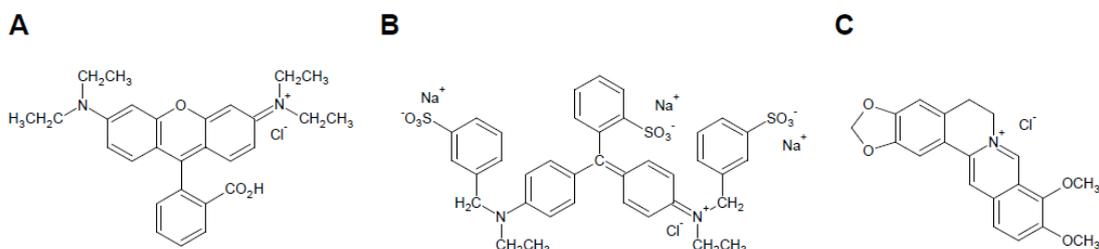
第三十五题 使用薄层色谱法分离染料混合物

在古代，有机染料就用来染衣服和皮革。很多植物和动物都是天然染料的来源。染料的提取、纯化和染色本身就是很复杂的化学过程。最早的人造（合成）有机染料——木槿紫是19世纪时发现的。但从那时开始，成千上万的合成染料拥有了着色之外的扩展用途——比如说某些染料在CD和DVD等记录图片的数字媒体有着上不可或缺的作用。染料溶液的颜色来自于染料分子对于可见光的选择性吸收。在白色背景的映衬下，染料溶液的颜色就是染料分子吸收光的补色。

本实验中，你将学习分离染料混合物和鉴定组成的若干基本原理和步骤。

所需试剂

- 有机染料（名称已被隐去）



- 甲醇
- 展开剂（甲醇和水（体积比9:1）的混合物）

所需仪器

- 玻璃毛细管
- TLC板

编号	固定相
P-1	由ODS配体硅改性体
P-2	改性硅阴离子交换体
P-3	改性硅阳离子离子交换体

- 带盖广口瓶3个（用作展开室）
- 注意：如果实验室里没有P-2和P-3板，你可以用改性硅胶和硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ；粘合剂）（你也可以使用硫酸钙硅胶代替纯硫酸钙）制备。通常情况下，把改性硅胶和硫酸钙混于甲醇-水（1:9）混合溶剂中，用电搅拌机搅匀成浆，再把浆铺在玻璃板上。在 110°C 到 130°C 的温度下进行干燥和活化。

实验步骤

用铅笔在硅胶板的短边约10 mm上方画一条起点线。

- (1) 在色谱起点线上以十字标记多个出发点。
- (2) 用毛细管吸取一些样品溶液，点样于一个出发点上（如有必要，可用进行干燥）重复此操作多次，最终使样品集中于一个直径小于2mm的点。
- (3) 在广口瓶中分别倒入约5mm高的展开剂。
- (4) 盖上盖子，等几分钟至广口瓶中充满饱和的溶剂蒸气。
- (5) 打开一个广口瓶的盖子，用镊子钳住TLC板的上边缘。把TLC板放在瓶中，使TLC板底部浸于试剂中，TLC板顶部靠在瓶子的侧壁上。展开剂应竖直上升。
- (6) 当展开剂到达离板上沿10 mm处时停止展开。
- (7) 取出TLC板，立即用铅笔标记展开剂到达的前沿。
- (8) 记下印迹的形状和颜色。
- (9) 对于其他的TLC板用相同的方法进行展开。

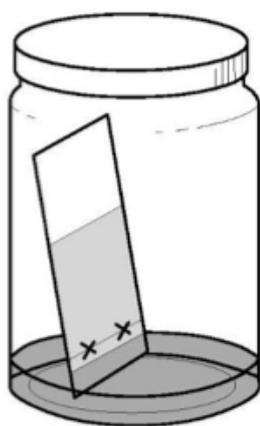


图35.1 带盖广口瓶中的TLC板

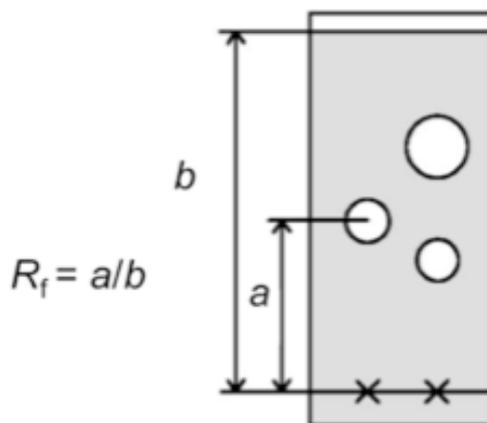


图35.2 TLC板上的展开印迹

思考题

一.TLC的结果

1. 根据TLC上记录的印迹，计算每一个板上染料的 R_f 值。

已知：

$$R_f = a/b$$

其中a是从起始点到样品印迹中心的距离；b是从起始点到展开剂前沿的距离；

2. 根据薄层板表面的性质及染料分子的性质（酸性或碱性、亲水性或疏水性）和预期染料的结构式，确定染料A、B、C的颜色。

3. 简要地说明你得出结论的过程。

二.吸收光谱

染料溶液的颜色来自于染料分子对可见光的吸收。从染料的吸收光谱中，我们可以对它们更为深入的进行了解。下图显示的是A、B、C三种染料之中某一者的吸收光谱（溶液浓度为 $3.30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ；比色皿光程为10 mm）。在545 nm处观察到最大吸收峰（0.380），这个波长对应的是黄绿光。

