

Preparatory problems

预备试题

第 47 届国际化学奥林匹克竞赛 (IChO-2015)

莫斯科国立大学

巴库分校

阿塞拜疆

联合主编: Vadim Eremin, Alexander Gladilin

电子邮件:

vadim@educ.chem.msu.ru

alexander.gladilin@simeon.ru

试题发布时间 2015 年 1 月 31 日

译本发布时间 2015 年 2 月 3 日

翻译说明

本译稿由化学.岛(<http://www.icholand.net/>)和百度贴吧-化学礁吧 (<http://tieba.baidu.com/f?ie=utf-8&kw=化学礁>) 联合出品, 采用知识共享署名-非商业性使用-相同方式共享 3.0 中国大陆许可协议(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/cn/>)进行许可。

全体译稿作者保留追究此协议及相关法律许可内的一切权利。

由于精力过于充沛, 本译稿提供一堆与试题内容无关的部分的翻译, 由此带来不便敬请谅解。

特别感谢 @RyanZhu 在翻译中的指导以及后期对本文档的校对;

翻译:

曹奉麒	济南大学 化学与化工学院
常泰维	东北育才学校
陈思聪	清华大学 化学系
陈胤霖	北京大学 化学与分子工程学院
崔竞蒙	石家庄市第二中学
董学洋	浙江省温州中学
黄 镛	海南中学
黄智炜	南开大学 化学学院
刘昊明	长沙市长郡中学
刘嘉琛	清华大学 化学系
罗华一	福建省三明第一中学
彭路遥	湖南省长沙市第一中学
汪弘毅	中国人民大学附属中学分校
杨 帆	北京大学 城市与环境学院
朱凯帝	南京大学 化学化工学院
朱庆业	北京大学 化学与分子工程学院

排版:

陈浩霖	长沙市雅礼中学
陈胤霖	北京大学 化学与分子工程学院
彭路遥	湖南省长沙市第一中学

目录

翻译说明	2
编者	4
编者序	5
物理常数, 符号和常数转换	6
国际三级大纲说明	7
理论部分	8
第 1 题. Brayton 循环	8
第 2 题. 液化天然气	9
第 3 题. Carnot 循环	11
第 4 题. 准平衡模型	12
第 5 题. 热力学第二定律在化学反应中的应用	14
第 6 题. 单分子在单个纳米粒子上的催化转化	16
第 7 题. 二羧酸的酯化	18
第 8 题. 三种元素	19
第 9 题. 氯化铜(II)的简单实验	20
第 10 题. 阿塞拜疆泥火山喷出液中的一种典型元素	21
第 11 题. 普鲁士蓝	22
第 12 题. 平面四方配合物的取代反应	23
第 13 题. 水溶液中的氧化还原反应平衡	24
第 14 题. 乙酰水杨酸纯度的分析	25
第 15 题. 化学剂量计	26
第 16 题. 石油中水含量的测定	28
第 17 题. 氧化与灵感	30
第 18 题. 必不可少的臭氧	32
第 19 题. 二合一	34
第 20 题. 止咳药那可丁	35
第 21 题. 吡咯里西啶碱	36
第 22 题. 松露的美妙香气	37
第 23 题. 大环合成——魔力还是智慧?	38
第 24 题. “Baku 几点了”还是“对抗死亡”	39
第 25 题. 一号酶	42
第 26 题. 打倒天启四骑士的圣战	44
IChO 安全规则与管理条例	46
实验部分	50
第 27 题. 用络合滴定法测定镍和铜镍合金中镍的含量	50
第 28 题. 铅银混合合金的含量测定	55
第 29 题. 用络合滴定法测定铁-铬-锌合金中各组分含量	58
第 30 题. 3-(4-甲基苯甲酰基)丙酸的合成	61
第 31 题. 4-(4-甲基苯基)-4-羟基丁酸的合成	65
第 32 题. 丁二酸二乙酯的合成	68
第 33 题. 碱性介质中高锰酸根氧化诺氟沙星的动力学研究	72
第 34 题. 歧化反应速率与温度的关系	78

编者

莫斯科国立大学（巴库分校）（阿塞拜疆）

M. Beklemishev

A. Drozdov

A. Dubenskiy

V. Eremin

A. Gladilin

E. Karpova

I. Kas'yanov

M. Korobov

M. Kovalchuk

E. Lukovskaya

P. Matveev

V. Nikitina

A. Prokhorova

G. Rusakova

E. Skokan

I. Trushkov

V. Zelikman

俄罗斯乌法市 33 号医疗机构

B. Garifullin

白俄罗斯国立大学

Yu. Halauko

法国艾科思 马赛大学

D. Kandaskalov

俄罗斯喀山联邦大学 A. Butlerov 化学研究所,

I. Sedov

乌克兰国家科学院有机研究所 基辅

D. Volochnyuk

俄罗斯沃格达克 科学园

A.Z. Lisitsyn

编者序

各位朋友，您好！

很高兴能为你们献上这本预备题！这项有趣的工作是科学委员会诸位智慧与汗水的结晶。它涵盖了现代化学所有主要的方面。本册预备题中所有的问题都能应用一些基础的化学知识来进行解答，即便有些题目具有较高难度。然而，找到这些题目的正确答案还是需要付出一些时间和努力。接下来几个月的时间你们打算如何度过？希望各位在解答这些问题时能够保持好心情，永远不要忘记：

生活本身就是一个巨大的实验室！

写给教练员

除了预备题，册子还包括：

- 国际三级大纲说明
- ICHO 国际仲裁委员会制定的安全规则和推荐的防护装备
- 危害警示标志，其名称和解释

预备题的答案将于 2015 年 5 月底在官网发布

我们特别重视安全。在实验预备题的前面章节中你将看到安全警示和处理流程。在抵达巴库注册处时，我们会要求每位领队签署协议，载明他或她的队员都已了解安全规则并进行过充分的安全训练。实验考试之前，所有学生都必须阅读翻译成他们母语的安全指导并签字确认。

尽管我们做了充分的校对工作，仍然可能出现一些瑕疵和印刷错误。我们希望得到你的理解并期待你的反馈。请将你的意见发送到 icho2015@msu.az，也可以在我们的官方网站 <http://www.icho2015.msu.az/> 写下评论。如果有预备题的错误修正及更新版本都将在网站发布，请定期访问我们的官方网站。

我们代表指导委员会（SC）推荐你访问我们最近推出的网站 <https://www.ichosc.org/>，也可以直接发送电子邮件到 sc@ichosc.org。

谨上

IChO-2015 科学委员会的全体成员

物理常数，符号和常数转换

阿伏伽德罗常数： $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

气体常数： $R = 8.3145 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

法拉第常数： $F = 96485 \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

标准压强， $p^\circ = 1 \text{bar} = 10^5 \text{Pa}$

标准大气压： $1 \text{atm} = 1.013 \text{bar}$

摄氏零度， 273.15K

1纳米(nm) = 10^{-9}m

热力学第一定律： $\Delta U = Q - W$

理想气体的绝热过程： $pV^{1+R/C_V} = \text{const}$

理想气体恒容可逆过程： $W = nC_V(T_1 - T_2)$

理想气体恒温可逆过程： $W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$

吉布斯自由能： $G = H - TS$

平衡常数、标准电极电势、标准吉布斯自由能之间的关系：

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$$

吉布斯自由能与浓度的关系： $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{prod}}}{c_{\text{reag}}}$

标准电极电势与浓度的关系： $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

国际三级大纲说明

理论部分

1. 热力学第一定律: 热力学循环, 绝热过程以及绝热过程做的功
2. 热力学第二定律: 自发进行的化学反应, 浓度对吉布斯自由能的影响, 平衡常数、标准电极电势和标准吉布斯自由能之间的关系, Latimer 图
3. 一级反应速率的定积分式, 半衰期, 平均寿命, 利用稳态近似和平衡态假设分析复杂反应, 催化反应机理, 复杂反应级数的确定
4. 无机配合物的结构和异构现象、反位效应
5. 羰基化合物的制备及其化学性质
6. 核苷酸及外源性物质的代谢中的酶催化氧化还原反应和转移酶反应

实验部分

1. 有机合成中的操作: 加热回流、真空过滤、减压蒸馏、折射率的测定、诺模图的应用
2. 动力学: 分光光度法和使用英文版 Office Excel 分析实验数据

注: 在预备题中出现的以下专题

- Clapeyron 方程在相变中的应用
- 异构化的反应速率
- Claisen 重排
- 熔点测定
- 络合剂存在下的条件溶解度计算
- 旋转蒸发
- 液-液萃取
- 用 NMR 和质谱数据来推测化合物结构

它们是我们建议完成的任务中的不可分割的部分。但是, 我们不希望学生通过更高层次的训练来习得以上的技能和概念, 因为它们不会在正式的实验考试和理论考试中出现

理论部分

第 1 题. Brayton 循环

有学生设计出了一套能在接近理想 Brayton 循环的模式下运行的设备。该热力学循环曾经被提出用于内燃机的发展。这套设备由一个内含 1 mol 的氦气的圆筒组成，并配备一个由电脑控制的可移动活塞。筒壁上安装有一种能加热或者冷却气体的半导体元件。这套设备可以按以下的模式运行：

- 1) 可逆绝热膨胀或压缩，
- 2) 可逆等压冷却或加热。

通过一系列的冷却和压缩步骤，氦气从 1 bar，298 K 的起始状态变成 8 bar，298 K 的终态。
(冷却和压缩的总次数可从两次到正无穷)

1. 对气体所需做的最小功是多少？并与等温可逆压缩时的所做的功进行对比。
2. 在此过程中，对气体能做的最大功是多少？
3. 假设此过程分三个阶段完成。每个阶段开始，氦气首先被冷却，然后被压缩。每阶段结束后，压强变为原来的两倍，温度变回 298K。请算出从半导体元件转移的总的热量。

气体被压缩后，经过两个阶段（加热和膨胀）变回初始状态（1 bar，298 K）

4. 由此产生的循环其效率的可能值的范围是多少？ η 是气体做的有效功与加热步骤中气体吸收热量的比值。
5. 在一次实验中，气体经过数个阶段（就如问题 3 中一样）从 1 bar，298 K 被压缩到 8 bar，298 K。在每阶段结束后，气体的压强增加了 x 倍，温度变回 298 K。氦气经过两步（加热和膨胀）变回初始状态。此循环的 η 理论值为 0.379。请计算一共经过了几阶段。

实际上，半导体元件在冷却步骤中同样要消耗电能。假设它们消耗的电能与从气体上移去的热量相等。

6. 如果把冷却时消耗的能量也考虑进去的话，此循环的最大可能效率是多少？

提示：对氦气而言，在可逆的绝热过程中， $pV^{5/3} = \text{const}$ （常数）。氦气的等容摩尔热容为 $1.5R$

第 2 题. 液化天然气

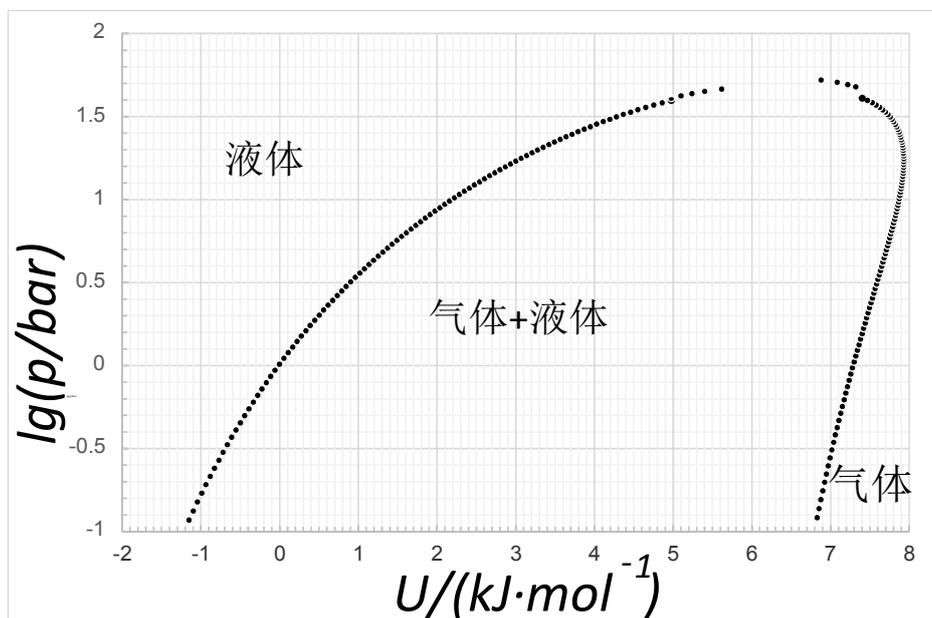
世界上液化天然气(LNG)产量正在逐步增加。与压缩天然气相比，其具有更高的能量密度，因此长途运输尤其是海运的时候，液化天然气更有优势。LNG 的主要成分(> 95%)为甲烷。甲烷的沸点与压强的关系可以用以下经验公式很好的描述:

$$\log(p/\text{bar}) = 3.99 - 443 / (T/\text{K} - 0.49)$$

1. 在大气压力下，甲烷的沸点是多少？

通常，海上运输 LNG 使用的低温罐体积为 40,000 立方米，储运温度为 $-159\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该罐无外部冷却，且内部压力保持不变。起初罐里满载 16,800 吨液体甲烷，但是在运输途中，甲烷部分挥发，挥发掉的甲烷可用做船舶引擎的燃料。

2. 请估计液态甲烷的能量密度是 300 bar，298 K 下气罐中的气态甲烷的多少倍。（在这些条件下的甲烷气体的压缩因子接近于 1，因此可以应用理想气体定律。）



上方给出了甲烷的相图，纵坐标为气体压强的对数 ($\log p$)，横坐标为内能(U)。其基于实验数据[Setzmann and Wagner, 1991]。用黑点（数据点）圈出的区域对应于液态和气态甲烷的共存，其余区域为完全的液态或完全的气态。应用此图，回答以下问题：

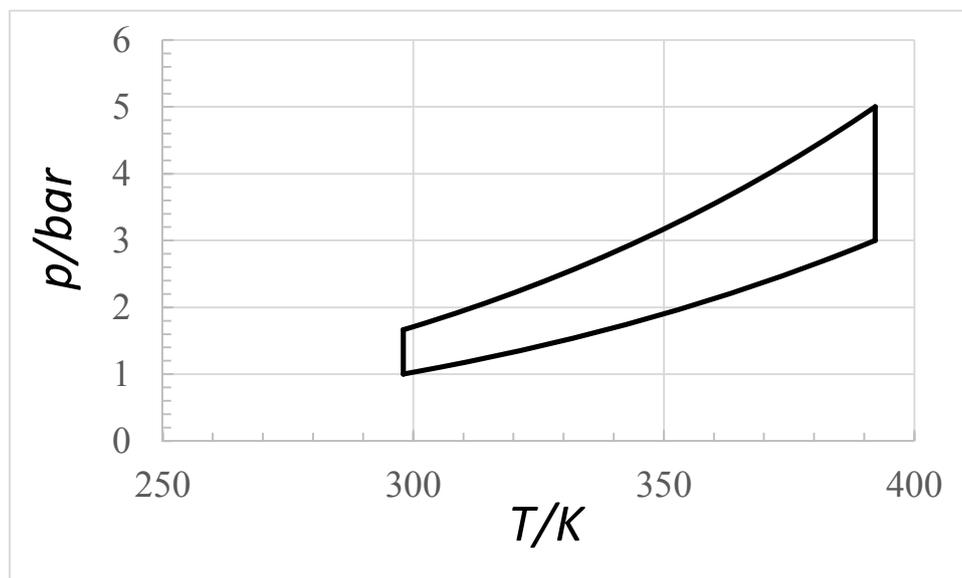
3. 在运输条件下，甲烷的蒸发焓是多少？

4. 假设低温罐总的热量泄露为 50 kW，则在 15 天的航海中有多少百分比的甲烷会挥发？

5. 对于 LNG 的长期储存，有人建议不要释放挥发的甲烷，而应该密封储存罐。曾有人进行过这样一个实验，开始时在相同的储存罐中充入 1/3 体积的液态甲烷（-159 °C）。经过九个月的储存，罐中的压力增加到 16.4 bar。假设热量泄露量与前一问题相同，则罐中多少的甲烷挥发？
6. 液化甲烷能达到的最高温度是多少？储存它的储液器的压强是多少？

第 3 题. Carnot 循环

下图为一理想气体的可逆 Carnot 循环，纵坐标为压强，横坐标为温度。该循环由两条等温线和两条绝热线组成。



使用此图，计算下列几小题（数量级即可，不需要准确数据）或说明无法计算的原因。

1. 循环的有效功
2. 循环的效率 η
3. 气体的等容摩尔热容
4. 气体分子中的原子数

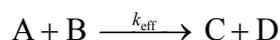
提示：在理想气体的可逆绝热过程中， $pV^{(1+R/C_V)} = \text{const}$ ， C_V 是等容摩尔热容。

（译注：const 即常数）

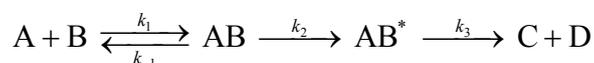
第 4 题. 准平衡模型

复杂化学反应中，平衡常数常常与速率方程有着联系。在处理一些快速可逆的反应步骤中，尽管整个反应依然在进行，并没有到达平衡，但人们常常假设反应物浓度与产物浓度之比就等于平衡常数，这就是准平衡近似。通过准平衡的概念可以简化速率方程，这将大大有利于复杂反应的动力学研究。

