

# 第 40 届国际化学奥林匹克 实验试题

2008 年 7 月 15 日

匈牙利 布达佩斯

(中文版—中国代表队翻译)

## 说明

- 本实验试题共 10 页（含封页；6~8 页为实验一和实验二；9 页为实验三；最后一页为溶解度表），答卷纸共 5 页。
- 用 3 小时完成实验 1 和实验 2。此后，你必须离开实验室稍事休息，工作人员将撤换你的玻璃仪器和药品。然后用 2 小时完成实验 3。
- 只有发出开始（START）指令后才可开始做实验。当发出停止（STOP）指令后必须立即停止工作。延迟 3 分钟将取消你的实验考试资格。
- 遵守 IChO 章程中的安全规则。在整个实验期间必须戴防护眼镜或你自己的眼镜（如果它们得到认可）。使用提供的吸（移）液球。在取用有机液体时必须戴手套。
- 如果你违反安全规定，实验监考人员将只给你一次警告。再次犯规，将被驱逐出实验室，整个实验考试以零分计。
- 如果你有任何关于实验安全方面的问题或需要离开实验室，请向监考教师询问。
- 只能使用组委会提供的笔和计算器。
- 在每页答卷纸上写上你的姓名和参赛号。勿将答卷拆开。
- 必须将所有答案写在答卷纸的正确位置。写在任何其他地方将不予评判。若需要，可用答卷纸背面打草稿。
- 在实验中，你可能需要多次使用某些玻璃仪器。在靠你最近的洗涤槽小心地清洗它们。
- 使用通风橱（柜）中贴有标签的废物容器处理（收集）由实验一产生的有机液体废弃物和由实验三产生的所有液体。
- 答案中数值的有效数字位数必须符合实验误差的估算规则。产生错误将被扣分，即使你的实验技术无懈可击。
- 不能想当然认为可以添加或更换化学试剂及器皿。除第一次外，每添加或更换一次，将从实验总分（40 分）中扣去 1 分。
- 当完成一个实验时，必须把答卷装入提供的信封，但不要封口。
- 若提出要求，可提供本实验的英文文本。

## 实验装置

<b>共用部分:</b>
通风橱中预调到 70 °C 的加热装置
在桶中的蒸馏水 (供补充用)
乳胶手套 (如果对乳胶过敏可要求更换)
贴标签的废物容器 (用于收集实验一的有机液体和实验三的全部液体)
收集碎玻璃和毛细管的容器
<b>每位选手的台面上:</b>
防护镜
吹风机
记号笔
铅笔和直尺
停表 若需要, 可向监考人员请教使用方法 (你可带走)
镊子
小药勺
玻璃棒
白陶瓷片
纸片
洗涤瓶 (内装蒸馏水)
9 个小离心瓶 (在泡沫塑料架中)
TLC 板 (在贴标签的封口塑料袋中)
塑料注射器 (100 cm <sup>3</sup> ), 带有聚丙烯过滤圆片 (polypropylene filter disc)
移 (吸) 液球
14 个带刻度的塑料滴管 ( plastic Pasteur pipettes )
培养皿 (刻有选手的参赛号)
滴定管
铁架台和夹子
移液管(10 cm <sup>3</sup> )
2 个烧杯(400 cm <sup>3</sup> )
用于 TLC 的烧杯和表玻璃盖 (内有滤纸片)
10 支毛细管
2 个量筒 (25 cm <sup>3</sup> )
3 个锥形瓶 (Erlenmeyer flask, 200 cm <sup>3</sup> )
烧杯 (250 cm <sup>3</sup> )
2 个烧杯(100 cm <sup>3</sup> )
漏斗
容量瓶 (100 cm <sup>3</sup> )
30 支试管 (在试管架中) *
指示剂纸片和 pH 比色卡 (在封口的袋中) *
木质试管夹 *
2 个试管塞 *

\* 只为实验三提供

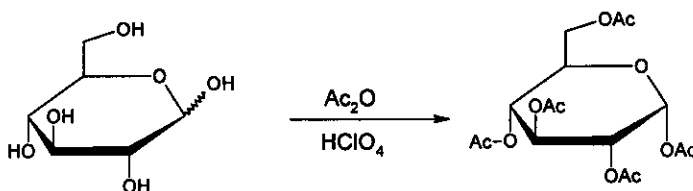
## 化学试剂

4~6 人共用:	R phrases	S phrases
邻菲咯啉亚铁离子溶液 (0.025 mol/dm <sup>3</sup> )	52/53	
二苯胺[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH] 的浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液 (0.2%)	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 溶液 (0.1 mol/dm <sup>3</sup> )	32	
浮石		
每位选手台面上:		
50 mg 无水 ZnCl <sub>2</sub> (在小试管中, 小试管在泡沫塑料架上, 标有号码)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg β-D-五乙酰基吡喃葡萄糖(标记为 BPAG)		
3.00 g 无水葡萄糖 C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (已预称重于小瓶中)		
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (12 cm <sup>3</sup> , 在锥形瓶中)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (10 cm <sup>3</sup> , 在小瓶中)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH <sub>3</sub> COOH (15 cm <sup>3</sup> , 在小瓶中)	10-35	23-26-45
CH <sub>3</sub> OH (10 cm <sup>3</sup> , 在小瓶中)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30% HClO <sub>4</sub> 的 CH <sub>3</sub> COOH 溶液(1 cm <sup>3</sup> , 在小瓶中)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 乙酸异丁酯-乙酸异戊酯(20 cm <sup>3</sup> , 在小瓶中), 标记为 ELUENT	11-66	16-23-25-33
固体 K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O 样品(在小烧瓶中, 标有号码)	32	22-24/25
标有号码和浓度的 ZnSO <sub>4</sub> 溶液(200 cm <sup>3</sup> )	52/53	61
Ce <sup>4+</sup> 溶液 (0.05136 mol/dm <sup>3</sup> , 80 cm <sup>3</sup> )	36/38	26-36
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液(1.0 mol/dm <sup>3</sup> , 200 cm <sup>3</sup> )	35	26-30-45
实验 3 的诸样品溶液(该实验开始时发放)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