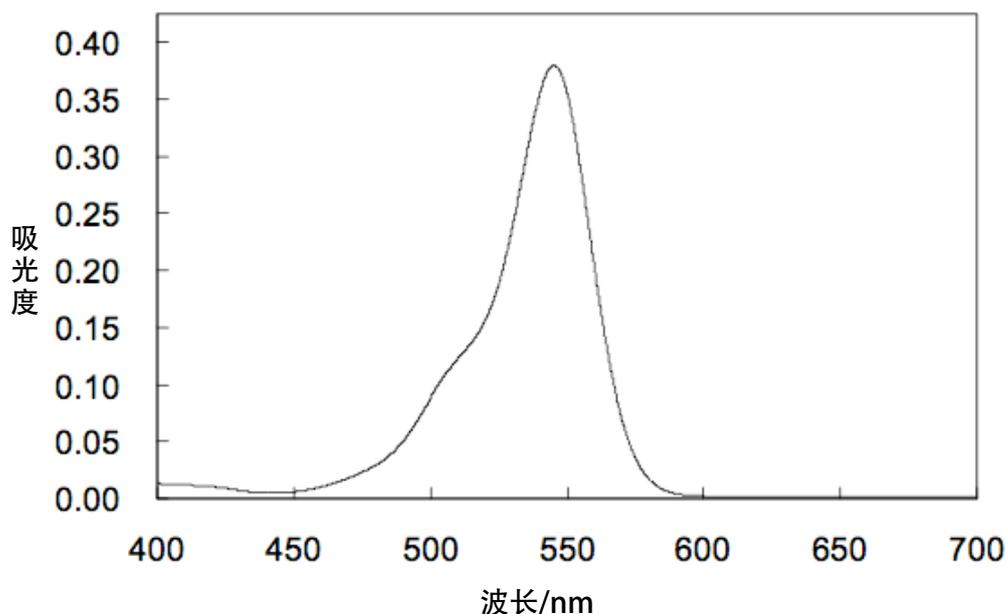


图35.3 某染料的吸收光谱



下列问题涉及到上面的吸光现象和Beer-Lambert定律。

- 1、计算染料在545 nm处的摩尔吸光系数。
- 2、计算在545 nm和503 nm处该染料溶液的透光百分率（吸光度在503 nm为0.100）。当染料溶液以50%稀释时，计算在545 nm和503 nm处该染料溶液透光百分率。比较这些结果，估计当染料溶液浓度变化时，哪个波长会导致更显著的透光率变化。
- 3、计算当比色皿的光程变成30 mm时，原溶液在545 nm处的吸光度和透光百分比。

物质		危险标识	安全标识
甲醇	液体	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
二氧化硅	固体	未列出	未列出
由ODS配体硅改性体	固体	未列出	22-24/25
改性硅阳离子离子交换体	固体	36/37/38	26
改性硅阴离子交换体	固体	34	26-36/37/39-45
染料A	固体	22-41	26-39
染料B	固体	68	36/37
染料C	固体	未列出	未列出



第三十六题 固体酸催化下的乙酸乙酯水解

为实现高效率的化学反应，催化剂是非常关键的一个部分。如今，大约90%的化学转换都使用到了催化剂。而诸如原油精炼和石油化工的相关过程，也是依赖于大规模催化反应的。在石油工业中，可溶性液体酸，如硫酸，常常被用作均相体系中的催化剂。但由于液体酸难以重复利用，所以不溶性的固体酸在环境友好型的化学工业中很受推崇。

多种固体材料都可以在液态体系中释放 H^+ ，它们就可被用作固体酸催化剂。 H^+ 型阳离子交换树脂是固体酸中一个典型代表。本实验中，你会研究 H^+ 型阳离子交换树脂对于乙酸乙酯水解的催化作用。

所需试剂

- 干燥的Amberlyst®-15型树脂（ H^+ 型）
- 乙酸乙酯（反应物）
- 酚酞（质量分数0.5%，乙醇-水（1:1）混合溶剂）
- 0.02 mol L^{-1} 氢氧化钠（NaOH）标准溶液（已标定）

所需仪器

- 滴定管（25 mL）
- 锥形瓶（100 mL，6个）
- 经过干燥的小玻璃瓶（10 mL，6个）
- 移液管（5 mL）
- 电磁搅拌器
- 磁力搅拌籽
- 滴管
- 球型冷凝管
- 硅胶塞
- 温度计
- 三颈瓶（250 mL）