I. 考虑一个复杂反应的动力学。



拟定如下的反应机理：



第一步中，正逆反应速率可以认为相等

$$r_1 \approx r_{-1}$$

即认为到达准平衡

1. 计算 k_{eff} , 若 $k_1/k_{-1} = 10 \text{ M}^{-1}$, $k_2 = 20 \text{ s}^{-1}$ 。

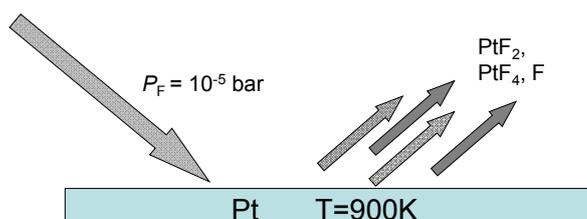


图 1. 铂在氟原子流作用下气化

900 K 下，金属铂在氟原子流作用下发生反应，质量减少。在表面附近，射入流中的氟原子分压为 10^{-5} bar ，如图 1 所示。

在铂的表面并未发现铂与氟反应产生的成固体物质，然而从铂表面解吸附产生的气流中检测到

了 PtF_4 和 PtF_2 。 $\frac{p_{\text{PtF}_2}^2}{p_{\text{PtF}_4}} = 10^{-4} \text{ bar}$ ，并且不随射入的氟原子流的改变而改变。

根据表中的数据回答下列问题：

2.1 假设铂的气化反应并未发生，在给定的条件下，计算铂表面附近氟分子分压的最大值。

2.2 为什么在铂表面 $\frac{p_{\text{PtF}_2}^2}{p_{\text{PtF}_4}} = 10^{-4}$ bar 为常数？

2.3 做出合理假设，估计解吸附产生的气流中氟原子的分压。

2.4 利用准平衡模型解释在氟原子流中铂的气化速率：

$$r_{\text{Pt}} = \frac{dn_{\text{Pt}}}{dt} \quad (\text{mol}/(\text{铂表面积} \cdot \text{t}))$$

利用无量纲的平衡概率 α （等于参与气化反应的入射氟流的分率）与准平衡模型考虑气化过程的其他步骤。物种 i 的流速 ρ_i 与其分压的关系为：

$$\rho_i = c \frac{P_i}{(m_i)^{1/2}}$$

其中 m_i 为相对分子量， c 为常数。

2.5 根据表中所给数据，估计本实验条件下平衡几率 α 的值。

2.6 如果射入流中的氟原子密度为 2×10^{18} 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)，那么在 15 分钟里 1 cm^2 铂表面会有多少铂反应气化？

表：

反应	K_p (900 K), bar^{-1}	气体种类	p (900 K), bar
$2\text{F}(\text{g}) = \text{F}_2(\text{g})$	1.7×10^3	PtF_2	2×10^{-6}
$\text{Pt}(\text{s}) + 2\text{F}(\text{g}) = \text{PtF}_2(\text{g})$	5×10^8	PtF_4	5×10^{-8}

第 5 题. 热力学第二定律在化学反应中的应用

什么情况下化学反应会自发进行？对此，热力学第二定律给出了答案。

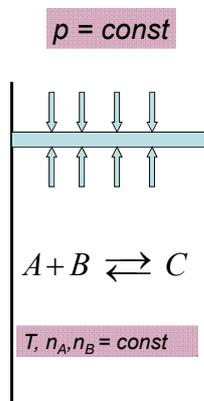


图 1. 容器内的化学反应

考虑如图 1 所示的反应容器。容器内压力 p 以及温度 T 恒定不变。容器内外没有物质交换。根据热力学第二定律，自发反应的发生会导致系统吉布斯自由能的降低，即 $\Delta G_{\text{system}} < 0$ 。

若反应 $A + B = C$ (a) 仅仅在容器内发生，则：

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{System}} &= \Delta G_{\text{Reaction}}(a) \Delta \xi(a) \\ \Delta \xi(a) &= \Delta n_C = -\Delta n_A = -\Delta n_B \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $\Delta G_{\text{Reaction}}$ 以及 $\Delta \xi$ 为反应(a)的吉布斯自由能以及反应进度，而 Δn_A , Δn_B , Δn_C 分别为反应中 A, B, C 的摩尔改变量。

1.1 根据以下反应的反应物与产物，写出 $\Delta \xi$ 与 Δn_i 的关系。



1.2 证明，对于任意容器中单一自发反应， $\Delta G_{\text{Reaction}} < 0$ 。(如图 1 所示)

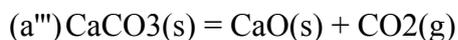
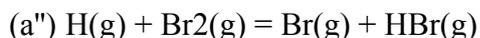
2. 对于化学反应(a)，其吉布斯自由能表达式为：

$$\Delta G_{\text{Reaction}} = \Delta G_{\text{Reaction}}^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]} < 0 \quad (2)$$

其中 $[\text{C}]$, $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ 为反应进行过程中相应物种的瞬时浓度。将反应(a)视为基元反应，根据质

量作用定律，写出 $\Delta G_{\text{reaction}}$ 与正反应速率 r_1 ，逆反应速率 r_{-1} 的关系。

3.1 推导出下列化学反应的 $\Delta G_{\text{reaction}}$ 的表达式：



3.2 在 3.1 中哪些反应的 $\Delta G_{\text{reaction}}$ 与 r_1, r_{-1} 的关系可用题目 2 中的方法推导？

4. 化学反应表观速率 $r_{\text{obs}} = r_1 - r_{-1}$

在反应(a)自发进行的过程中，某一时刻

$$r_{\text{obs}}/r_{-1} = 0.5, \quad [\text{A}] = 0.5 \text{ M}, \quad [\text{B}] = 1 \text{ M}, \quad [\text{C}] = 2 \text{ M}.$$

已知 $T = 298 \text{ K}$ ，计算反应(a)的平衡常数 K 。

5. 绘制 r_{obs} ，若 r_{obs} 为：

a) r_1 的函数，此时 $\Delta G_{\text{reaction}}$ 恒定不变。

b) r_1 的函数，此时 r_{-1} 恒定不变。

c) $\Delta G_{\text{reaction}}$ 的函数，此时 r_1 恒定不变。

6. 下表中哪些在化学反应中的动力学热力学参数会受到催化剂影响？若某个参数受到催化剂影响，则在其下方表格中填入加号(+), 否则填入减号(-)。

r	r_1	r_1/r_{-1}	$\Delta G_{\text{reaction}}$	r/r_1

第 6 题. 单分子在单个纳米粒子上的催化转化

纳米粒子催化剂开辟了研究和理解催化反应的新途径。在康奈尔大学（美国纽约）进行了如下令人兴奋的实验：研究人员观察到金纳米球（ $d=6\text{ nm}$ ）表面上进行的单分子催化转化反应。

实验设计如图 1，在被吸附在玻璃片上的金纳米颗粒的催化下，溶液中的 A 分子转化为了 B 分子。

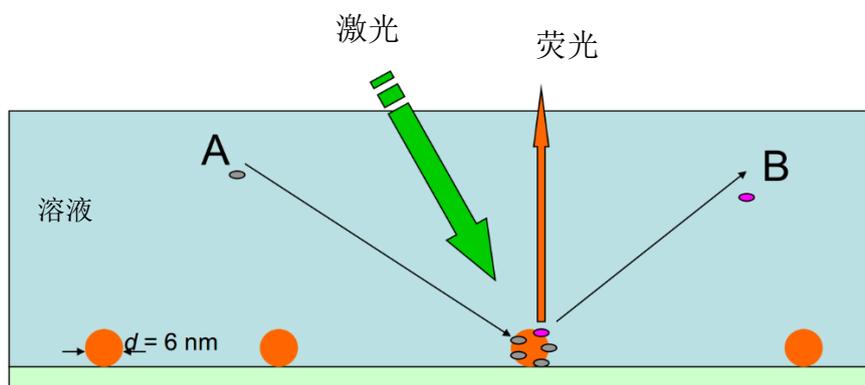


图 1. 实验设计图

产物 B 是荧光分子，而反应物 A 不是。持续的激光集中照射在包含单个金纳米球的小区域中从而产生荧光。图 2 为吸附在金纳米球表面产物 B 的荧光强度随着照射时间的变化。

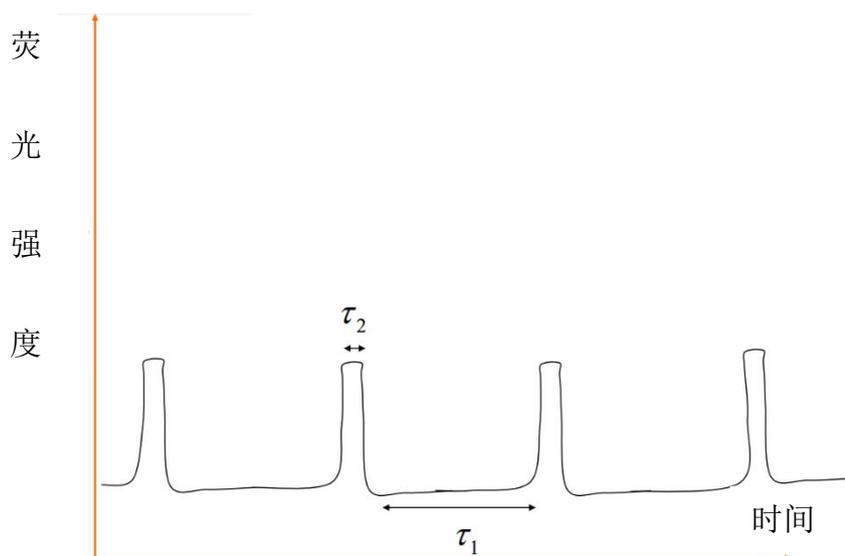


图 2. 单一簇产生的荧光对时间的依赖性

实验条件下无法检测到 B 在溶液中的荧光。溶液中可以周期性观察到时长为 τ_2 的相同强度

的荧光。荧光随时间周期性消失，周期为 τ_1 （如图 2）。研究人员经过长时间对于多种不同的单个金纳米颗粒的测量，得出了 $[\tau_1]$ 和 $[\tau_2]$ 的平均值。

回答以下关于本实验的问题和其作者做出的结论。

1. 如果纳米颗粒的密度与金的密度 (19.32 g/cm^3) 相等，估计一个金纳米颗粒中所含原子数目。如果表面层下深度为两个金原子直径 ($d_{\text{Au}}=0.350 \text{ nm}$) 的金原子具有催化活性，则有百分之几的金原子参与了催化？
2. 仪器的分辨率足够测量出 $1 \mu\text{m}^2$ 面积发出的荧光。金纳米粒子在载玻片上的数量密度为 $0.035 \text{ 颗粒}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ 。从一个单一的 Au 纳米颗粒观察到荧光的概率 (%) 是多少？
3. 作者称，图 2 中每一个峰对应着一个吸附在 Au 纳米颗粒上的 B 发出的荧光。作者是如何证明此观点？

A 在金纳米粒子上的吸附可看做一个快速可逆的过程，设一个纳米颗粒表面有 m 个催化位点，分子 A 占据的催化位点分数等于

$$\theta_A = \frac{K_{\text{ads}}[A]}{1 + K_{\text{ads}}[A]}$$

4. 求出 $[\tau_1]$ 、 $[\tau_2]$ 与 B 的生成速率或纳米离子表面解吸附速率的关系。
5. 将 $[\tau_1]^{-1}$ 、 $[\tau_2]^{-1}$ 对 A 在溶液中的浓度作图。
6. 当纳米粒子直径从 6 nm 变为 12 nm 时， $[\tau_1]^{-1}$ 、 $[\tau_2]^{-1}$ 将如何变化？

第 7 题. 二羧酸的酯化

在催化剂存在下将二羧酸与乙醇以摩尔比例 1: X 混合, 反应达到平衡。羧酸与醇生成单酯、单酯与醇生成二酯的平衡常数是相同的: $K_1=K_2=20$ 。

1. X 为何值时单酯的产率最高?
2. 求出这个最高产率。
3. 当 K_1 和 K_2 为任意值时, 回答 1、2 两问。

第 8 题. 三种元素

三种元素 **A**, **B**, **C**, 能形成三种二元化合物, 其中每个元素具有相同的化合价。在 **A** 和 **B** 形成的化合物中 **A** 的质量分数为 75%, 在 **B** 和 **C** 形成的化合物中 **B** 的质量分数为 7.8%。

确定 **C** 与 **A** 形成的化合物中 **C** 的质量分数, 并找出三种元素。

第 9 题. 氯化铜(II)的简单实验

氯化铜(II)是一种可溶于水的棕色晶体。

1. 氯化铜(II)溶液的颜色取决于其浓度，解释这一现象。
2. 画出溶液中至少三种含铜物种的结构。
3. 向试管中的氯化铜(II)溶液中分别加入(a)锌粉，(b)碘化钠溶液，(c)硝酸钠溶液，(d)硫化钠溶液。分别执行上述操作，溶液分别会有什么变化？给出反应方程式。在哪些反应中铜被完全或部分还原？
4. 设计一条从硫酸铜(II)溶液制备氯化铜(II)的路线。

第 10 题. 阿塞拜疆泥火山喷出液中的一种典型元素

阿塞拜疆以泥火山众多而著名。在此拥有约 400 座活的泥火山，占世界泥火山总数的一半以上。泥火山的外形体积各异，阿塞拜疆泥火山的特征是有多个高约四米的小锥尖或锥管。阿塞拜疆泥火山的喷发过程通常持续几个小时，喷出大量泥角砾岩、烃类气体和水蒸气。Bakhar 火山是一座高渗透性的休眠泥火山，山上的水源含有喷出液的成分。Bakhar 火山的喷出液中 Na 和 Cl 是主要离子。分析发现，喷出液中富含金属元素，其中元素 X 可以发生焰色反应。X 在喷出液中的浓度为 250 ppm，是在海水中浓度的 55 倍。经过浓缩，喷出液中生成化合物 Y 的白色晶体，化合物 Y 是元素 X 的主要来源。X 的常见氧化物含有 31.0% 的 X，而化合物 Y 中只含有 11.3% 的 X。

1. 元素 X 和化合物 Y 分别是什么？
2. 计算 1 L 喷出液中化合物 Y 的质量。
3. 给出化合物 Y 可能的晶体结构，已知微热条件下质量损失为 37.8%，而且化合物 Y 中含有两种不同类型的 X 原子。

第 11 题. 普鲁士蓝

普鲁士蓝是蓝黑印刷墨水的组分之一。将亚铁氰化钾溶液逐滴加入氯化铁溶液中，得到含铁 34.9%（质量分数）的沉淀。

1. 给出沉淀的化学式和反应方程式。
2. 使用晶体场理论描述普鲁士蓝中所有 Fe 原子的 d 轨道能级分裂情况。
3. 说明该颜料具有强烈色彩的原因。
4. 将氯化铁溶液逐滴加入亚铁氰化钾溶液中，会先得到什么产物？给出反应方程式。

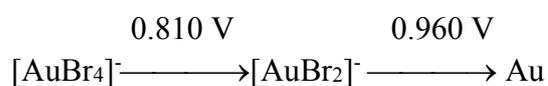
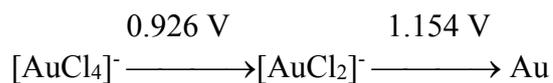
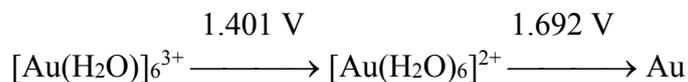
第 12 题. 平面四方形配合物的取代反应

我们知道很多铂(II)和铂(IV)配合物, 它们大多具有同分异构体。

1. 说明该类配合物具有同分异构现象的原因, 并给出 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ 的所有可能结构。
2. 硫脲和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 的异构体反应可以得到不同产物, 说明原因并给出反应式。
3. 硫脲和 $\text{PtX}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ 的异构体反应可以得到相同产物, 给出反应式。
4. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 和碘化物反应的产物和 $[\text{AuCl}_4]^-$ 和碘化物反应的产物不同, 说明原因。

第 13 题. 水溶液中的氧化还原反应平衡

使用 Latimer 图(pH=0):



回答下列问题:

1. 水溶液中, 在氯离子和溴离子存在和不存在的条件下 (译注——即需要答出四种情况), Au(I)对歧化反应稳定吗? 请用计算证明你的答案。
2. 水溶液中, 在氯离子存在的条件下, 纯氧气($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1.229 \text{ V}$)能否氧化粉末状的金?
3. 水溶液中, 在氯离子存在的条件下, 过氧化氢($E_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1.763 \text{ V}$)能氧化粉末状的金 pH 范围是什么? (假设溶液中除 H^+ 外的离子活度均为 1)。

第 14 题. 乙酰水杨酸纯度的分析

阿司匹林（乙酰水杨酸）可以被用于镇痛和退热，低剂量时还用于预防心脏病、中风和血栓的形成。它是世界上使用最广泛的药物之一，全世界人每年大约要消耗 800 亿片阿司匹林。水杨酸是制阿司匹林的原料，所以阿司匹林片中可能含有杂质水杨酸。阿司匹林片中水杨酸的含量必须符合国家药典的标准，即不能超出 0.1–0.3 %。以溴为氧化剂的氧化还原滴定法是一种可以用来分析阿司匹林片中水杨酸含量的技术。

将 4.4035 g 粉末状的阿司匹林片溶解并转移至 250.0 mL 容量瓶中，定容。作为氧化还原滴定剂的溴在原位（即同样的滴定用的瓶中）生成，用溴化钾(0.5950 g)和溴酸钾(0.1670 g)溶解在 100 mL 水中来配制溴化物-溴酸盐混合溶液。将 25.00 mL 样品转移到碘量瓶中，加入硫酸和 20.00 mL 上述混合溶液，加水使溶液总体积达到 50 mL。将碘量瓶盖上盖子，搅拌 10 分钟。