- 吸量管(1 mL和3 mL)
- 水浴缸

实验步骤

- (1) 如图36.1所示，组装实验装置（先不加硅胶塞）。
- (2) 称取100 mL水和1.0 g树脂，从加入三颈瓶中，然后开动磁力搅拌器并开始加热。
- (3) 使溶液温度保持在60 °C，再往瓶中加入5 mL乙酸乙酯。反应自此刻开始。
- (4) 往6只锥形瓶中各加入50 mL冷水，之后各加入几滴酚酞。保持锥形瓶为室温。
- (5) 往一支25 mL的滴定管中加满0.3 mol L⁻¹的氢氧化钠溶液
- (6) 反应开始10分钟后，停止搅拌，取出催化剂，用移液管移取5 mL溶液加入小玻璃瓶中。随后立即用吸量管移取3 mL溶液到装有水的锥形瓶中（你也可以不借助仪器直接转移，这取决于你的操作水平）。再次搅拌溶液。
- (7) 每隔10分钟就重复一遍步骤(6)，直到反应一小时为止。
- (8) 用氢氧化钠滴定6个锥形瓶中的样本。建议你在滴定前估算一下乙酸乙酯完全水解所需要用于滴定的氢氧化钠的量。

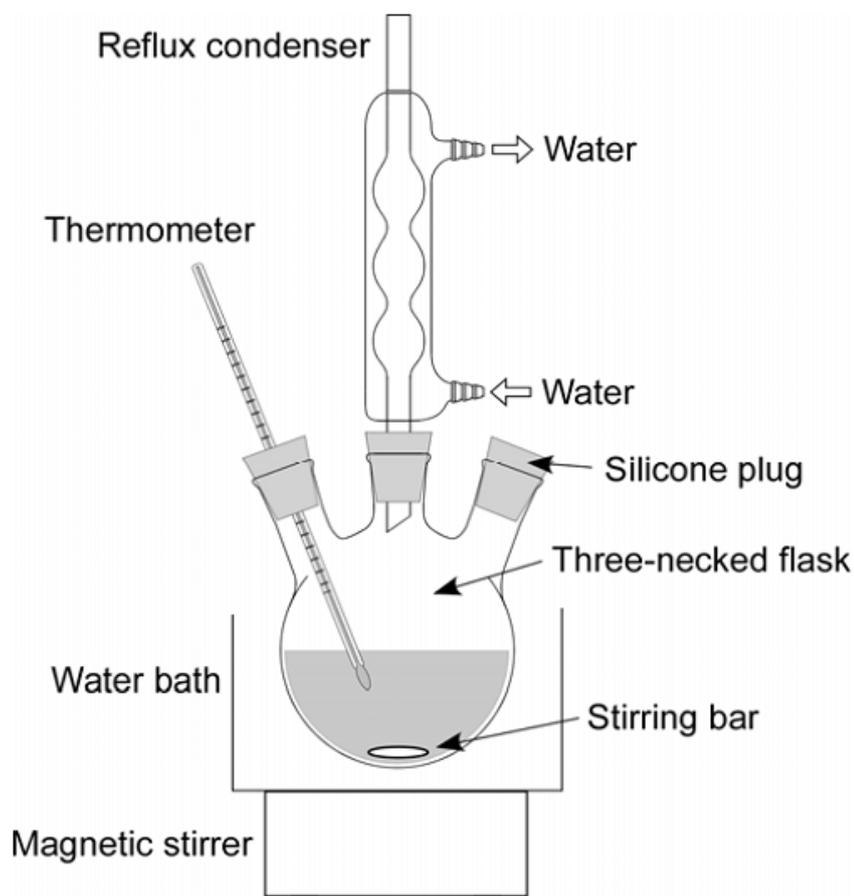


Fig. 36.1 Experimental setup.

译注：
 Reflux condenser——球型冷凝管
 Thermometer——温度计
 Silicone plug——硅胶塞
 Water bath——水浴锅
 Stirring bar——磁力搅拌籽
 Magnetic stirrer——电磁搅拌器



分析

1. 根据滴定的结果作出六个时刻 (t) 相应的醋酸浓度的表示式, 记做 C_t (已知乙酸乙酯的密度为 0.900 g cm^{-3})。

2. 绘制一个 $\log_{10} \frac{C_c}{C_c - C_t}$ 关于 t 的图像, 其中 C_c 是完全水解后的预期浓度。

3. 由图像估算该反应的一级反应速率常数。

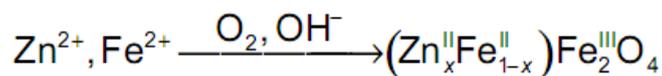
物质		危险标识	安全标识
乙酸乙酯	液体	11-36-66-67	16-26-33
Amberlyst®-15	固体 (颗粒)	36	26-36
酚酞	质量分数为0.5%, 乙醇-水 (1:1) 混合溶剂	10	7-16
氢氧化钠	0.3 mol L^{-1} 水溶液	36/38	26