1. 写出上述反应配平的方程式。
2. 溴酸根离子和溴离子能够反应的最大 pH 是多少？标准电极电势数据如下：

$$E_{2\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^{\text{O}} = 1.52\text{V}, \quad E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^{\text{O}} = 1.09\text{V}.$$

将反应混合物过滤，用 0.02015 M 的 NaAsO₂ 标准溶液滴定滤液，平均消耗 9.93 mL。

3. 写出上述反应配平的方程式。
4. 计算水杨酸在药片中的质量分数。
5. 药片是否符合标准？

第 15 题. 化学剂量计

化学剂量计被广泛用于高剂量辐射的远程测定。最常见的剂量计是硫酸亚铁剂量计。当电离辐射穿过溶液时，会生成多种产物（自由基、离子和分子）。它们中有许多可以将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。

1.1 选出 Fe^{2+} 的价层电子构型。

- A) $3d^64s^0$ B) $3d^54s^0$ C) $3d^44s^2$ D) $3d^54s^1$

1.2 写出下列物种氧化 Fe^{2+} 的配平的反应方程式。

- A) H_2O^+ B) $\text{OH}\cdot$ C) H_2O_2

之后，滴定得到的溶液，可以计算出 Fe(II) 和 Fe(III) 的物质的量。为了达到这一目的，可以使用高锰酸钾法和碘量法。

2.1 写出下列氧化还原反应的配平的方程式：

- 酸性介质中硫酸亚铁和高锰酸钾的反应；
- 硫酸铁和碘化钾的反应；
- 硫代硫酸钠和碘的反应。

2.2 计算下列情况下 Fe^{2+} 和/或 Fe^{3+} 的浓度：

- 滴定 20.00 mL Fe(II) 溶液，消耗 0.1000 M 高锰酸钾溶液 12.30 mL。
- 稀释 1.00 mL 含有 Fe(III) 的溶液到 20 mL，之后加入过量的碘化钾。之后滴定产生的碘，消耗 4.60 mL 硫代硫酸钠溶液（0.0888 M）。
- 用 0.1000 M 的高锰酸钾溶液滴定一份 5.00 mL 的样品，平均消耗 7.15 mL。之后，加入过量的碘化钾，再用 0.4150 M 的硫代硫酸钠溶液滴定，需要 13.70 mL。

化学剂量计经常用于测定核反应堆附近的放射剂量，那里积累有大量的各种放射性核素。

3.1 选出与下列母核素对应的子核素，并指出每种情况下的衰变类型（ α 或者 β^- ）

母核素：

- a) ^{60}Co b) ^{90}Sr c) ^{226}Ra d) ^{137}Cs e) ^{212}Po

子核素:

- 1) ^{90}Zr 2) ^{137}Xe 3) ^{214}Rn 4) ^{222}Rn 5) ^{137}Ba 6) ^{60}Ni 7) ^{60}Fe 8) ^{208}Pb 9) ^{90}Y

放射性活度 A 与放射性核的数目 N 成正比 ($A = \lambda N$), 其中 λ 是衰变常数, 它和半衰期的关系是 $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ 。放射性活度的单位是贝克勒尔 (符号为 Bq): 1Bq 表示每秒有 1 个原子核衰变。

3.2 使用半衰期的数据, 计算下列样品的放射性活度 (以 GBq 为单位):

a) 1.3141 g $^{226}\text{RaCl}_2$

b) 1.0 mg $^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.5 mg $^{137}\text{CsNO}_3$

$T_{1/2}(^{226}\text{Ra}) = 1612 \text{ a}$, $T_{1/2}(^{90}\text{Sr}) = 29 \text{ a}$, $T_{1/2}(^{137}\text{Cs}) = 30 \text{ a}$.

3.3 解释为何 ^{226}Ra 对人类是危险的?

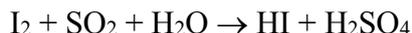
3.4 已知放射性核素 ^{64}Cu 可以衰变为 ^{64}Ni (通过电子俘获, 即核吸收一个内层电子) 和 ^{64}Zn (β^- 衰变)。电子俘获的半衰期是 20.8 小时, β^- 的半衰期是 32.6 小时。

a) 计算 ^{64}Cu 的平均半衰期。

b) ^{64}Cu 样品的放射性活度降低 10 倍需要多长时间?

第 16 题. 石油中水含量的测定

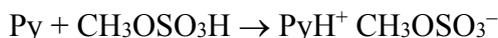
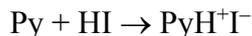
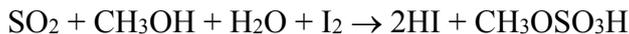
石油是阿塞拜疆最重要的矿藏。从化学的角度看，石油是大量不同天然化学物质混合物，包括有机物与无机物。在石油提炼的全过程中，无机杂质的含量控制都是至关重要的，特别是水。Karl Fischer 滴定是常用的测定多种有机物中含水量的方法之一，该方法基于 R. Bunsen 发现的反应：



- 1.1 指出反应中的氧化剂和还原剂。
1.2 配平这个反应，最小的整数系数之和是

A) 14 B) 9 C) 7 D) 10

由德国化学家 Karl Fischer 提出的试剂为吡啶、碘、二氧化硫和甲醇的混合物，因此，在滴定中发生如下的反应：



- 2.1 Fischer 试剂中吡啶的作用是什么？
2.2 下面那些可以代替吡啶的作用？
A) 咪唑 B) 吡咯 C) 肼 D) 正丁胺
2.3 然而，上面的滴定剂可能会导致各种副反应。写出 Fischer 试剂与下面化合物之间可能会发生的反应：

- a) 醛，RC(O)H
b) 酮，RC(O)R
c) 硫醇，RSH
d) 有机过氧化物，ROOH

指出当水中含有上述物种会导致结果偏大还是偏小。

- 3.1 Fischer 试剂在使用之前应当配置标准溶液，以便通过滴定剂消耗的体积确定含水量。试剂的配置方法如下：49 g 碘溶解在 158 g 吡啶中，在冷却下加入 38.5 g 液态二氧化硫，然后用甲醇稀释至 1 L。

a) 通过上面的数据，计算 Fischer 试剂的理论滴定量。（单位 mg/mL）

b) 如果滴定 5 g 的甲醇和水的混合物（水体积比为 1%），消耗了 19 mL 的滴定剂，计算实际 Fischer 试剂的滴定量。

c) 为什么结果有所不同？

d) 如果重算后硫醇含量为 1 wt%，滴定 1 g 溶解在甲醇中的含硫轻油样品消耗 7.5 mL 滴定剂，计算含硫轻油样品中的水含量。

3.2. 现代使用的不同样品的含水量测定法为库仑 Karl Fischer 滴定法。在滴定中碘由电化学方法产生，水的含量通过电量计给出。当体系中的碘停止生成时滴定到达终点。

a) 当 375.3 C 经过电量计，利用 Faraday 定律计算 10.0 g 样品中水的质量分数。

b) 一份 1.000 g 的蔗糖样品溶于 15 mL 甲醇和氯仿的混合溶液，当使用电量滴定这份溶液消耗了 567.2 C，而溶剂消耗 31.1 C，计算水和蔗糖的摩尔分数和质量分数。

第 17 题. 氧化与灵感

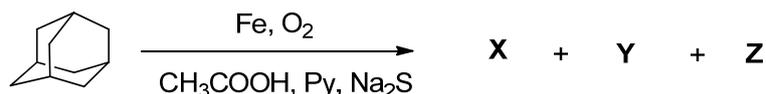
每个呼吸间，就有无穷的灵感进入我的身体。

我觉得有什么就像氧气一样自由而重要，那就是灵感。

(Sharad Sagar)

氧不仅是化学元素，而且是生命的要素。其最稳定的形式为双氧分子，O₂，在地球大气层中含量为 20.8%。任何形式的氧气都能氧化多种化合物，尤其是有机物。通过红外光谱，可以辨认不同的含氧官能团。比如 C=O 在 1750-1660 cm⁻¹ 处有强烈的特征吸收，O-H 在 3600-3000 cm⁻¹ 的区域有特征吸收。

饱和碳氢化合物与氧气作用最常见的就是燃烧。此外，一些其他的反应也用来生产各种含氧产物。例如，Gif 反应（名字来源于 Derek Barton 教授在工作地 Gif-sur-Yvette 发现了这个转化）即能在室温下利用空气氧化饱和碳氢化合物。下面，金刚烷氧化后得到三个产物：

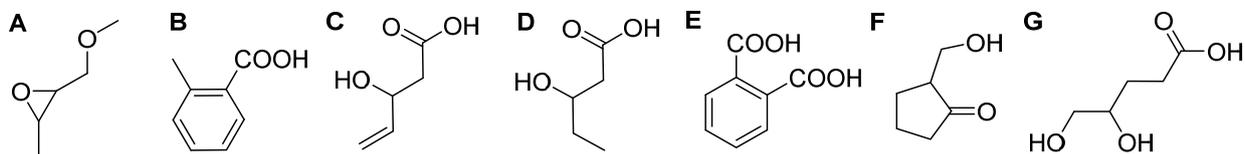


产物 X 和 Y 是异构体，Y 能轻易地转换为 Z。红外光谱显示，X 和 Y 在 3300 cm⁻¹ 处有吸收带，Z 的吸收带在 1720 cm⁻¹ 处。

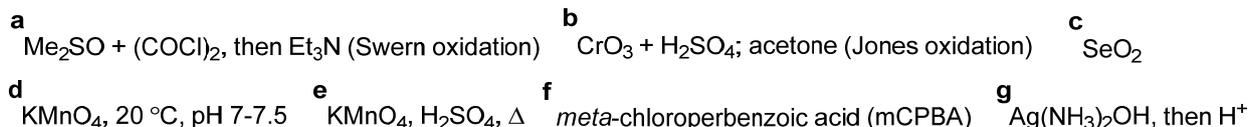
1. 写出 X-Z 的结构式。

当没有催化剂时，氧气的反应性很低。否则所有的有机物都将被氧气氧化。众多的氧化试剂被研究出用来选择性氧化各种不同的官能团。下面 7 个有机分子是由 7 种试剂氧化得到。

Products



Oxidants

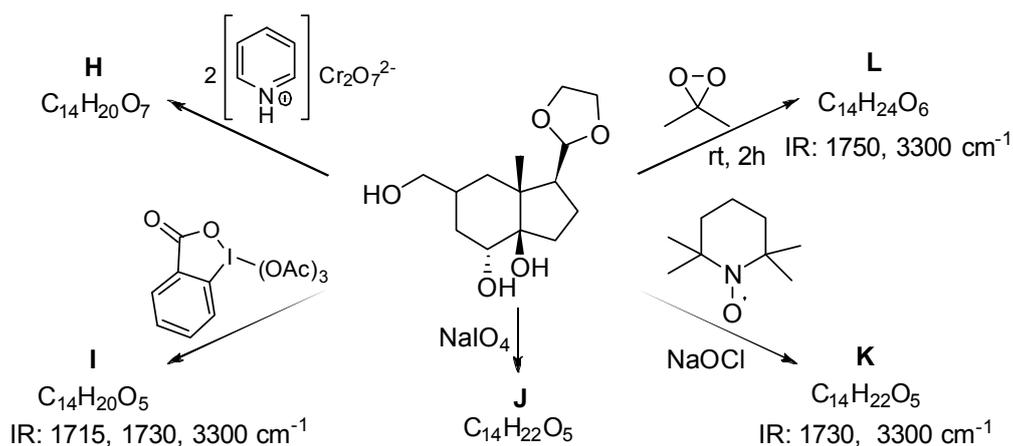


[译注：Products: 产物 Oxidants: 氧化剂 acetone: 丙酮 mCPBA: 间氯过氧苯甲酸]

这些氧化过程中没有发生C-C断裂。

2. 将产物和氧化剂匹配起来，并分别写出原料的结构。

同一底物的在不同化学选择性试剂氧化下得到下面不同的产物。

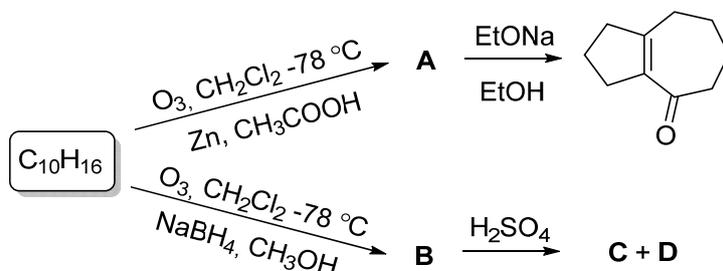


化合物 **I**、**J** 和 **K** 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 反应得到金属银沉淀。**H** 能由 **J** 氧化得到。1.44 g **L** 与金属钠反应得到 0.224 L 的氢气 ($P=1 \text{ atm}$, $T=273 \text{ K}$)。

3. 写出 **H-L** 的结构式。

第 18 题. 必不可少的臭氧

在 NMR 成为有机分子结构鉴定的主要方法之前, Schönbein 于 1840 年发现臭氧化反应, 大量用于确认分子中不饱和键的位置。假设你处于同样的时代里 (但是手上有现代的试剂), 你发现了碳氢化合物 $C_{10}H_{16}$ 可以发生下图中的转化。

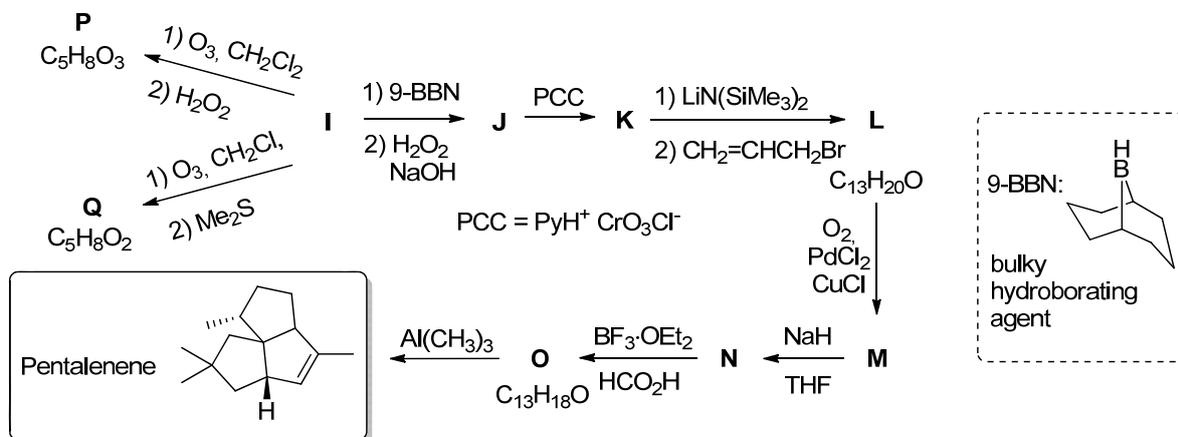


1. **C** 和 **D** 是初始碳氢化合物的异构体, **C** 经臭氧化后经碱性 H_2O_2 处理得到唯一产物, 而 **D** 同样处理后得到两种产物。据此写出碳氢化合物 $C_{10}H_{16}$ 以及 **A-D** 的结构式。

另一个碳氢化合物 **E** ($\omega_C = 90.6\%$) 经臭氧解 (1. $O_3, CH_2Cl_2, -78^\circ C$; 2. Me_2S) 生成三种羰基化合物—**F** ($C_2H_2O_2$)、**G** ($C_3H_4O_2$) 和 **H** ($C_4H_6O_2$), 比例为 3:2:1。初始碳氢化合物 **E** 不能使溴水褪色。

2. 写出碳氢化合物 **E** 以及臭氧解产物 **F-H** 的结构式。

碳氢化合物 **I** 有一个对称中心, 是 *pentalenene* 全合成的初始原料。



[译注: bulky hydroborating agent : 大体积硼氢化试剂]

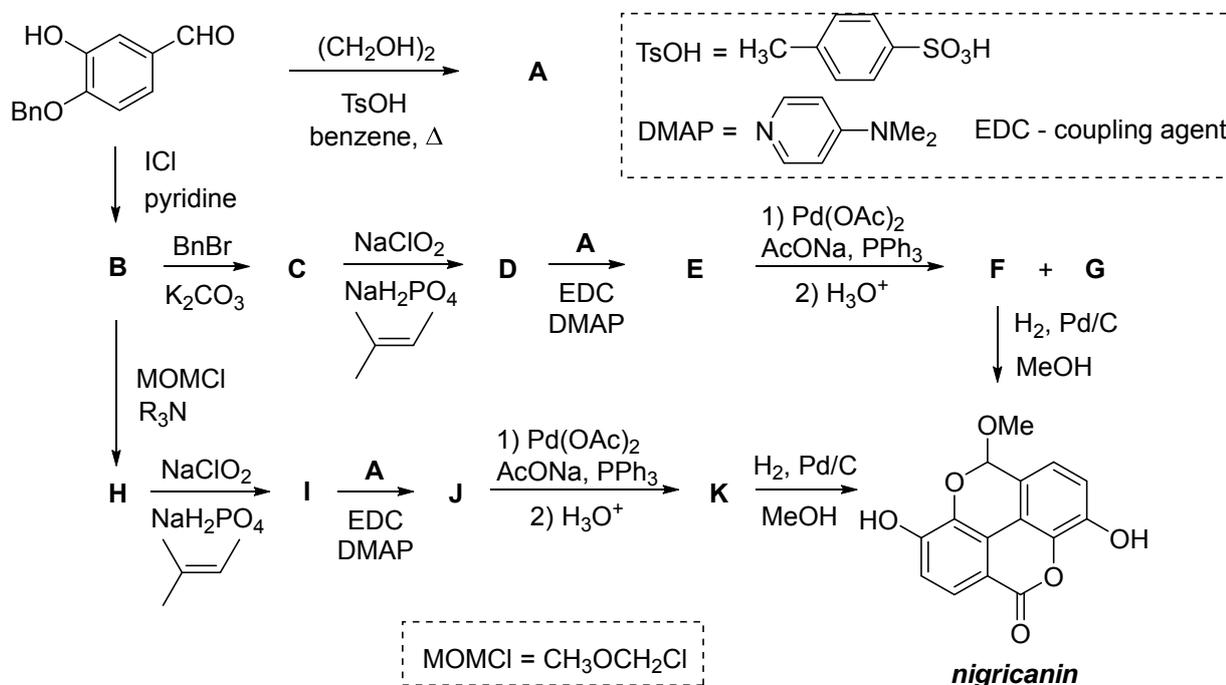
碳氢化合物 **I** 经臭氧化后得到 **P** 或 **Q** 取决于后处理的方式。化合物 **Q** 经 I_2 和 $NaOH$ 处理后