第三十七题 锌铁氧体的制备

铁氧体最早在1930年由日本科学家Yogoro Kato和Takeshi Takei发明。它们是具有磁性的混合物，主要成分为铁、氧、和一种二价金属M，化学式可写作 MFe_2O_4 。其中一个具有代表性的例子是 Fe_3O_4 ，在这里 M^{2+} 为 Fe^{2+} 。还有许多其他的二价金属可与 Fe^{3+} 形成铁氧体。如今，铁氧体是一种非常重要的磁性材料，被用于电子设备中。

铁氧体在废水处理上也起着相当重要的作用，它们被用于分离废水中的重金属离子。这与铁氧体的生成过程有关。要制备铁氧体是比较容易的，只需一份含有 M^{2+} 、 Fe^{2+} 和/或 Fe^{3+} 等阳离子的溶液，再加上适宜的温度与pH，和一个氧化性的氛围。本实验中，你需要使用含有 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 的溶液制备一种铁氧体—— $ZnFe_2O_4$ 。



所需试剂

- HAc-NaAc缓冲溶液(pH=4)
- 七水合硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
- 2 mol L^{-1} 氢氧化钠溶液
- 七水合硫酸锌 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)

所需仪器

- 空气泵 (流量 100 mL min^{-1}) 和导气管
- 布氏漏斗
- 锥形瓶 (200 mL)
- 玻璃纤维漏斗 (滤径： $0.3 \mu\text{m}$)
- 吸量管 (2 mL)
- 集热式电磁搅拌器
- 磁铁

- pH试纸（范围：7~11）
- 磁力搅拌籽
- 温度计
- 吸滤瓶
- 镊子

实验步骤

- (1) 按图37.1所示组装实验装置。
- (2) 在锥形瓶中加入2.0 g的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和40 mL水，使固体完全溶解。
- (3) 开启磁力搅拌器。
- (4) 往溶液中加入0.20 g的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，使固体完全溶解。
- (5) 如图37.1所示，通过导气管由空气泵向溶液里通空气。
- (6) 加热溶液直至溶液温度达到65~75 °C。然后加入大约6 mL的氢氧化钠溶液，使体系的pH值变为9~11（如果pH不足9，继续滴加氢氧化钠到溶液pH符合要求为止），并以此作为反应的开始时间。
- (7) 在保持溶液温度的同时每隔一段时间就加入适量的氢氧化钠，保证溶液的pH值维持在9~11。沉淀会逐渐变成深黑色。
- (8) 反应一个小时后，停止搅拌与加热，并关闭空气泵。
- (9) 将磁铁紧贴在锥形瓶的外壁上并确认沉淀能够被吸附。
- (10) 使用玻璃纤维漏斗进行抽滤。尽可能多地收集沉淀（有些细颗粒附着在锥形瓶壁上，可能比较难以收集）。

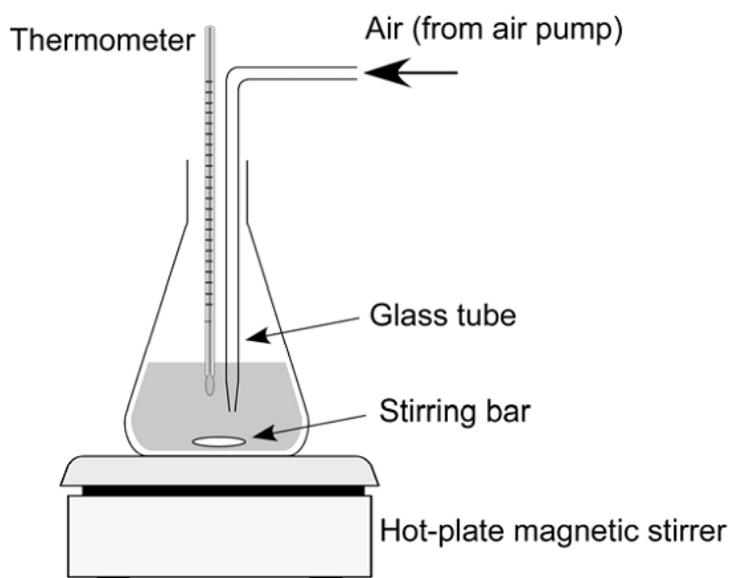


Fig. 37.1 Experimental setup.