得到黄色的沉淀，含有 96.7%的碘。在碱性条件下，化合物 **Q** 转化为具有 4 种氢原子的化合物 **R** (¹H NMR 里 4 个明显信号积分面积比为 1:1:2:2)。 **R** 的分子式为 C₅H₆O。 **N** 具有双环的骨架，包含 **R**。分子 **O** 中具有三个环。

3. 写出 *pentalenene* 的合成路线。

第 19 题. 二合一

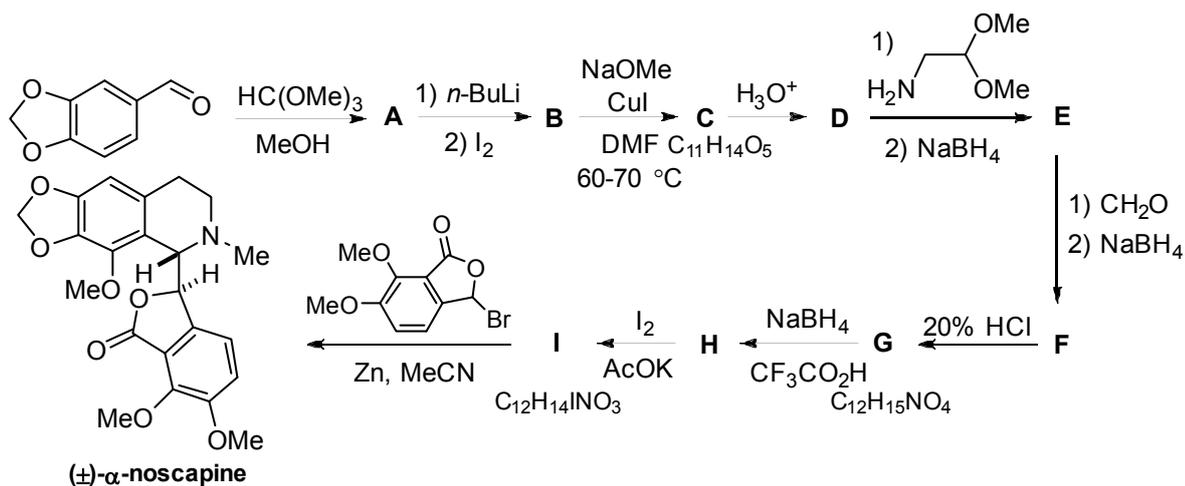
鞣花酸和其同族的化合物显示出有抗氧化，抗癌和其他几种生物功能。近期，鞣花酸的同系物 *nigricanin* 首次被合成出来。



分析这条线路，画出 **A-K** 的结构式，解释 **F** 和 **G** 的同分异构现象。**D** 和 **E** 的分子式分别是 $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{IO}_4$ 和 $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{IO}_7$ 。

第 20 题. 止咳药那可丁

(-)- α -Noscipine 是 1817 年 *P. Robiquet* 从罂粟中分离出的一种生物碱，被命名为“那可丁”。这种药品被证明有止痛和止咳的功能。它也被用来治疗癌症，中风，焦虑和一些其他的疾病。临床使用的(-)- α -Noscipine 从天然产物或是其外消旋体中提取。现有一些合成外消旋 α -noscipine 的方法，其中一条路线如下。

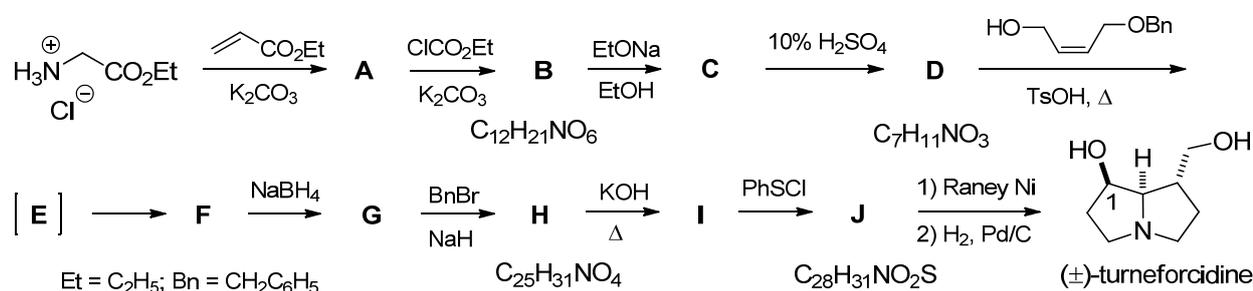


解读这条线路，画出 A-I 的结构简式。已知 G 是一种三环化合物。

第 21 题. 吡咯里西啶碱

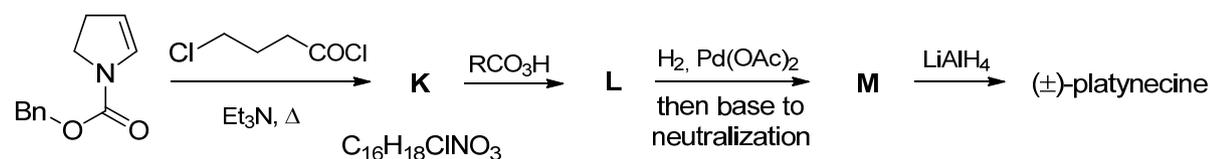
因宽广多样的生理学特性，吡咯里西啶碱和它们的非天然类似物在有机化学中占据着重要的位置。多羟基的吡咯里西啶碱组成一系列生物碱，其中许多通常涉及氮杂糖(或者含亚氨基的糖)，它们能够抑制各种糖苷酶，这对治疗糖尿病、流感、艾滋病和其他疾病有效。二羟基吡咯里西啶碱(±)-turneforcidine 的合成在路线 1 中给出。在这条路线中 **E** 是一种不稳定的中间体，自发进行 Claisen 重排得到产物 **F**。

路线 1



Turneforcidine 中 7 号 C 原子的的差向异构体，(±)-*platynecine* 通过路线 2 合成。值得注意的是，**K** 是[2+2]环加成的产物。

路线 2



分析这些路线，画出 **A-M** 和(±)-*platynecine* 的结构简式。

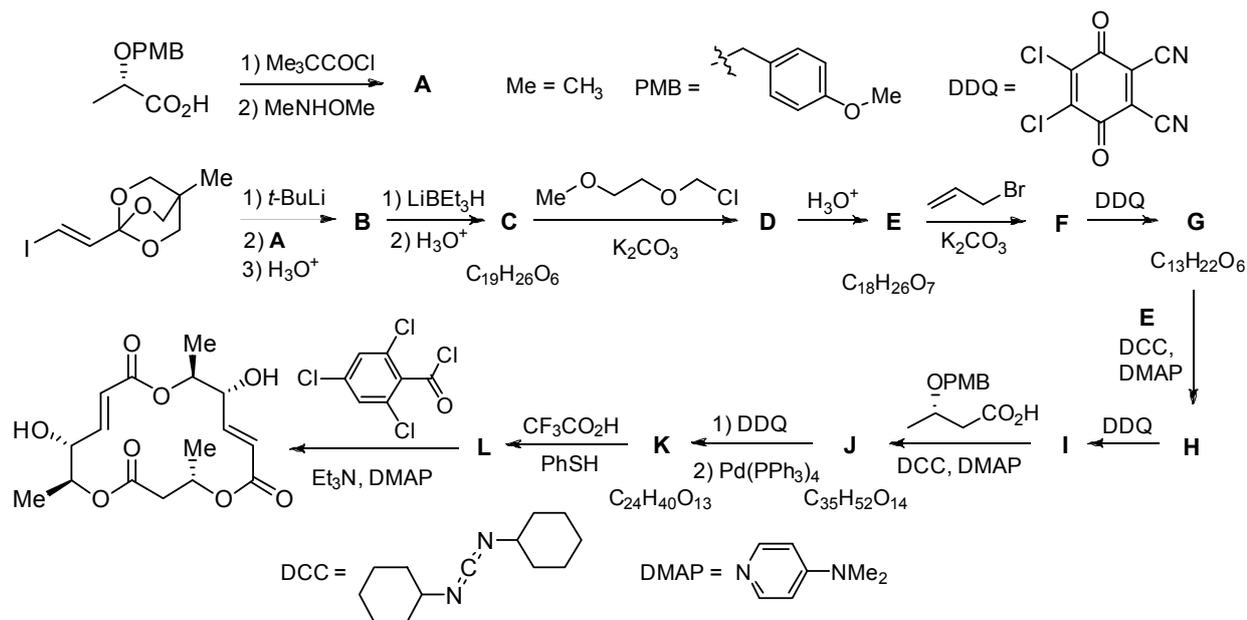
第 22 题. 松露的美妙香气

对于许多人来说，松露的香气和滋味极为美妙，这也是松露贵于黄金的原因。化合物 **X** 是黑孢松露香气的来源。0.108 g 化合物 **X** 与酸性介质中的 HgSO_4 反应生成一些沉淀 **Z** 并生成化合物 **A**。化合物 **A** 与过量 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 反应生成 0.432 g 单质银。将 0.648 g 化合物 **A** 燃烧产生的气体分成两等份，一份通入澄清石灰水，产生 1.62 g 沉淀，另一份通入 NaOH 溶液，然后加入过量 CaCl_2 溶液，产生 1.716 g 沉淀。

写出 **X**，**Z**，**A** 的结构式。计算沉淀 **Z** 的质量。假设所有反应完全进行。

第 23 题. 大环合成——魔力还是智慧?

对于有机合成化学家, 大环合成是一个充满挑战的问题。然而大自然高效地解决了这个问题, 许多菌类参与形成大环内酯聚酮化合物。其中之一, **Macrosphelide A**, 以其高效阻止癌细胞与内皮细胞之间作用而引人关注。许多合成路线已经报道, 其中一例使用乳酸 (2-羟基丙酸) 的衍生物为原料, 路线如下。



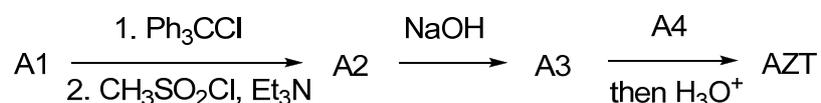
1. 理解合成路线, 写出化合物 A-L 的结构式。
2. 根据 IUPAC 命名法命名化合物 E。

第 24 题. “Baku 几点了”还是“对抗死亡”

注视水坑，看见里面的尘土，或是反射出的繁星。

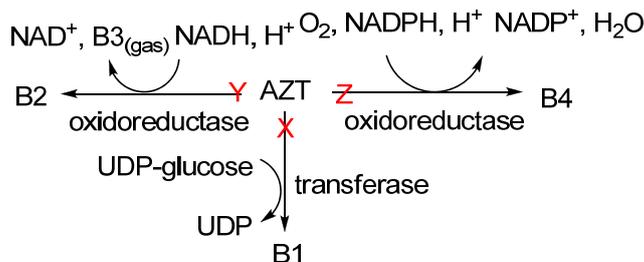
——Immanuel Kant

人们为了方便使用首字母缩写。但有时候所表达的含义并非绝对清楚明白。也因此，通常代表阿塞拜疆时间的 AZT，在药理学中有另一个含义，它也表示抵抗艾滋病最有效的一种药。核苷 **A1**，核酸的主要组成部分之一，是 AZT 的化学合成中的起始物料。**A1** 完全燃烧并经冷凝除水后，得到一种气体，该气体产物通过了 1 mol/L 的 KOH 溶液后体积减小为原来的 1/11。



- 核苷的构成模块是什么？
- 推断出 **A1**~**A4** 的结构。注意：
 - 无论以何等顺序排列，**A1** 中原子的数目都不能表示为等差数列或者等比数列
 - 所有的合成步骤都是亲核取代反应
 - **A4** 是一个二元化合物（质量分数中氮元素占 85.8%）
 - 在 **A3** 和 AZT 中最重的元素都是氧元素
- AZT 存在多少立体异构体？
- 给出 AZT 药物的全称。
- 提出 AZT 的抗病机理。

AZT 的新陈代谢过程是多样的，包括如下所示的几条途径（X，Y，Z）（图中都是平衡的方程）。X 是主要途径，生成更易溶的产物 **B1**，**B1** 和尿液一同排出体外。Y 途径生成细胞毒素产物 **B2**，**B2** 和 AZT 有相同的原子数目。被特殊细菌感染的病人体内发现 Z 途径，产物 **B4** 保留了 AZT 型的性质。



[译注: oxidoreductase: 氧化还原酶 glucose: 葡萄糖 transferase: 转移酶]

6. 画出 **B1**~**B4** 的结构。

2013 年上映的电影“达拉斯买家俱乐部”，获得了包括三个奥斯卡在内的许多大奖。电影改编自真实故事，描述了第一代 AZT 临床试验的模糊的结果。影片主角患有艾滋病，AZT 对他没有积极药效，于是他转向使用不被美国 FDA 授权的药品。后者之一就是物质 **D** 为基础的。

D（碳的质量分数为 51.17%）和核苷 **N**（核酸的主要组成部分之一，碳的质量分数为 47.57%）的不同仅仅在于一个原子。完全燃烧并经冷凝除水后，**D** 和 **N** 任何组分的混合物都生成气体产物，该气体产物通过 1 mol/L 的 KOH 溶液后体积减小为原来的 1/7。人们发现 **D** 在作用机制上模仿了 AZT。

7. 在不考虑 **D** 的结构的情况下，计算 **D** 中碳原子和氮原子的数目。

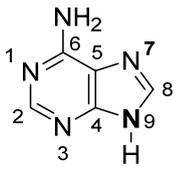
8. 画出 **D** 和 **N** 的结构。

9. 你支持“达拉斯买家俱乐部”中的主角认为 **D** 比 AZT 更拥有临床优势的观点吗？说说为什么内科医生过去常常一起给予患者 **D** 和 AZT。

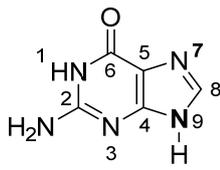
化合物 **D** 最终证实是一种药物前体。有许多厂商生产它的活跃代谢物 **M**（磷的质量分数为 17.23%，氧的质量分数为 35.62%）仅用于科研目的（不投入临床）。

10. 画出 **M** 的结构。

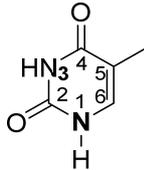
注：如果你想看上面提到的这部电影的话，检查一下你所在国家能接受的电影评级



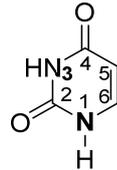
腺嘌呤



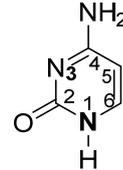
鸟嘌呤



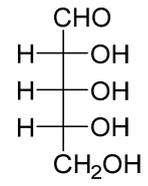
胸腺嘧啶



尿嘧啶



胞嘧啶

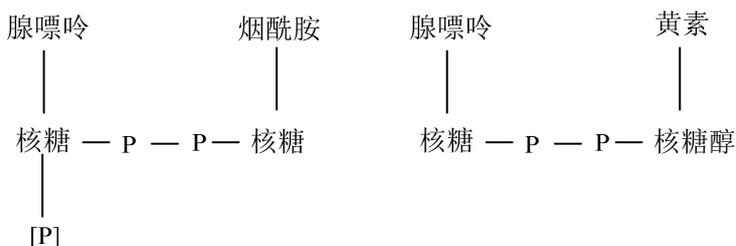


D-核糖

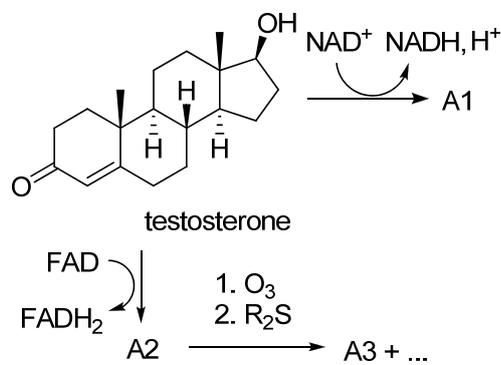
第 25 题. 一号酶

酶控制着各种生物化学进程, 使用酶学委员会(EC)编号能较好地地区分为数众多的各种各样的生物酶催化剂。这是一个基于酶促反应类型的四级分类方法, 每个特定的反应用四个不同的编号来描述。EC 编号中的最大分类中用数字 1 代表氧化还原酶, 酶催化的氧化/还原反应(H 原子、O 原子或电子从一种物质转移到另一种物质的过程)。这些反应对于能量转换和异型生物物质代谢都有着重要的意义。

分子氧化态的改变可以通过不同的方式实现, 这就需要将氧化还原反应促酶进行更详尽地分类。许多氧化还原反应需要辅助因子或辅酶。如烟酰胺腺嘌呤二核苷酸{磷酸盐}(NAD⁺{NADP⁺})或黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)一类的脱氢酶能去除两个氢原子并将它们传递给一个合适的有机受体分子。



1. 写下 NAD⁺作为辅酶氧化乙醇时的化学方程式, 并写出烟酰胺参与的半反应。
2. 有时脱氢酶的反应历程是由相关的辅酶或辅助因子决定的。如果已知 1.00g **A3** 用 Tollens` 试剂处理时可得到 7.52 克银沉淀, 写出以下路线中 **A1** 至 **A3** 的结构。

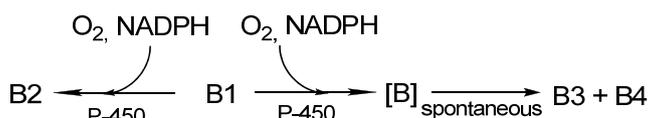


[译注: testosterone: 睾酮]

氧化酶催化来自 O₂ 的氧原子对有机基质直接的加成反应。这些酶可进一步细分为单氧化和双氧化酶, 这取决于加成上去的氧原子数目(数目为 1 和 2 的酶较有代表性)。单氧酶的另一

个氧原子被合适的反应物还原成水。细胞色素 P-450-依赖性单氧化酶是一个非常重要的类别。

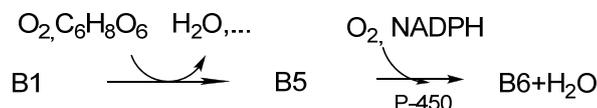
某芳香族化合物 **B1** 中 C 和 O 的质量分数分别为 77.75% 和 14.80%。**B1** 在大鼠肝微粒体中的代谢活动分为两个方面(参见下面的反应路线)。**B2** 在 ¹³C-NMR 谱图中显示出四个信号峰。在加入 1% FeCl₃ 溶液后, **B2** 和 **B3** 发生了颜色变化, 而 **B1** 在这种条件下并不发生颜色的改变。**B1** 与 **B4** 的组成元素相同。**B4** 在标准状况下是一种气体。



[译注: spontaneous: 自发]

3. 预测 **B1** 及 **B4** 的结构。写下平衡的反应方程式。

在缺氧条件下 **B1** 转换成 **B2** 的异构体 **B5**。这种转变需要维生素作为氧气受体。**B5** 的进一步氧化产物 **B6** 在 ¹H-NMR 谱中显示出两个吸收峰。



4. 画出 **B5** 和 **B6** 的结构以及两种形式的维生素。

与脱氢酶相似, 氧化酶也可将有机底物的氢原子转移至分子氧或 **X** 分子, 在这两种情况下最终形成水。苯酚的氧化可以通过下面的化学方程式来描述:



反应将经由一个自由基中间体进行并得到 **Y** 的同分异构体的混合物(其中 C 的质量分数为 77.4%)。

5. 画出 **X** 的结构。画出 **Y** 唯一在 ¹H-NMR 谱中具有酚的特征吸收的同分异构体。

第 26 题. 打倒天启四骑士的圣战

几个世纪以来，里海的油田广为人知。如今它以其丰富的生物资源吸引了越来越多的关注和研究，特别是藻类，被视为几乎取之不尽的独特的化合物的源泉。这些研究与全球开明的人类现在同一战线打击天启四骑士(征服、战争、饥荒和死亡)。

化合物 **X** 和 **Y** 已从 *Asparagopsis armata* (一种红藻) 中分离出来。它们在自然界很少被发现，且 **X** 和 **Y** 属于同一类的有机化合物。一个 1.000 g 的 **Y** 样品在充足的氧气氛围中加热至高温并燃烧，随后用过量的氢氧化钙水溶液将无色气体混合物完全吸收(25°C, 1 atm)，得到 1.620 g 的白色沉淀。在上层清液中添加过量的硝酸银溶液得到 1.786 g 的有色沉淀。

还已知：

- 将 **Y** 的燃烧产物冷却，在 0 °C 到 150 °C 间不会产生凝聚相；
- 白色沉淀是单个化合物；
- X** 和 **Y** 的摩尔质量小于 275 g/mol；
- 在 **X** 和 **Y** 中任何元素的原子数目均不超过 3 个。

1. 在 **Y** 的分子式未知的情况下，推断 **Y** 中可能包含的元素。
2. 在 **Y** 的分子式未知的情况下，写出以 **Y** 分子中的原子个数为未知数的方程。这个方程是否能帮助确定 **Y** 的分子式？
3. 使用提供的所有数据确定 **Y** 的分子式。
4. 用银氨溶液代替上述实验中的硝酸银溶液是否将改变沉淀的质量和颜色？计算 AgBr 在 1.0mol/L NH₃ 中的溶解度($K_{sp}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$ ，银氨络合物的逐级稳定常数 K_1 和 K_2 分别是 $10^{3.32}$ 和 $10^{3.92}$)。

将 1.000 克的 **X** 样品进行上述分析，得到有色气体混合物(250°C, 1 atm)，通过过量的氢氧化钙水溶液得到 0.756 g 单一的白色沉淀后。向上层清液中加入硝酸银溶液，仍得到了一种有色沉淀。

已知分子 **X** 和 **Y** 仅一种元素不同，**Y** 比 **X** 多一个该种元素的原子。**X** 可以以对映体的混合物形式存在，而 **Y** 仅有几何异构体。此外，**Y** 与 0.1 mol/L KOH 水溶液在室温下反应。

- 推导出 **X** 的分子式并画出结构。
- 画出所有可能的几何 **Y** 的同分异构体。
- 基于理论分析, **X** 和 **Y** 可能打败哪些天启骑士?

物质 **Z**(O 的质量分数为 41.00%)与 **X** 和 **Y** 属于同一个类化合物。然而 **Z** 只在一些植物的叶子中被发现过,从来没有在海藻被发现。

1.000 g 的样品 **Z** 在充足的氧气氛围中燃烧,随后燃烧产物无色气体(25°C,1 atm)用过量的氢氧化钙水溶液完全吸收,得到 3.065 克的白色沉淀。与 **X** 和 **Y** 相比,在向上述实验得到的上层清液加入过量的银氨溶液后没有沉淀形成。

还已知:

- Z** 的一个气态燃烧产物密度为 1.43 g/L(在 34°C,750 Torr 下测量);
- 在 **Z** 分子中任何元素的原子数都不超过 3.

- 写出 **Z** 的分子式与结构式。

Z 及其钠盐对所有哺乳动物都有剧毒。

- 生物体中生成 **Z** 的部位以及哺乳动物体内 **Z** 的代谢途径的相关知识可以作为武器对抗某些天启骑士。思考后给出是哪些天启骑士?

IChO 安全规则与管理条例

从国际化学奥林匹克 (IChO) 规定中摘取

§ 12 安全

- (1) 实验中, 参与者必须穿戴实验服与护目镜。参与者应自带实验服。其他实验工作安全措施由主办方提供。
- (2) 处理液体时, 必须为每一个学生提供洗耳球。严禁用嘴吸液。
- (3) 严格禁止使用剧毒物质(GHS 危险说明 H300, H310, H330)。不推荐使用有毒物质, 若采取特殊保护允许使用。有 GHS 危险说明 H340, H350, H360 的物质(证实有致变异, 致癌, 致畸作用) 不能在任何情况下使用 (危险品分类定义见附录 B)。
- (4) 涉及学生安全的具体的建议以及化学品的处理及处置可在附录 A 1, A 2 与 B 中找到
 - a) 附录 A 1: 学生的实验室安全规定
 - b) 附录 A 2: IChO 主办方的安全规定与建议
 - c) 附录 B : 包括危险符号与化学品全球统一系统(GHS)的说明的参考, 将在在 IChO 中使用的标签与物质分类

附录 A

A1: 学生的实验室安全规定

学化学的所有学生必须认识到不能完全避免有毒物质。化学家必须学会用适当的方法处理所有物质。并不希望所有参与 IChO 的学生知道每一个化学品的危害。竞赛主办方会假定参与的学生知道基本的安全程序。例如, 主办方会假定学生知道在绝对禁止实验室饮食与吸烟。

除了基本的安全考虑, 学生应已知道一些特殊规定, 列出如下, 在竞赛中必须遵守。如果在实验考试中有任何关于安全程序的问题, 学生应该毫不犹豫的询问管理者。

对于个人的保护规则:

1. 在实验室应随时佩戴护目镜, 如果学生戴隐形眼镜, 必须佩戴全方位护目镜。主办方会提供护目镜。

2. 需要穿好实验服。每个学生自行准备。
3. 为了个人安全建议穿长裤与封闭的鞋子。长发与宽松衣物应扎好。
4. 禁止用嘴吸液。必须给每个学生提供洗耳球。

处理物质的规定：

1. 处理有害物质的特殊介绍包含在主办国家的实验考试的程序中。所有潜在的危险物质会用 GHS 符号标记。每个学生应认得这些符号且知道含义 (见附录 B)。
2. 不要盲目将化学品倒入水槽。遵守主办国家提供的所有处置规则。

A2: IChO 主办国的安全规定与建议

当然可以假设所有参加 IChO 的学生至少有中等的实验室安全程序的经验。然而，保证仔细考虑学生安全是国际评审团与主办国的责任。参照学生在实验室的安全规则，表明学生对他们自己的安全负一定责任。其他的安全事项取决于实验试题，年年变化。因此主办国家的试题组织者应对下面列出的部分负责。组织者因细心测试实验试题以确保安全。最好的办法是让与 IChO 参与者的水平差不多的学生实验。

对东道主国家的要求 (参见 A1):

1. 实验考试时，紧急急救治疗应可供使用。
2. 必须使学生了解处理有害物质的正确方法。
 - a) 实验考试的书面说明应包含处理每种有害物质的具体方法。
 - b) 所有含有害物质的容器必须有准确的使用国际公认的符号的标签 (见附录 B)。
3. 化学处理废弃物的说明应在实验考试的书面说明中被提供给学生。对环境有害的化学品应使用废物收集容器进行回收。
4. 实验题目中药品用量应该被设计为适当量 (换言之，最少量)。
5. 实验室设施的选择应注意以下几点：
 - a) 每位学生不仅要有足够的操作空间，还应该与其他学生保持安全距离。

- b) 实验室中应当有充分的通风，需要时，还应有足够多的通风橱。
 - c) 每个实验室都应有至少两个出口。
 - d) 附近应有灭火器。
 - e) 电气设备应该被置于特定位置并处于安全状态。
 - f) 应有可用于清理泄漏的相应设备。
6. 建议在实验室里一名监考老师负责四位学生，以充分保证安全。
7. 主办单位在 IChO 中应遵循使用有毒，有害或致癌物质的国际准则。

附录 B:

危险品警示标志和危险品分类

在 IChO 实验考试中使用的化学药品需要根据由联合国颁布的 GHS 安全说明进行标注（链接 http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html）。若主办国有本国的 GHS 安全声明，主办国应用本国的药品分类方法。若主办国无相关说明，则采用由化学试剂公司提供的药品分类方法。

GHS 危险说明（未翻译）

Code	Hazard Statement
Physical Hazards	
H225	Highly flammable liquid and vapor
H232	May form combustible dust concentrations in air
H260	In contact with water releases flammable gases which may ignite spontaneously
H271	May cause fire or explosion; strong oxidizer
H272	May intensify fire; oxidizer
H290	May be corrosive to metals
Health hazards	
H301	Toxic if swallowed
H302	Harmful if swallowed
H303	May be harmful if swallowed
H304	May be fatal if swallowed and enters airways
H311	Toxic in contact with skin
H314	Causes severe skin burns and eye damage
H315	Causes skin irritation
H316	Causes mild skin irritation
H317	May cause an allergic skin reaction
H318	Causes serious eye damage
H319	Causes serious eye irritation
H320	Causes eye irritation
H332	Harmful if inhaled

H333	May be harmful 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
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure
Environmental hazards	
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

实验部分

第 27 题. 用络合滴定法测定镍和铜镍合金中镍的含量

镍可以与某些金属如铜、铁、铬等形成单相固溶体。其中铜镍之间可无限固溶，形成的铜镍合金，被称为 cupronickels。其机械性能大致取决于它的组成。最常见的铜镍合金往往含有 10% 到 45% 的镍。

富铜合金（含有~70–90%铜）具有较好的耐腐蚀性、导电性、可塑性和抗高温性。这些特点使得富铜合金在以下各种工业生产应用中广泛使用：海水耐蚀设施的建设比如石油钻井平台（这对于阿塞拜疆来说十分重要！）、凝汽器系统、海水淡化厂、回路冷却和弹药制造。人们往往在富铜合金里添加少量其它元素来改善合金的性能：在海洋中应用最广泛的两种合金分别含有 2% 的铁和锰。镍含量为 45% 的铜镍合金其电阻与温度几乎无关，因此它往往用于高精度电阻与热电偶的生产。含 25% 镍并添加 0.05-0.4% 锰的铜镍合金常用于制造硬币和奖章。

目前使用最广泛的测定钢或合金中镍含量的方法是让镍与丁二酮肟反应并形成沉淀，随后对其称重。镍也可以用含 Ni^{2+} 的溶液与 KI 或 KCN 反应后用硝酸银返滴。

只有少量金属离子比如 Zn (II)、Cu (II)、Ca (II)、Mg (II) 等由于可以与 EDTA 迅速形成配合物才可以通过直接 EDTA 滴定法。由于 Ni (II) 的 EDTA 络合物形成较慢，所以经常使用返滴定法来测定镍的含量：EDTA 过量以确保完全反应，未反应的 EDTA 通过 Ca (II) 或 Mg (II) 来滴定，随后金属与指示剂（如铬黑 T）形成有色配合物（如铬黑 T）指示终点，其与镍的 EDTA 络合物相比更不稳定。

在本实验中，你将先在柠檬酸或酒石酸存在的氨性缓冲液中用丁二酮肟沉淀镍*，然后用铬黑 T 为指示剂络合滴定来测定金属含量**。

提示：

* 在这个阶段，镍与丁二酮肟形成的络合物可以称重来测定含量。然而，它需要干燥至恒重，这可能耗费大量时间。

** 此方法在镍质量分数小于 0.5 % 的铜合金中仍可以得出不错的结果。

试剂与药品:

- 合金样品, ~0.5 g; 或者样品溶液(其中含有 1 g/L Ni²⁺, 0.5-0.7 g/L Fe³⁺, 5-6 g/L Cu²⁺)
- 1: 1 稀硝酸
- 1: 1 稀盐酸
- 1: 1 稀硫酸
- 柠檬酸或酒石酸
- 浓氨水
- 丁二酮肟 (10 g/L 乙醇溶液)
- 10% NH₄Cl 溶液
- 5 M NaOH 溶液
- 3% H₂O₂ 溶液
- 铬黑 T (铬黑 T : NaCl=1:100 混合固体)
- 标准 0.05 M EDTA 溶液: 将 18.61 g 乙二胺四乙酸二钠二水合物固体溶解在 500 mL 蒸馏水中, 把混合物转移进容量瓶, 定容至 1 L
- 氨-氯化铵缓冲溶液, pH=10: 将 70 g NH₄Cl 溶解在 600 mL (~15 M) 浓氨水中然后稀释至 1 L
- 0.05 M MgSO₄ 溶液: 将 12.33 g 七水合硫酸镁溶于 500 mL 蒸馏水中, 然后定容到 1 L

物质	名称	状态	GHS 危害说明
HNO ₃	硝酸	水溶液	H290, H314, H318
C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ ·2H ₂ O	乙二胺四乙酸二钠盐二水合物, Na ₂ H ₂ EDTA·2H ₂ O	固体	H302, H315, H319, H335
HCl	盐酸	水溶液	H314, H318
H ₂ SO ₄	硫酸	水溶液	
C ₆ H ₈ O ₇	柠檬酸	固体	H319
C ₄ H ₆ O ₆	酒石酸	固体	H315, H319, H335
NH ₃	氨水	水溶液	H314, H400
C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	丁二酮肟	乙醇溶液	H232
NH ₄ Cl	氯化铵	水溶液	H302, H319
NaOH	氢氧化钠	水溶液	H314, H271, H302, H314
H ₂ O ₂	过氧化氢	水溶液	H333, H402
C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa	铬黑 T	固体	H319
NaCl	氯化钠	固体	未列出
MgSO ₄ ·6H ₂ O	硫酸镁	固体	未列出

仪器与设备:

- 分析天平 (± 0.0001 g)
- 250 mL 与 400 mL 烧杯
- 表面皿

- 可加热的磁力搅拌器
- 100 mL 与 500 mL 容量瓶
- 滤纸 (3 张)
- 漏斗
- pH 试纸
- 25 或 50 mL 滴定管 (2 个)
- 用于给滴定管加液的漏斗
- 10 mL 移液管
- 100 mL 锥形瓶 (3 个)
- 10 或 25 mL 量筒,
- 洗瓶

实验步骤:

A. MgSO₄ 溶液的标定

- 1) 将一个滴定管装满 EDTA 溶液。转移 5.00 mL EDTA 溶液至 100 mL 锥形瓶。加 3-4 mL 氨缓冲溶液调节 pH 到 10。加入 20-30 mg 铬黑 T 指示剂。
- 2) 将另一个滴定管装满硫酸镁溶液。在剧烈搅拌下, 用硫酸镁滴定 EDTA 从蓝色至紫色。记录所消耗的硫酸镁溶液体积。重复滴定直至得到固定结果。