译注：
 Thermometer——温度计
 Air (from air pump)——空气（接空气泵）
 Glass tube——玻璃管
 Stirring bar——磁力搅拌籽
 Hot-plate magnetic stirrer——集热式电磁搅拌器

- (11) 用50 mL的HAc-NaAc缓冲溶液洗涤沉淀。
- (12) 用水洗涤沉淀，然后放入80 °C的烘箱中干燥。
- (13) 称量沉淀的质量。

思考题

1. 计算铁氧体的理论产量（以g为单位）。
2. 计算实验中铁氧体的产率。
3. 通过什么方法可以在洗涤步骤（步骤11）中检测出未反应的铁离子和锌离子？
4. 选出能够与铁离子形成铁氧体的金属离子，要求形成的铁氧体与锌铁氧体类似（括号内的值是阳离子半径，已知Zn²⁺的半径为0.074 nm）：

Al³⁺(0.051 nm), Ba²⁺(0.134 nm), Ca²⁺(0.099 nm), Cs⁺(0.167 nm),

Cu²⁺(0.072 nm), Hg²⁺(0.110 nm), Mg²⁺(0.066 nm), Ni²⁺(0.068 nm)

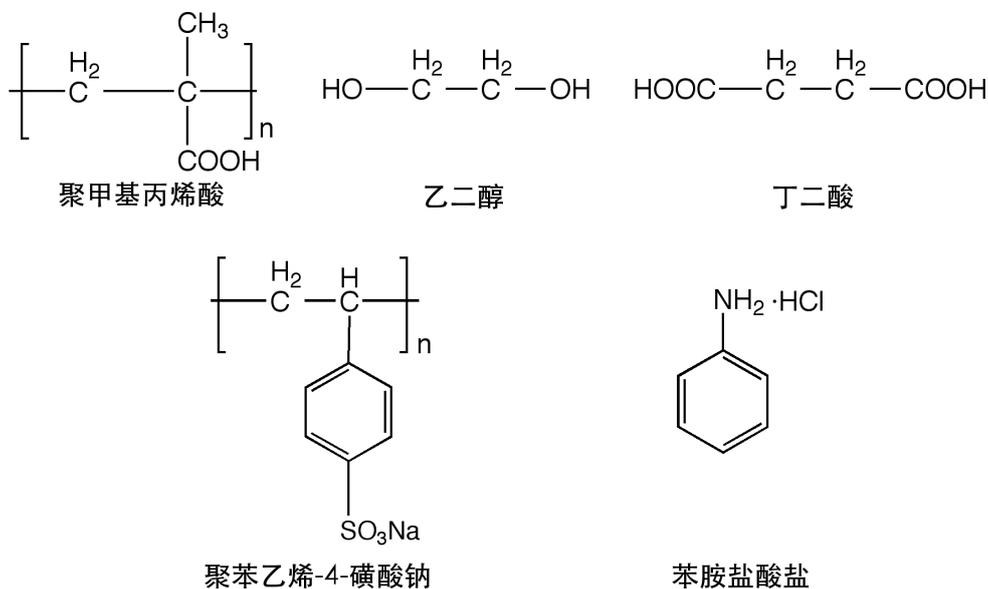
物质		危险标识	安全标识
HAc-NaAc缓冲溶液 (pH=4)	液体	未列出	未列出
七水合硫酸亚铁	固体	22	36/37/39
氢氧化钠	2 mol L ⁻¹ 水溶液	34	26-37/39-45
七水合硫酸锌	固体	22-41-50/53	22-26-39-46-60-61

第三十八题 聚合物和有机小分子的定性分析

一些简单的化学反应通常被用于无机物和有机物的定性分析。未知化合物的鉴定需要深厚的化学功底。在鉴别无机化合物时，我们通常根据它们与酸、碱、氧化剂以及还原剂等反应的现象（如产生沉淀）将未知物分类；对于有机物，我们则是利用官能团的特有反应来鉴别；而对于聚合物而言，在确定结构时则还要考虑到高分子体系的额外性质。

假设某聚合物的每个重复单元中都带有官能团A，另一种聚合物的重复单元中则含有官能团B，并且官能团A与B之间有较好的反应活性。可以想像将它们两者的溶液混合之后，由于重复单元数目众多，这两种聚合物的彼此间的作用力会远大于它们对应的单体的分子间作用力。这样的组合导致了聚合物-聚合物型的复合体的出现，它们的溶解度通常小于单独的聚合物，因此我们往往能在实验中观察到这种复合体的沉淀。

本实验中，你会对五种未知化合物的水溶液（A~E）进行分析，每份与下列化合物一一对应。根据提示完成以下实验，并回答相应的问题。



所需试剂

- 无水碳酸钠（颗粒）
- 0.5 mol L⁻¹苯胺盐酸盐溶液
- 0.5 mol L⁻¹乙二醇溶液
- 聚烯丙胺盐酸盐溶液（相对分子量=56000，单体浓度=0.1 mol L⁻¹）

- 聚环氧乙烷溶液（相对分子量=400000，单体浓度=0.1 mol L⁻¹）
- 聚甲基丙烯酸溶液（相对分子量=100000，单体浓度=0.1 mol L⁻¹）
- 聚苯乙烯-4-磺酸钠溶液（相对分子量=70000，单体浓度=0.1 mol L⁻¹）
- 0.2 mol L⁻¹丁二酸溶液

所需仪器

- 吸量管
- 试管

实验步骤及思考题

- (1) 从下列步骤a) 和b) 所得结果判断各个溶液中所含的化合物。
 - a) 向各份溶液中加入少量无水碳酸钠（每毫升溶液大约加入20毫克）。
 - b) 向各份溶液中加入聚烯丙胺盐酸盐溶液（所加溶液与原有溶液应保持1：1的体积比）。如果没有沉淀产生，添加少量无水碳酸钠（每毫升溶液大约加入10毫克）。
- (2) 写出苯胺盐酸盐与无水碳酸钠，丁二酸和无水碳酸钠反应的化学方程式。
- (3) 是否可以利用聚乙撑亚胺盐酸盐溶液替代聚烯丙胺盐酸盐溶液来鉴定上述化合物？说明理由。
- (4) 等量地混合聚环氧乙烷溶液和聚甲基丙烯酸溶液，再加少量无水碳酸钠。描述现象并解释。

物质		危险标识	安全标识
无水碳酸钠	固体（颗粒状）	36	22-26
苯胺盐酸盐	固体	23/24/25-40-41-43-48 /23/24/25-50-68	26-27-36/37/ 39-45-61-63
乙二醇	液体	22	未列出
聚烯丙胺盐酸盐	固体	22-43	36/37
聚环氧乙烷	固体	未列出	未列出
聚甲基丙烯酸	固体	未列出	未列出
聚苯乙烯-4-磺酸钠	固体	未列出	未列出
丁二酸	固体	37/38-41	26-36/37/39

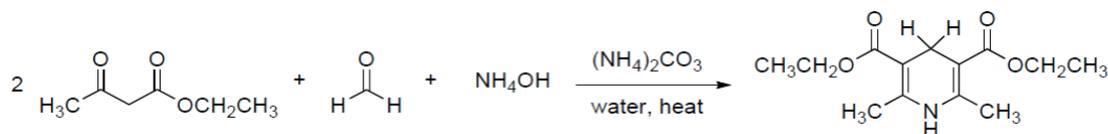
第三十九题 1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二羧酸二乙酯（Hantzsch酯）的合成

1,4-二氢吡啶及其衍生物在自然界中普遍存在，也广泛被用在一些抗肿瘤、抗突变、抗糖尿病的药物中。同时它也是治疗药剂中一类重要的钙通道阻滞剂。最近，1,4-二氢吡啶在有机化学领域也有了新的应用——作为氢源。它可代替氢气，将含有C=C、C=N和C=O双键的有机化合物还原（但有可能需要合适的催化剂进行催化）。

以1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二羧酸二乙酯为代表的Hantzsch酯，是一个可方便地用市售试剂通过“一锅法”进行合成的化合物。本实验中，根据下列方案你就可以合成Hantzsch酯。



乌洛托品



乙酰乙酸乙酯

Hantzsch酯

所需试剂

- 碳酸铵
- 无水硫酸钠
- 1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二羧酸二乙酯
- 乙酸乙酯
- 乙酰乙酸乙酯
- 六亚甲基四胺（乌洛托品）
- 甲苯

所需仪器

- 布氏漏斗
- 玻璃毛细管
- 锥形瓶（25 mL和100 mL）
- 滤纸
- 吸量管
- 集热式电磁搅拌器
- 磁力搅拌籽
- 吸滤瓶
- 试管（100 mL）
- 温度计
- TLC板（硅胶 60 F254;厚度：0.25 mm, 涂于玻璃板上）
- 可发出短波和长波的紫外灯（254 nm和365 nm）
- 水泵（或隔膜真空泵）
- 带盖的广口瓶（展开室）

实验步骤

- (1) 在通风橱中，向100 mL锥形瓶中加入1.30 g乙酰乙酸乙酯和50 mL水。在锥形瓶中加入1.00 g 碳酸铵粉末，并放入磁力搅拌籽，在室温下开始搅拌，直到乙酰乙酸乙酯完全溶解。加入7.00 g乌洛托品，然后在瓶口塞上软木塞。搅拌并加热至70 °C（用温度计控制）。加热1小时后，从搅拌器上取下锥形瓶，冷却至室温。
- (2) 在混合物冷却后，用玻璃毛细管吸取一小部分反应后的物质，在薄层色谱板（TLC）上中间和右边的位置点两个点。再吸取适量的乙酰乙酸乙酯，在色谱板上中间和左边的位置点两个点上，使板上有三个点——中间的点中既包括反应后的混合物，又包括乙酰乙酸乙酯。使用正己烷/乙酸乙酯（2:1）作为展开剂展开。用铅笔画出在紫外线灯（254 nm和365 nm）照射下观察到的点的轮廓。

- (3) 当结晶产品已经从混合物中沉淀出来后，用布氏漏斗减压抽滤。用少量水洗涤固体产物，之后干燥以便称重。用正己烷/乙酸乙酯 (2:1) 作为展开剂，将产品与纯正样品进行薄层色谱对比分析。