硫酸镁的浓度可以通过以下方程得到:

$$C_1 = V_0 \cdot C_0 / V_1$$

其中 V_0 是用来被滴定的 Na₂H₂EDTA 的体积,

V_1 是滴定所耗的硫酸镁的体积,

C_0 是标准 EDTA 溶液的浓度。

B. 溶解合金样品(此部分的实验必须在通风橱中进行) (如果你准备的是样品溶液则跳过此部分)

- 1) 准确称量样品质量, 将其转移至 250 mL 烧杯中, 然后加入 15 mL 1:1 稀硝酸, 用表面皿盖住瓶口。
- 2) 缓缓加热溶液至煮沸直到样品溶解完全 (应该剩余约 5 毫升溶液)。将溶液转移到 500 毫升容量瓶中, 冲洗表面皿和烧杯, 并将洗涤液也转移到容量瓶中, 稀释至标记处。
- 3) 如果合金样品不能完全溶解 (因为它可能含有 W 和/或 Si), 加热蒸干溶液, 加 10 mL

1:1 盐酸并再烘干。用 10 mL 浓盐酸溶解固体，100 mL 蒸馏水稀释。使用双层滤纸和一个长颈漏斗滤去析出的钨酸。用热的稀盐酸溶液洗涤沉淀直到没有 Ni^{2+} 离子检出（用丁二酮肟测试）。

4) 如果样品含有超过 0.1% 的 Si，加 10 mL 1:1 硫酸然后蒸发至有大量的酸雾冒出。冷却溶液并小心加入约 10 mL 冷水。随后加入 100 mL 热水加热溶解残留固体。滤出沉淀的硅酸，并用热水洗涤沉淀物。转移不含 W 和/或 Si 的溶液到 500 毫升容量瓶中，定容。

C. 丁二酮肟镍(II)的沉淀

1) 转移 50.00 mL 待测试液至 400 mL 烧杯中，加水至 200 mL 然后添加 6–8 g 柠檬酸或酒石酸。加热至完全溶解。用 5–10 mL 氨缓冲溶液调节 $\text{pH}=4-5$ (用 pH 试纸检测 pH)。

2) 边搅拌边滴加 25 mL 丁二酮肟乙醇溶液，加入 2-3 mL 浓氨水使溶液 $\text{pH}=10$ 。然后加入相同量的浓氨水使得氨过量。你会观察到丁二酮肟镍(II)的沉淀生成。

3) 如果在调节 pH 时，铁以氢氧化物的形式沉淀出来，则应该补加柠檬酸或者酒石酸。

4) 加热溶液至微沸（不要使溶液长时间沸腾），然后在温暖的地方静置 40-50 min。

5) 过滤并用热水洗涤 4-5 次。然后用 30-50 mL 1:1 盐酸洗脱沉淀至 400 mL 烧杯中，然后用热水冲洗确保完全转移。如果沉淀并没有溶解，加热溶液并微微搅拌。

6) 冷却溶液至室温，然后转移到 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

D. Ni^{2+} 的滴定

1) 转移 10.00 mL 待测 Ni^{2+} 溶液到 100 mL 锥形瓶中。用 4-6 mL 氨缓冲溶液调节 pH 至 10 然后添加 10.00 mL 标准 EDTA 溶液。加入 20-30 mg 铬黑 T 指示剂。此时溶液应为蓝色。

2) 在一个滴定管里加入硫酸镁标准溶液，然后记录初始读数。滴定溶液至紫色。记录终止读数。重复滴定直到得到准确数据。

3) 利用硫酸镁的消耗体积和镁的浓度来计算滴定镍时消耗了多少 EDTA 溶液。

问题及数据分析

1. 试写出以下过程中发生的反应方程式：

- 合金样品溶于硝酸中；
- 试液用硫酸镁溶液滴定；

2. 试解释在沉淀丁二酮肟镍(II)时酒石酸和柠檬酸的作用并写出对应的方程式。

3. 为什么要将镍以丁二酮肟配合物的形式沉淀出来？Cu 和 Mg 会如何干扰滴定？请写出相对应的化学方程式。

4. 请解释为什么滴定液的 pH 值要在 10 左右。若要计算，请使用以下配合物生成常数：

$$K_{[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}} = 4.2 \times 10^{18}, K_{[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}} = 4.9 \times 10^8。$$

5. EDTA 在 pH=10 时主要以什么形式存在？试计算 HEDTA³⁻和 EDTA⁴⁻的分布系数。提示：H₄EDTA 是一种弱酸，其酸式解离常数为 $K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2.1 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6.9 \times 10^{-7}$, $K_4 = 5.5 \times 10^{-11}$ 。

6. 推导出溶液中 Ni²⁺的浓度的表达式。计算在合金中 Ni 的含量。

第 28 题. 铅银混合合金的含量测定

银和铅在合金中可以共存，例如 Sn-Ag-Pb 或 Pb-Ag 合金，往往被应用于轴承装置，压舱物，铸造，焊接和辐射屏蔽方面。合金往往有 30-90%的铅和 1-5%的银。常用氧化还原滴定法滴定这一类金属的含量。

在本实验中，你将使用氧化还原滴定法来滴定 Pb-Ag 合金。

试剂与药品:

- 包含铅和银的合金样品，或者每 100 mL 含有 500-1000 mg Pb 以及 70-190 mg Ag 的试液
- 氨水 (25% 浓氨水与水 1:1 混合)
- 草酸饱和溶液
- 0.0100 M 高锰酸钾标准滴定液
- 1 M 硫酸
- 4 M 硝酸
- 硫酸铁铵饱和溶液
- 0.0100 M 硫氰化铵标准溶液

物质	名称	状态	GHS 危害说明
NH ₃	氨水	水溶液	H314, H400
C ₂ H ₂ O ₄	草酸	水溶液	H314, H318
KMnO ₄	高锰酸钾	水溶液	H272, H302, H400, H410
H ₂ SO ₄	硫酸	水溶液	H314, H290
HNO ₃	硝酸	水溶液	H290, H314, H318
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	硫酸铁铵	水溶液	H315, H319
NH ₄ SCN	硫氰化铵	水溶液	H332, H412

仪器与设备:

- 分析天平 (± 0.0001 g)
- 电热套
- 滤纸或玻璃漏斗
- 25 mL 滴定管 (2 个)
- 用于给滴定管加液的漏斗
- 10.00 mL 移液管
- 洗耳球或移液管吸注器
- 100 mL 锥形瓶

- 100 mL 容量瓶
- 100 mL 和 250 mL 烧杯
- 量筒
- 装草酸溶液的废液瓶

实验步骤:

A. 合金样品的分解

(选做, 可以省略。如果省略, 可以依照**试剂与药品**中的溶液组成配置试样)

精确称量~250 mg 样品并将它转移至烧杯中。小心地添加 5 mL 浓硝酸(由于产生有毒的 NO₂ 气体, 此部分需在通风橱中进行)。小心加热溶液。当样品完全溶解时将溶液蒸发至近干去去除大部分过量的硝酸(避免蒸发出盐, 因为其可能发生水解。如果出现盐, 添加少量的盐酸溶解残渣)。让溶液冷却至室温。

注意! 硝酸具有很强的腐蚀性。当你处理热溶液时, 小心溶液溅出和蒸汽灼伤。

B. 铅的分离

通过蒸发在阶段 A 的干燥得到的溶液来去除大部分酸, 随后将固体溶解在水中(如果使用试样溶液而不是一个真正的合金溶液跳过此步)。将溶液煮沸, 然后加入约 10 mL 草酸饱和溶液, 观察沉淀的形成。避免草酸大过量。为使部分沉淀溶解, 加入 1:1 氨水溶液数滴。

注意! 氨溶液具有腐蚀性, 而且有一种不友好的气味! 不使用时保持瓶塞关紧。

C. 铅的滴定

加热溶液来去除过量的氨, 并用流水迅速冷却。用玻璃漏斗过滤溶液。保存滤液。用冷水洗涤滤饼, 然后在热的 1 M 硫酸中加热溶解并补加增加少量的酸。将所得溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 并加水定容。用 0.0100 M 高锰酸钾标准溶液来滴定试样中的草酸。

注意! 草酸溶液有毒。不要直接将草酸溶液倒入下水道。用废液缸来收集多余的草酸溶液。

D. 银的滴定

向 C 中得到的溶液里加入 10 mL 4 M 硝酸和 1-2 mL 硫酸铁铵溶液。使用标准的硫氰化铵溶液来滴定直到溶液变成红褐色。摇晃锥形瓶使颜色褪去。然后继续滴定溶液至红色。

问题及数据分析

1. 试写出以下过程中发生的反应方程式：

a) 沉淀形成 (步骤 B)；

b) 沉淀部分溶解 (步骤 B)，

c) 草酸铅的溶解 (步骤 C)，

d) 高锰酸钾滴定草酸 (步骤 C)。

2. 解释在步骤 D 中 Fe(III) 的作用。

3. 计算试样中铅和银的含量。

第 29 题. 用络合滴定法测定铁-铬-锌合金中各组分含量

铬铁是一种铁-铬合金，主要（超过全球使用量的 80%）用于不锈钢生产。常在表面镀锌以提高材料的耐腐蚀性。此过程往往采用电镀方式。精确的控制锌，铁，铬在电镀产物中的含量尤为重要。常见的分析各元素含量的方法是将合金样品溶于浓硝酸，再用后续方法测定各种元素的含量。

多组分系统的分析经常被各组分间的相互反应干扰。各种分离方法（如沉淀法，萃取法）和掩蔽方法能避免这种干扰。然而，现今的研究致力于研究不通过分离过程，仅通过特定顺序测定各元素含量以防止组分间相互反应造成的干扰。这种方法经常基于诸如改变 pH 等简单操作。

在本实验中，你将通过题目中所给的顺序，分析待测溶液中的铁（III），铬（III）和锌（II）的含量。

试剂与药品：

- 溶解镀锌合金样品的待测试液(包含浓度为 0.1~0.3 mol/L 的 Fe^{3+} ， Zn^{2+} ， Cr^{3+} 的标准溶液)
- 盐酸，1 mol/L
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ，标准溶液，0.025 mol/L
- 乙酸缓冲溶液，缓冲 pH 区间：5.5-6.0，其中乙酸浓度 0.1 mol/L
- CuSO_4 标准溶液，0.025 mol/L
- 蒸馏水
- 指示剂：
 - 5-磺基水杨酸水溶液水溶液，5%
 - PAN[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]的乙醇溶液，0.1%
 - 广泛 pH 试纸

物质	名称	状态	GHS危害说明
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$	乙二胺四乙酸二钠 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$	水溶液	H302, H315, H319, H335
HCl	盐酸	水溶液	H314, H318
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	乙酸钠	水溶液	H303, H316, H320, H333
CuSO_4	硫酸铜	水溶液	H301, H400, H410
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$	5-磺基水杨酸	水溶液	H315, H319
$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚) (PAN)	乙醇溶液	未列出

仪器与设备:

- 电炉
- 漏斗（用于给滴定管加液）
- 滤纸
- 100 mL 容量瓶
- 1 mL 和 10 mL 移液管
- 25 mL 或 50 mL 滴定管(2 个)
- 200 mL 锥形瓶(3 个)
- 10 mL 量筒(2 个)
- 胶头滴管

实验步骤:**A. 样品预处理**

使用 100 mL 的容量瓶与蒸馏水，将本实验提供的样品试液稀释 10 倍，制成待测溶液。待测溶液中的 Fe^{3+} ， Zn^{2+} ， Cr^{3+} 离子浓度需在区间 0.01-0.03 mol/L 内。

B. 测定 Fe^{3+} 离子浓度

将 10 mL 待测溶液移入 200 mL 锥形瓶中，加入约 20 mL 蒸馏水，加入约 5 mL，1 mol/L 的盐酸，将样品液 pH 调至 1 左右（用 pH 试纸检验 pH），最后，加入 1 mL 5% 的磺基水杨酸水溶液（指示剂），充分搅拌。

用 0.025 mol/L 标准 EDTA 溶液滴定样品液，直至样品液颜色由紫色变为黄绿色。记录所使用标准液体积（ V_1 , mL）。如有需要可重复滴定。

C. 测定 Zn^{2+} 离子浓度

在 B 中滴定处理后的样品液中加入 5~6 mL 乙酸缓冲溶液，将其 pH 调至 5~6。再加入 3-5 滴 PAN 指示剂，充分搅拌。

用 0.025 mol/L 标准 EDTA 溶液滴定样品液，直至样品液颜色由粉色变为黄绿色。记录所使用标准液体积（ V_2 , mL）。如有需要可重复滴定。

D. 测定 Cr^{3+} 离子浓度

因络合物形成过慢,不可用 EDTA 溶液直接滴定 Cr^{3+} 离子。因此我们使用返滴定的方法：加入过量的 EDTA 标准溶液，并用 Cu^{2+} 离子滴定未反应的 EDTA。

向步骤 C 中滴定完的溶液中加入过量的 EDTA 标准溶液(20 mL)，充分搅拌并将混合液煮沸约 5 分钟，静置，待溶液冷至室温后加入 3-5 滴 PAN 指示剂，充分搅拌。

用 0.025 mol/L 标准 CuSO₄ 溶液滴定样品液，直至样品液颜色由酒红色变为蓝紫色。记录所使用标准液体积 (V₃, mL)。如有需要可重复滴定。

问题及数据分析

1. 写出并配平下述步骤发生的反应方程式：

- a) 将合金样品溶于浓硝酸
- b) 待测试剂与Na₂H₂EDTA发生反应

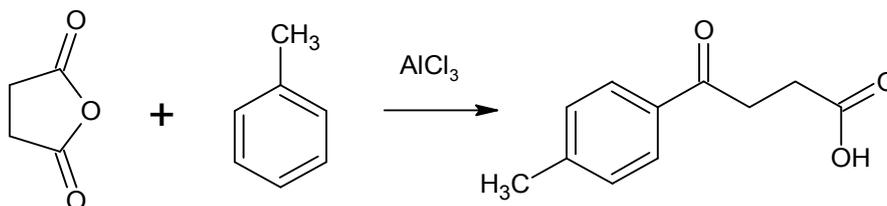
2. 推导出计算试验溶液中Fe³⁺，Zn²⁺，Cr³⁺离子浓度的公式，并计算这些离子的浓度。

3. 计算 pH=1 时 H₂EDTA²⁻ 的分布分数。EDTA为一元弱酸，其电离常数为：K₁=1.0×10⁻²，K₂=2.1×10⁻³，K₃=6.9×10⁻⁷，K₄=5.5×10⁻¹¹

第 30 题. 3-(4-甲基苯甲酰基)丙酸的合成

Friedel-Crafts反应（傅-克反应）是由C.Friedel 和J.Crafts于1877年在巴黎大学发现的一类对芳环进行酰化、烷基化的反应。

Friedel-Crafts反应使得芳环与合适的酰化试剂（酰卤或羧酸酐）在强路易斯酸的催化下，在芳环中引入酰基。现今这是一个重要的合成芳香酮和烷基芳香酮的方法。芳香酮和烷基芳香酮是合成药物，染料和其它商业化化合物的重要中间物。



Friedel-Crafts烷基化相较于酰基化在合成中使用较少，因为该反应会生成多烷基化的混合物。幸运的是，该问题能通过Friedel-Crafts酰基化解决—可将相应的芳香酮产物还原至相应的芳香烷。（可通过Clemmensen还原或Wolff-Kishner-Huang反应实现）

试剂与药品：

- 无水甲苯，25 g
- 丁二酸酐，5 g
- 无水AlCl₃，13.3 g
- 二氯甲烷，100 mL
- 己烷，75 mL
- 浓盐酸，25 mL
- 无水硫酸钠，20 g
- 蒸馏水，100 mL

物质	名称	状态	GHS危害说明
C ₇ H ₈	甲苯	液体	H225,H304, H315, H336, H361, H373
C ₄ H ₄ O ₃	丁二酸酐	固体	H302, H319, H335
AlCl ₃	三氯化铝	固体	H315, H319, H335, H402
CH ₂ Cl ₂	二氯甲烷	液体	H302, H315, H320, H351
C ₆ H ₁₄	环己烷	液体	H225, H304, H315, H335, H336,H361, H373, H411
HCl	氯化氢	水溶液	H302, H314, H318, H335, H402
NaSO ₄	硫酸钠	固体	H317

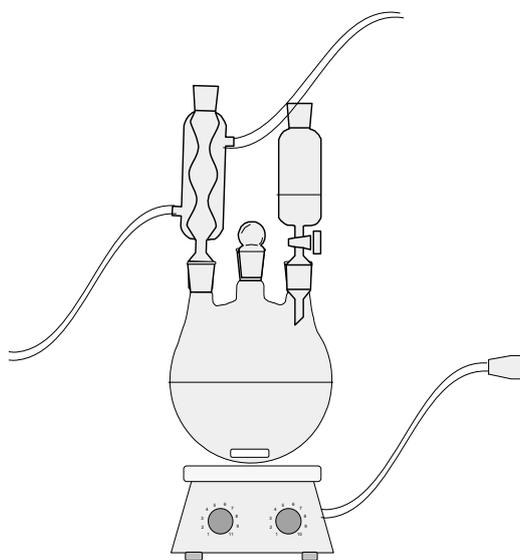
仪器与设备：

- 铁架台与烧瓶夹
- 250 mL三口瓶
- 冷凝管与冷凝水导管
- 100 mL滴液漏斗
- 可加热磁力搅拌器
- 聚四氟乙烯磁力搅拌子
- 胶管
- 标准磨口套管温度计
- 标准磨口
- 冰浴装置
- 50 mL量筒
- 100 mL烧杯
- 250 mL分液漏斗
- 旋转蒸发仪
- 滤纸
- 玻璃漏斗，2-3号孔隙度
- 吸滤瓶
- 玻璃棒
- 熔点测定仪
- 毛细管，用于测定熔点（2-3根）
- 玻璃管，用于装填毛细管
- 刮勺
- 聚四氟乙烯塞与真空润滑脂
- 分析天平（ ± 0.001 g）