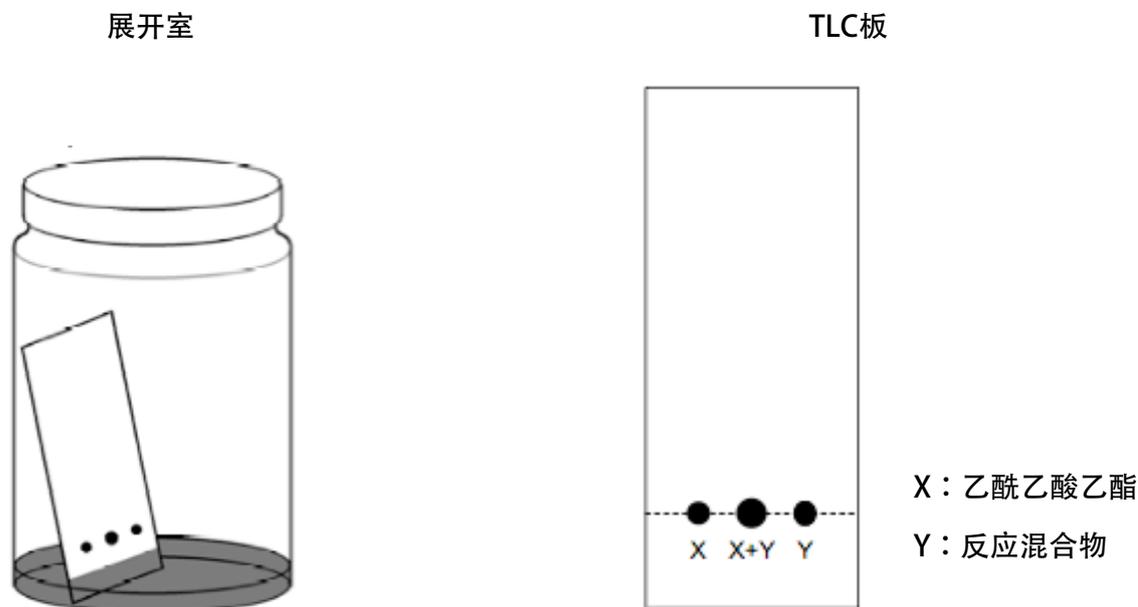


图39.1 带盖广口瓶中的TLC板

图39.2 展开前TLC板上的点

- (4) 将滤液和电磁搅拌棒放在100 mL试管中。在试管中加入10mL乙酸乙酯，在电磁搅拌器中剧烈搅拌30 s。停止搅拌，等待溶液分成两层。用刻度吸量管转移上层有机相至25 mL锥形瓶中。重复提取两次，每次使用5mL乙酸乙酯。加入1 g无水硫酸钠于锥形瓶中，以干燥有机相。用薄层色谱法检验有机层，确认其中是否仍含有Hantzsch酯。

思考题

1. 确定分离出的Hantzsch酯总产量（以克为单位）。
2. 给出Hantzsch酯的理论产量（以克为单位）。
3. 计算实际产率。
4. 确定Hantzsch酯和乙酰乙酸乙酯的 R_f 值。
5. 解释乙酰乙酸乙酯为什么可溶于碳酸铵水溶液中。
6. 确定Hantzsch酯中4号碳的来源。

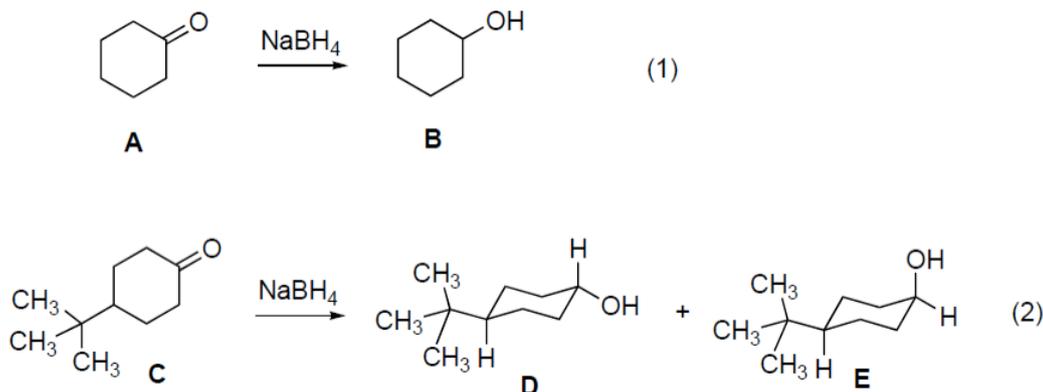


物质		危险标识	安全标识
碳酸铵	固体	22	未列出
无水硫酸钠	固体	未列出	未列出
1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二羧酸二乙酯	固体	36/37/38	26
乙酸乙酯	液体	11-36-66-67	16-26-33
乙酰乙酸乙酯	液体	36	26
乌洛托品	固体	11-42/43	16-22-24-37
正己烷	液体	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62

第四十题 酮在硼氢化钠作用下的还原

醇作为生物活性有机化合物以及工业有用的材料可谓是无处不在。在有机合成学中，合成醇的关键方法是醛，酮等羰基化合物的还原。种类繁多的还原试剂为这类反应而研发，在实验室中最常见的是硼氢化钠。这种试剂反应性能温和，且对醛酮具有叫好的选择性。例如，环己酮（A）在硼氢化钠的作用下生成环己醇（B），有良好的产率且产物单一（反应1）。硼氢化钠也可以还原4-叔丁基环己酮（C）为4-叔丁基环己醇，产物为两种异构体D和E（反应2）。我们可以基于硼氢化钠中的氢负离子存在两条亲核进攻路径（轴向和赤道向）来理解这个过程。

本试验中，你将使用硼氢化钠对4-叔丁基环己酮进行还原并用薄层色谱法（TLC）分析产物。



所需试剂

- 无水硫酸钠
- 对甲氧基苯甲醛显色剂（10%的对甲氧基苯甲醛和5%硫酸的甲醇溶液）
- 乙酸乙酯
- 乙醇
- 正己烷
- 硼氢化钠
- 硫酸
- 4-叔丁基环己酮



所需仪器

- 蒸发皿
- 锥形瓶 (30 mL)
- 滤纸
- 玻璃毛细管
- 玻璃漏斗
- 电磁搅拌器
- 磁力搅拌籽 (长1.5 cm)
- 烘箱 (或电热板)
- 试管 (直径: 约2 cm, 长度: 约20 cm或更长)
- 薄层色谱板 (硅胶60;层厚度: 0.25 mm, 涂于玻璃板上)
- 镊子
- 水浴锅
- 带盖的广口瓶 (展开室)
- 广口瓶 (装对甲氧基苯甲醛显色剂的容器)
- 吸量管

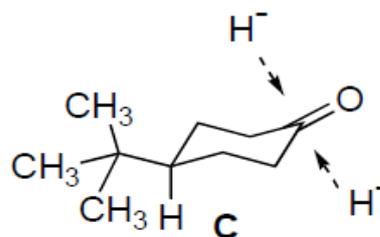
实验步骤

- (1) 在通风橱中, 向试管中加入1.0 g的4-叔丁基环己酮和1 mL乙醇, 再放入磁力搅拌籽。将试管放在搅拌器上水浴加热并开动电磁搅拌器, 在室温下搅拌至溶液澄清。之后, 向溶液中分步加入0.1 g硼氢化钠, 实验时注意控制温度。
- (2) 根据39题中描述的步骤用TLC法监测反应的进度。使用正己烷/乙酸乙酯 (4:1) 进行展开。用广口瓶将TLC板完全地浸在对甲氧基苯甲醛显色剂溶液中几秒。取出TLC板, 在150°C (或更高) 的烘箱中加热15分钟 (或在电热板上加热至印迹可见)。实验过程中须使用镊子。检查反应是否完成。
- (3) 移去水浴。在反应混合物中加3 mL水和3 mL乙醇。猛烈搅拌混合物5分钟。使用吸量管吸取上层有机相至锥形瓶中。

- (4) 将3 mL正己烷加入盛有剩余水相的试管中，猛烈搅拌混合物5分钟。再使用吸量管吸取上层有机层至前述锥形瓶中。此步骤再操作一次。
- (5) 在含有有机相的锥形瓶中加入1 g无水硫酸钠，用玻璃漏斗和滤纸过滤以除去固体物质。将滤液转移至蒸发皿，再用2 mL正己烷洗涤残留固体，转移洗液至蒸发皿。
- (6) 在通风橱中室温蒸发乙醇和正己烷以得到白色固体（这可能需要几个小时）。称量固体的质量。

思考题

1. 计算反应的理论产量。
2. 报告实际产量，并计算产率。
3. 画出完成反应后的TLC板略图，并计算R_f值
4. 在这个还原中，4-叔丁基环己酮的羰基两侧空间环境是不同的。因此导致两个还原后的醇，即对叔丁基的顺式醇和反式醇的产生。由于硼氢化钠是相对较小的试剂，因此负氢离子优先从轴向进攻。那么在TLC上显著的印迹是D还是E？



物质		危险标识	安全标识
无水硫酸钠	固体	未列出	未列出
对甲氧基苯甲醛	液体	22-36/37/38	26-36
乙醇	液体	11	7-16
乙酸乙酯	液体	11-36-66-67	16-26-33
正己烷	液体	11-38-48/20-51/53-62 -65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
甲醇	液体	11-23/24/25-39/23/24/ 25	7-16-36/37-45
硼氢化钠	固体	15-24/25-34	22-26-36/37/39-43-45
4-叔丁基环己酮	固体	36/37/38	26-36
硫酸	液体	35	26-30-45