实验步骤：

A. 搭建实验装置

按照下图图示搭建实验仪器。在每个仪器接点处加上聚四氟乙烯塞或用真空润滑脂涂抹接口处以保证反应体系与外界隔绝。



实验装置图

B. 底物的准备与合成

将三口瓶固定于铁架台并置于磁力搅拌器正上方，将 25 g 甲苯和 5 g 丁二酸酐倒入三口瓶，加入磁力搅拌子，并在三口瓶上连接冷凝回流装置，滴液漏斗和标准磨口塞。开始搅拌反应物。打开标准磨口塞，持续搅拌并加入 13.3 g 经研磨的无水 AlCl_3 。加料完成后，用标准磨口套管温度计替换标准磨口塞，用温度计控制反应温度。打开加热开关，关闭滴液漏斗的旋塞，并在控温 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时持续剧烈搅拌 1 小时。

C. 分离产品

将烧瓶冷却至室温，然后放置在冰浴中。在滴液漏斗中加入 60 mL 冰水。恒速剧烈搅拌下，向反应体系中缓慢滴入漏斗中的所有的水。滴加完成后，逐滴加入 25 mL 浓盐酸并加入 60 mL 二氯甲烷。将混合物转移到分液漏斗中，紧紧关闭活塞，上下剧烈振摇几分钟后将两相分离。

如果两相分离效果不好，则额外加入 10 mL 水和 10 mL 二氯甲烷。明显分层后将有机相分离出来。为了更好的提取产物，在水相中加入 20 mL 二氯甲烷，用上述方法重复分液两次，合并有机相，加入分液漏斗中，用 30 mL 水洗涤。倾倒出有机相并用无水硫酸钠干燥 1 小时。使用滤纸或玻璃砂芯漏斗过滤去除干燥剂。在旋转蒸发仪中将滤液蒸发至原体积的约 20%。

D. 纯化产品

旋转蒸发后剩下的残余物放入烧杯中，并加入 30 mL 正己烷使溶液析出结晶。将烧杯置于冰浴中 20 min 使结晶完全。将产品用玻璃砂芯漏斗滤出，并用 15 mL 正己烷洗涤三次。

E. 产物分析

将产品称重并计算产率。

将末端未密封的毛细管伸入产物的晶体里，再将密封端置底，使晶体移至毛细管密封端底部，重复数次。确认毛细管密封端底部被产物填满。将处理好的毛细管置于熔点仪上，记录产物熔点。并将该数值与参考数据对比，分析产物纯度。

注意：如果产物足够纯，该产物可当作第31题的底物。

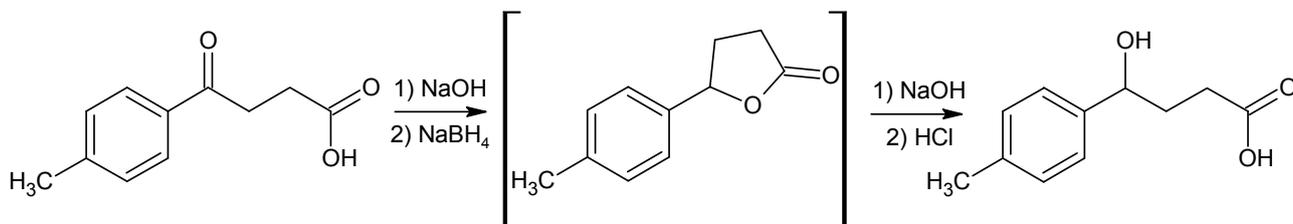
问题及数据分析：

1. 通过 Friedel-Crafts 亲电取代反应将两个酰基同时引入一个芳环是否可行？设计合成 1,4-二乙酰苯的路线。
2. 比较苯酚，对硝基酚和对甲氧基苯酚在惰性溶剂（如四氢呋喃）中发生 Friedel-Crafts 酰基化反应的反应活性。写出你选择的最活泼的底物与丙酰氯反应的方程式。
3. 为何 Friedel-Crafts 酰基化比 Friedel-Crafts 烷基化更为常用？
4. 除了本题所用试剂，哪种试剂也能用于该题目中的 Friedel-Crafts 酰基化反应？
5. 为何在反应结束后需立即将冰水和浓盐酸加入混合物中？
6. 为何要取过量的 AlCl_3 （超过两倍）？

第 31 题. 4-(4-甲基苯基)-4-羟基丁酸的合成

碳在羰基化合物中居中的氧化态,赋予了它参加氧化还原反应的能力。依赖不同的反应条件,羰基化合物(醛为主,酮其次)可以被还原到醇或者饱和烷烃。后者是典型的高温高压下加氢的结果,也可以在比较温和的条件下获得(例如 Clemmensen 反应和 Wolff-Kischner 反应)。

催化氢化的条件下,很容易进行将羰基化合物还原为醇的反应。然而,因为实验过程和试剂可获得性的简化,其他的化学反应正在被逐渐重视。铝(或硼)的氢化物和碱金属因为其广泛温度下的良好还原性,和在不同溶剂中极性的可选择性而在有机合成中不可或缺。在这项任务中,你将接触到一种这样的试剂,硼氢化钠。



试剂与药品:

- β -(4-甲基苯甲酰基)-丙酸, 4 g
- 硼氢化钠, 0.8 g
- 氢氧化钠, 2.5 M 水溶液, 24 mL
- 盐酸, 6 M 水溶液, 20 mL
- 蒸馏水, 100 mL

物质	名称	状态	GHS 危害说明
$C_{11}H_{12}O_3$	β -(4-甲基苯甲酰基)-丙酸	固体	H315, H319, H335
$NaBH_4$	硼氢化钠	固体	H260, H301+H311, H314
$NaOH$	氢氧化钠	水溶液	H314
HCl	盐酸	水溶液	H302, H314, H318, H335, H402

仪器与设备:

- 铁架台与烧瓶夹
- 50 mL 三口瓶
- 冷凝管与冷凝水导管
- 100 mL 滴液漏斗
- 带有加热器的磁力搅拌器
- 聚四氟乙烯磁力搅拌子
- 胶管

- 标准磨口套管温度计
- 标准磨口塞
- 冰浴
- 100 mL 大烧杯 (2 个)
- pH 试纸
- 多孔玻璃漏斗, 2-3 号孔隙度
- 玻璃棒
- 熔点测定仪
- 熔点测定用毛细管 (2-3 个)
- 玻璃管, 用于装填毛细管
- 刮勺
- 聚四氟乙烯套管或真空润滑脂, 连接用
- 分析天平 (± 0.001 g)

实验步骤

A. 组装实验装置

按照题目 30 中的图组装实验装置。用高真空硅脂或聚四氟乙烯套管保护结合处。

B. 准备试剂并合成产物

将 0.8 g 硼氢化钠溶于 12 mL 水, 并预先冷却至 0-5°C。将三口烧瓶置于磁力搅拌器上, 用铁架台夹好。称重并计算试剂所需试剂的用量。将 4 g β -(4-甲基苯甲酰基)-丙酸和 12 mL 2.5 M 氢氧化钠加入烧瓶中, 安装好滴液漏斗, 冷凝管和搅拌子。开动磁搅, 将温度计插在未使用的口内, 使温度计的下端浸没到反应物中。在烧瓶下端放置冰浴冷却。当反应体系降温至 0-5 °C 时, 剧烈搅拌下迅速加入预先冷却的硼氢化钠溶液。移去冰浴, 让反应体系的温度回升至室温。缓慢加热至沸腾并保温 40 分钟, 然后加入 12 mL 2.5 M 氢氧化钠溶液, 继续回流 20 分钟。

C. 产物的分离

停止加热, 冷却烧瓶至室温, 然后置于冰盐浴中冷却。在不断的剧烈搅拌和使用 pH 试纸监测 pH 的情况下 (用玻璃棒蘸取一滴反应混合物于试纸上), 缓慢向小漏斗中加入 15 mL 6 M 盐酸。**注意!** 反应温度禁止超过 5 度。时刻通过温度计监测反应体系的温度。调整 pH 至约为 2, 观察到白色晶体析出。用带孔玻璃漏斗倒掉产物, 用冰水洗涤晶体 2-4 次直至滤液 pH 达到 4-5。

用滤纸垫着产物, 空气中干燥数小时。为了加速干燥过程, 可以将产物置于圆底烧瓶中, 在

减压条件下使用旋转蒸发器干燥。借助熔点控制干燥过程。

D. 产品分析

称重，计算产率。

将末端未密封的毛细管伸入产物的晶体里，再将密封端置底，使晶体移至毛细管密封端底部，重复数次。确认毛细管密封端底部被产物填满。将处理好的毛细管置于熔点仪上，记录产物熔点。并将该数值与参考数据对比，分析产物纯度。

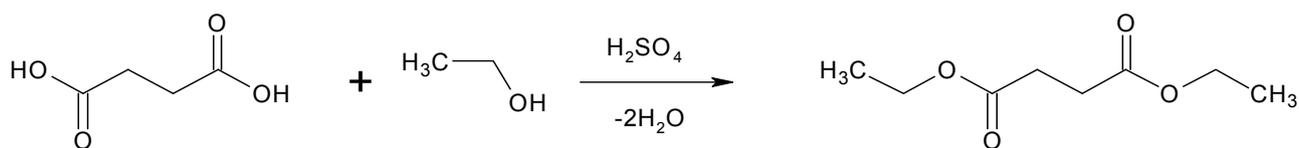
问题及数据分析：

1. 碱在起始物和反应中间体中各起了什么作用？写出硼氢化钠和水在中性溶液中反应的配平方程式。猜测内酯分解的机理。
2. 为什么合成最后一步酸的加入导致沉淀析出？
3. 考虑一个烷基醛和一个二烷基酮。哪一个羰基更容易与硼氢化钠反应？证明你的答案。
4. 本问题中的反应是一个羧基存在下选择性还原氧化态官能团的例子。请提出一种羧基存在下选择性还原羰基的方法。
5. 在甲醇中，加入硼氢化钠之后加入催化量的强酸，用环己胺（与酮酸相等的物质的量）处理起始原料，得到分子式为 $C_{17}H_{25}NO_2$ 的某物质。猜测此物质结构并写出第一步反应的机理。

第 32 题. 丁二酸二乙酯的合成

酯在自然界中有广泛的分布。在花朵，水果和浆果中这些化合物能散发出令人愉悦的香气。小分子量的酯，这种低沸点的易燃液体被广泛用来刷漆、喷涂和在食品工业中用做调味剂。一元酸和高级醇形成的酯被称为蜡。脂肪和植物油，重要的储能化合物，是甘油和高级脂肪酸形成的酯。

酯的合成有数种方法。实验室中，酸催化下的酸与醇发生的酯化反应是实验室合成酯的主要反应。自从反应被发现以来，对于移动平衡促进酯的形成的关注点不尽相同。可以通过加入脱水剂或是从反应混合物中移去产物（酯和/或水）来达到目的。反应物也可能与水形成共沸混合物。在这项工作中，你将通过如下方法合成酯。



试剂与药品:

- 丁二酸, 18 g
- 绝对乙醇, 55 mL
- 无水甲苯, 24 mL
- 浓硫酸, 0.5 mL
- 已焙烧的碳酸钾, 25 g

物质	名称	状态	GHS 危害说明
C ₄ H ₆ O ₄	丁二酸	固体	H319
C ₂ H ₅ OH	乙醇	液体	H315, H320, H335, H401
C ₇ H ₈	甲苯	液体	H225, H304, H336, H361, H373, H401
H ₂ SO ₄	硫酸	液体	H302, H314, H332, H351
K ₂ CO ₃	碳酸钾	固体	H315, H319, H335, H336

仪器与设备

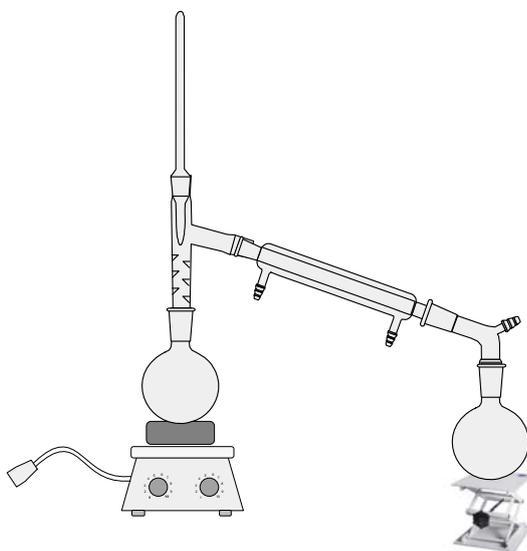
- 5 mL 与 50 mL 量筒
- 250 mL 圆底烧瓶
- Vigreux 分馏柱和直形冷凝管
- 真空接引管
- 冷凝管与冷凝水导管
- 玻璃毛细管或沸石

- 100 mL 接收瓶
- 标准磨口套管温度计
- 可加热的磁力搅拌器
- 150 mL Claisen 烧瓶和直形冷凝管
- Claisen 烧瓶用毛细管
- 滤纸或多孔玻璃漏斗
- 100 mL 烧杯
- 三口真空接引管
- 50 mL 接收瓶 (3 个)
- 真空泵
- 压力计
- 分析天平 (± 0.001 g)
- 折射仪
- 聚四氟乙烯套管或真空润滑脂, 连接用
- 刮勺
- 压力计算表

实验步骤

A. 组装实验装置

如图所示, 组装实验装置。用高真空硅脂或聚四氟乙烯套管保护结合部。



注意: 温度计的下端应稍微低于冷凝器上端出口。

B. 试剂的准备和产物的合成

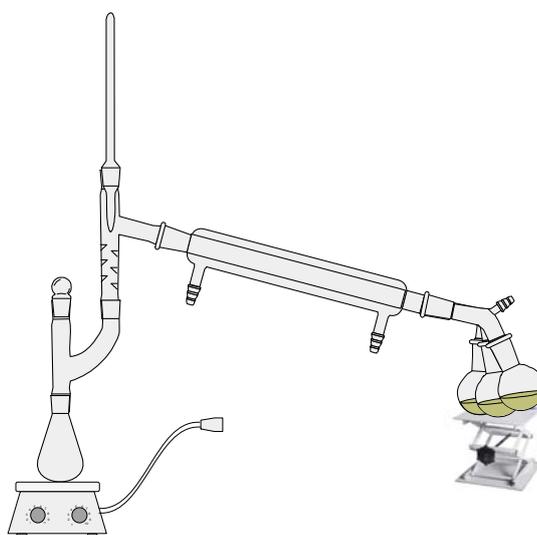
称量好原料所需的量: 丁二酸 18 g, 绝对乙醇 55 mL, 甲苯 24 mL, 浓硫酸 0.5 mL。将所有反应物置于 250 mL 圆底烧瓶中。

加热混合物并监控温度。乙醇, 甲苯和水形成的共沸物于 74-80 °C 被蒸馏出。于 100 mL 接

收瓶中收集馏分，停止蒸馏（关掉加热盘，移去有馏分的接收瓶）。向馏分中加入 25 g 焙烧过的碳酸钾以干燥。震荡烧瓶，等待 1 小时，然后用提供的任意一个漏斗将液体与干燥剂分离。将干燥过的馏分倒回反应混合物中，开始加热，在 80 °C 再次收集乙醇，甲苯和水形成的共沸物。

C. 真空蒸馏剩余物

将余下的 50 mL 接收瓶标号并称重。将剩余物从圆底烧瓶转移到克式烧瓶中，加入玻璃毛细管或沸石。如下图所示组装真空蒸馏装置。用高真空硅脂或特氟龙套管保护结合部。将真空管连接至真空接收器。



打开真空泵，真空蒸馏残余物。在接收瓶中收集馏分。控制蒸馏速率在 1-2 滴馏分每秒。当温度达到 103 °C（温度计读出），压力达到 15 mm 汞柱时，以 10 滴每秒的速度在第一个接收瓶中接受馏分并转换至第二个接收瓶。收集馏分直到 107 °C 15 mm 汞柱。然后换至第三个接收瓶并停止加热，继续收集馏分。在拔掉真空管让空气进入反应体系之前，让反应装置冷却。记录下蒸馏的温度和压强。

注意：如果观察到压力高于 15 mm 汞柱，利用压力表重新计算温度。

注意！禁止使用平底烧瓶作为接收器！

进行真空试验时带好防护眼镜或面具！

D. 产品分析

称量含有产品的接收瓶的质量，算出产品的质量，计算产率。

利用折光仪测定 20℃时产品的折光率。如果是在不同的温度下测定，将得到的数据还原至 20℃。

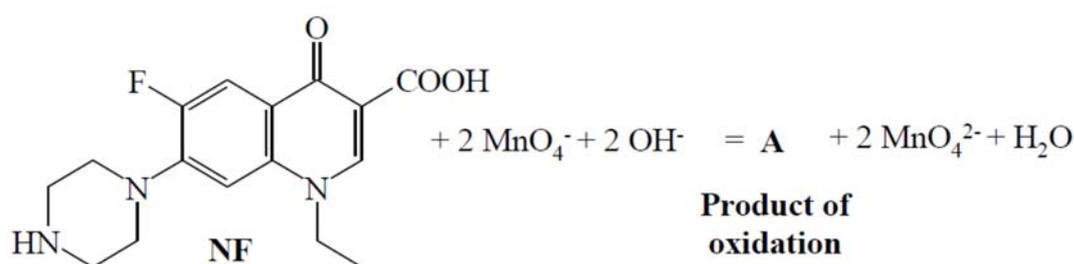
问题及数据分析：

1. 甲苯在上述反应中有什么作用？
2. 写出反应的机理。
3. 假设用 ^{18}O 标记的乙醇和 ^{18}O 标记的叔丁醇替代乙醇进行反应， ^{18}O 原子最终会在哪个化合物中？哪个反应更完全？证明你的结论。

第 33 题. 碱性介质中高锰酸根氧化诺氟沙星的动力学研究

诺氟沙星 [1-乙基-6-氟-1,4-二羟基-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉甲酸], 是一种合成的氟喹啉类广谱抗菌剂, 特点是高活性抗许多革兰氏阳性与革兰氏阴性菌。由于使用不断增加, 氟喹啉酮预计经废水进入环境。主要通过产生耐药菌, 这些物质即使以临界浓度存在也能给水生生物带来严重危害。高级氧化工艺的发展使水中的氟喹啉酮转化是当代化学的一个重要任务。

最近发现, 在碱性介质中, 高锰酸钾可按以下反应氧化诺氟沙星(NF):



根据质量作用定律, 反应速率可表示为:

$$r = k[\text{NF}]^{v_1}[\text{MnO}_4^-]^{v_2}[\text{OH}^-]^{v_3}$$

[NF], [MnO₄⁻], [OH⁻]是诺氟沙星, 高锰酸根与氢氧根的浓度, v₁, v₂, v₃是相应试剂的反应级数。

在本实验中, 你将在 525 nm 处 (高锰酸根的最大吸收波长) 通过分光光度法测定反应中相关试剂的级数, 及反应进程。

试剂与药品:

- 高锰酸钾
- 氢氧化钠
- 高氯酸钠
- 诺氟沙星

物质	名称	状态	GHS 危害说明
KMnO ₄	高锰酸钾	水溶液	H272,H302,H400,H410
NaOH	氢氧化钠	水溶液	H314
NaClO ₄	高氯酸钠	水溶液	H271
C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	诺氟沙星	水溶液	未列出

仪器与设备:

- 分析天平 (± 0.0001 g)
- 可见分光光度计 (或波长固定为 525 nm 的分光光度计) , 配置恒温池架
- 光程为 3.5 cm 的吸收池 (若你使用光程不同的吸收池, 你需要重新计算实际浓度)
- 擦镜纸
- 恒温器
- PC (或其他的计算工具), 带 Microsoft Excel (英文版)
- 100 mL 容量瓶 (4 个)
- 100 mL 量筒
- 1, 2, 5, 10 mL 移液管
- 洗耳球
- 刮勺

实验步骤**A. 储备液的配置**

通读步骤, 计算高锰酸钾, 氢氧化钠, 高氯酸钠, 诺氟沙星储备液的浓度。这样就容易配置用于分析的反应混合物。用标准程序在容量瓶中配置高锰酸钾, 氢氧化钠, 高氯酸钠, 诺氟沙星储备液。诺氟沙星在 pH 值为中性的水中溶解度小, 因此首先溶解在少量 (大概 6 mL) 的 0.3 M 氢氧化钠中 (在容量瓶里), 后加水至需要的浓度。当配制反应混合物时, 不要忘记考虑诺氟沙星溶液引入碱的量。用塞子盖上含有储备液的瓶子, 放在已先调整到 25 °C 的恒温器中。

注意. 作为纯试剂的诺氟沙星商业可得, 也可在药物组分中找到。在后一种情况, 建议检查当高锰酸钾氧化诺氟沙星时其他组分是否干扰。

B. 任务的总体设计

实验工作由三部分组成, 可从下表看出:

- 第一部分: KMnO_4 浓度变化, 其他所有试剂浓度不变 (1至5行);
- 第二部分: 诺氟沙星(NF)浓度变化, 其他所有试剂浓度不变 (6至10行);
- 第三部分: NaOH 浓度变化, 其他所有试剂浓度不变 (11至16行)。

	$[\text{MnO}_4^-] \cdot 10^4/\text{M}$	$[\text{NF}] \cdot 10^3/\text{M}$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^2/\text{M}$	$[\text{ClO}_4^-] \cdot 10^2/\text{M}$	k_{obs}
1	0.4	1.0	5.0	5.0	
2	0.8	1.0	5.0	5.0	
3	1.0	1.0	5.0	5.0	
4	2.0	1.0	5.0	5.0	
5	4.0	1.0	5.0	5.0	
6	1.0	0.8	5.0	5.0	
7	1.0	1.0	5.0	5.0	
8	1.0	4.0	5.0	5.0	
9	1.0	6.0	5.0	5.0	
10	1.0	8.0	5.0	5.0	
11	1.0	1.0	1.0	5.0	
12	1.0	1.0	2.0	5.0	
13	1.0	1.0	5.0	5.0	
14	1.0	1.0	6.0	5.0	
15	1.0	1.0	8.0	5.0	
16	1.0	1.0	10.0	5.0	

C. 反应级数的测定

1) 调整恒温池的温度为 25 °C。

2) 将装有储备液的瓶子放在恒温器中，让溶液达到所需温度。不时用温度计检查瓶中的温度。每次放到下一个瓶子中前，仔细用水洗涤温度计。

3) 当溶液温度已准备好稳定于预设值，用吸光池配置在表格相应的横线上标明浓度的含有 KMnO_4 ， NaOH 与 NaClO_4 的混合液。最后加入诺氟沙星溶液(注意加入后反应开始) 并迅速把吸光池放到恒温池架上。

注意. 如果没有恒温池架，在室温下完成任务需注意，温度的改变会对动力学研究的结果产生轻微影响。

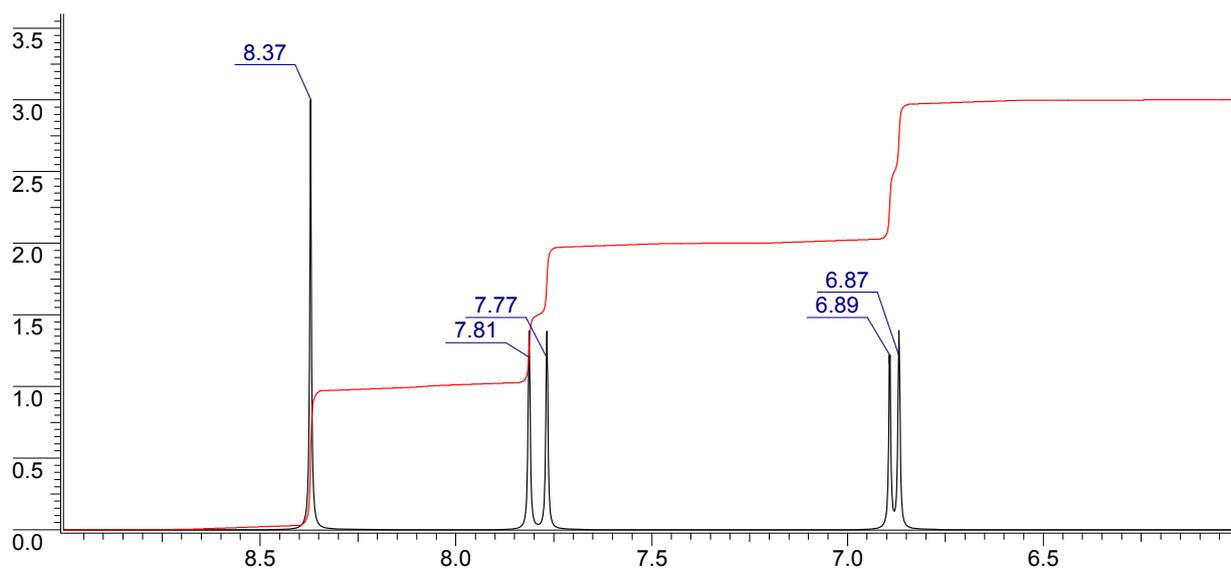
- 4) 立即开始记录在 525 nm 处的吸光度。继续测量直到吸光度不变 (A_∞)。
- 5) 用 $\log(A_t - A_\infty)$ 与时间的关系图示包含的数据。 (A_t 是混合物在时间 t 的吸光度)。
- 6) 用大量水仔细洗涤吸收池，干燥，并用擦镜纸擦拭表面。
- 7) 用曲线的起始直线部分计算氧化诺氟沙星的表观速率常数。在表格中记录取值。
- 8) 重复步骤 3-7 完成表格中所有的行。

问题及数据分析：

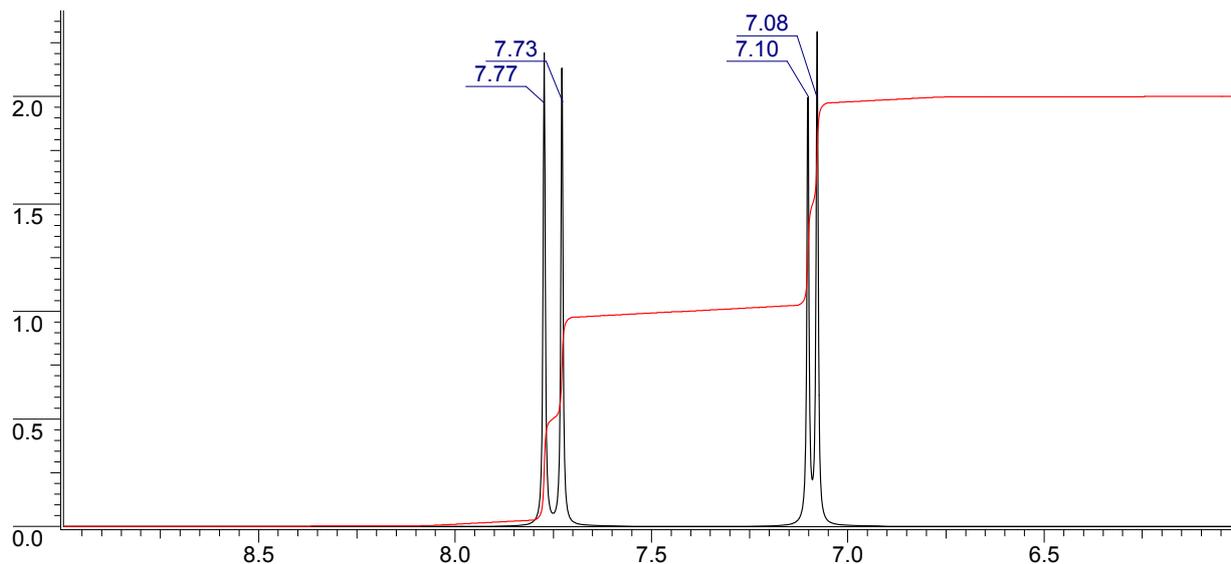
1a. 利用下列给出的数据，提出氧化产物A的结构

· 产物 A 的质谱在 $m/z = 335$, 321 与 64 处有峰；

· 诺氟沙星与产物 A 的 NMR 谱（芳香区）如下：



诺氟沙星的¹H NMR谱 (300 MHz, 5% NaOD/D₂O, 芳香区)

产物A的¹H NMR谱 (300 MHz, 5% NaOD/D₂O, 芳香区)

1b. 解释诺氟沙星在芳香区的¹H NMR谱图。

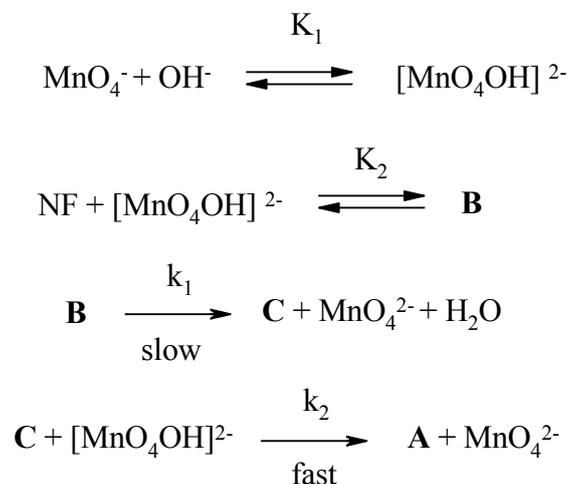
2. 画出可以得到相对于试剂的反应级数的坐标轴。

3. 用得到的 k_{obs} 的值与混合物的组合, 画出必要的图表, 并得到相对于高锰酸根, 诺氟沙星, 氢氧化钠的反应级数。

注意. 你应用Microsoft Excel英文版完成这个项目。

4. 写下计算诺氟沙星被高锰酸根氧化的速率的表达式。

诺氟沙星被碱性 Mn(VII)氧化的机理给出如下 (B 与 C 是过程中的中间体)。



5a. 提出 B 与 C 的结构。注意 C 是自由基。

5b. 根据以上方案，提出诺氟沙星被高锰酸根氧化的速率表达式。

第 34 题. 歧化反应速率与温度的关系

自催化反应是一个化学过程，至少有一种反应物也是产物。自催化反应的速率方程基本上是非线性的。在许多反应中，高锰酸根氧化草酸是一个有名的例子。当没有 Mn(II) 离子加入系统，反应最初慢慢进行。然而在一个特别的时刻，速率渐渐增加，因为产物催化了反应，加入少量晶体 MnSO₄ 可大大加快紫色的高锰酸根的还原。并提供了一种灰褐色络离子 **A**。这个络离子特征是在水中极低的稳定性与几乎立即开始通过歧化反应分解得到无色产物。

歧化反应进程可依循波长 405 nm 处的吸光度，对应三草酸合锰酸根的最大吸收波长。因为高锰酸钾在反应中快速而定量的消耗，在反应混合物中的所有其他物质是无色的。根据 Beer-Lambert-Bouguer 定律，吸光度(*A*)的测量值与络合物离子浓度 (*c*) 成正比：

$$A = \omega c l$$

ω 是摩尔吸光系数，*l* 是光程长度。

试剂与药品：

- 高锰酸钾
- 硫酸锰
- 草酸

物质	名称	状态	GHS 危害说明
KMnO ₄	高锰酸钾	水溶液	H272, H302, H400, H410
MnSO ₄	硫酸锰(II)	水溶液	H373, H411
H ₂ C ₂ O ₄	草酸	水溶液	H314, H318

仪器与设备

- 分析天平 (± 0.0001 g)
- 可见分光光度计 (或波长固定为 405 nm 的分光光度计)，配置恒温池架
- 吸收池
- 擦镜纸
- 恒温器
- 温度计
- PC (或其他的计算工具)，带 Microsoft Excel (英文版)
- 100 mL 带配套瓶塞的容量瓶 (4 个)
- 100 mL 量筒
- 5 与 10 mL 移液管
- 洗耳球
- 刮勺

实验步骤:**A. 配置储备液**

通读步骤，计算高锰酸钾，硫酸锰，草酸储备液的浓度。这样就容易配置用于分析的反应混合物。用标准程序在容量瓶中配置高锰酸钾，硫酸锰，草酸储备液。

B. 任务的总体设计

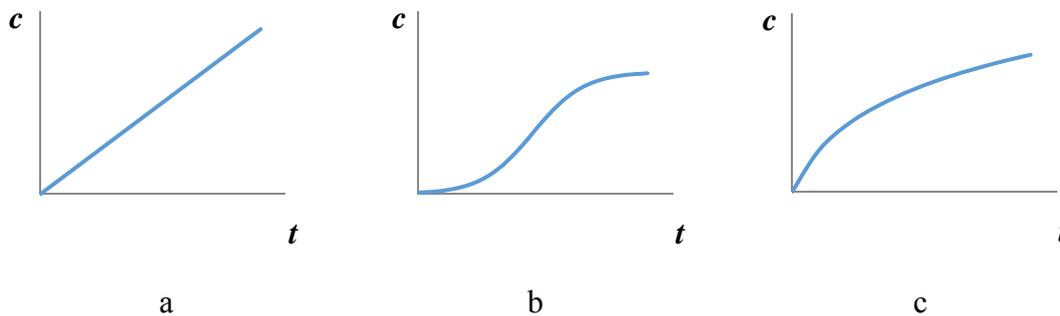
反应在五种不同的温度下进行。总是实验相同浓度的试剂 (0.012 M 硫酸锰(II)，0.085 M 草酸与 0.002 M 高锰酸钾)。歧化进程遵循波长 405 nm 处的吸光度，可检测络合物离子浓度的减少。反应首先控制在 20-25 °C。变成新的条件，温度总是增加 10 °C。研究小心控制实际温度。这对在分析实验数据时得到可靠的结果很重要。

C. 测定温度对反应速率的关系

- 1) 在容量瓶中准备包含需要浓度的MnSO₄与草酸的混合物。
- 2) 调整恒温池温度使恒温器达到所需温度。将装有混合物与高锰酸钾的瓶子放在恒温器中。不时用温度计检查瓶中的温度。每次放到下一个瓶子中前，仔细用水洗涤温度计。
- 3) 当溶液温度已准备好，加入所需的量的高锰酸钾储备液，并混合均匀 2-3 s。混合物转移到吸收池，放到吸收池架上，并立即开始记录吸光度。
注意：恒温吸收池架是可选的，仍可被省略。反应在短时间内完成，因此，温度的改变会对动力学研究的结果产生轻微影响。
- 4) 继续记录吸光度直到反应混合物变成无色。
- 5) 用大量水仔细洗涤吸收池，干燥，并用擦镜纸擦拭表面。
- 6) 在不同温度下重复步骤 2-5 。

问题与数据分析:

1. 选择符合自催化反应的图像。(c 产物浓度, t 是时间)



2. 提出离子A的化学式, 已知电荷为 -3 且包含17.22%的锰。

3. 写出形成A的方程式。

4. 写出A歧化的方程式。

5. 通过图表用尝试法测定总反应级数。从一级与二级中选择最合适的。

6. 对于每一个温度的研究, 在坐标系上画图, 并测定反应速率的值。提示: 用图的初始部分。

7. 计算歧化反应活化能。

注意. 你应用Microsoft Excel英文版完成5-7。

[译注: 在本题中, 把歧化看做分解更加合适]