# Risk and Safety Phrases

<b>Indication of Particular Risks</b>			
1	Explosive when dry	33	Danger of cumulative effects
10	Flammable	34	Causes burns
11	Highly Flammable	35	Causes severe burns
22	Harmful if swallowed	39	Danger of very serious irreversible effects
32	Contact with concentrated acids liberates very toxic gas		
<b>Combination of Particular Risks</b>			
20/22	Harmful by inhalation and if swallowed	36/38	Irritating to eyes and skin
23/24/25	Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
26/27/28	Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	52/53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
<b>Indication of Safety Precautions</b>			
7	Keep container tightly closed	30	Never add water to this product
16	Keep away from sources of ignition - No smoking	33	Take precautionary measures against static discharges
22	Do not breathe dust	36	Wear suitable protective clothing
23	Do not breathe fumes/vapour	45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible)
25	Avoid contact with eyes	60	This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice	61	Avoid release to the environment.
<b>Combination of Safety Precautions</b>			
24/25	Avoid contact with skin and eyes	36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
36/37	Wear suitable protective clothing and gloves		

## 实验一

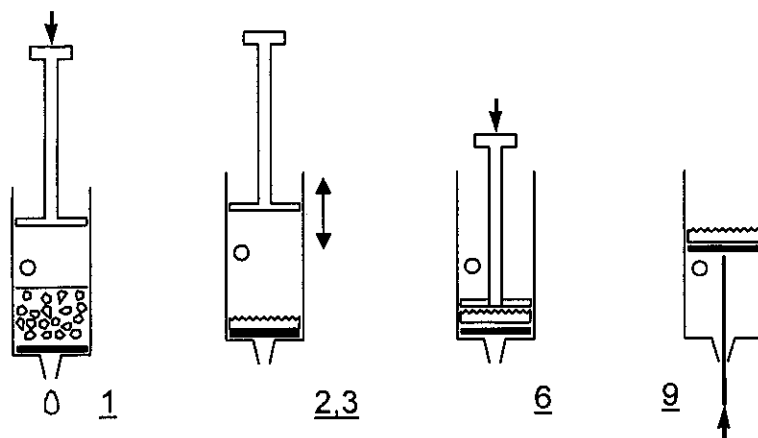
 $\alpha$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖的合成

注意：使用乙酸和乙酸酐时须带上手套，告知监考人员你是否溅洒了样品。

向 12 mL 乙酸酐(已在锥形瓶中)中加入 12 mL 纯乙酸，并使之混合，然后加入 3.00 g 葡萄糖(所用乙酸酐过量)。用塑料滴管滴加 5 滴 30%高氯酸的乙酸溶液。加入催化剂之后，溶液可能会明显变热。

将上述混合物加盖放置 10 分钟，并不时摇动。把反应混合物倒入盛有 100 毫升水的烧杯中，用玻璃棒磨擦烧杯壁以促使结晶，然后晶化 10 分钟。产物采用针筒及多孔聚丙烯过滤圆片过滤，并用 10 mL 水洗涤两次。

## 用塑料针筒过滤操作步骤：

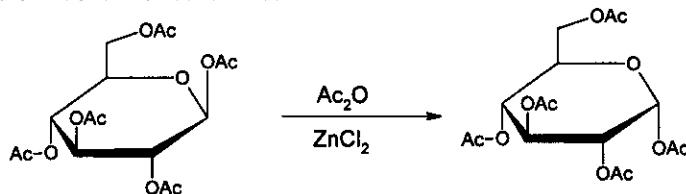


1. 抽出针筒活塞，把要过滤的悬浊液从上端加入针筒，可以加至小孔位置，再装入针筒活塞。
  2. 用手指堵住小孔，按压针筒活塞尽可能接近小孔。
  3. 打开小孔，把针筒活塞抽回。注意不要让空气穿过过滤片。
  4. 重复步骤 2-3 数次，以尽可能排出液体。
  5. 重复步骤 1-4，直至所有的固体都移至过滤片上。
  6. 按压针筒活塞至滤饼，挤压出液体。
  7. 用水洗涤两次(重复步骤 1-4)，每次 10 mL。
  8. 按压针筒活塞至滤饼，将水挤压出。
  9. 堵住小孔，抽出针筒活塞，使滤饼上升(可借助小药勺尾端往上推)。
- a) 把产物放入刻有你的参赛号的培养皿中，放在实验台上。监考人员将对样品干燥，称量，并检验其纯度。

- b) 计算产物的理论产量(质量, 以 g 为单位) ( $M(C) = 12 \text{ g/mol}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g/mol}$ ,  $M(H) = 1.0 \text{ g/mol}$ )

### 用 $\beta$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖合成 $\alpha$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖

另一种合成 $\alpha$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖的方法是从易得的 $\beta$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖进行合成。在本实验中, 我们将采用薄层色谱 (TLC) 法研究该反应的动力学。



将 1.5 mL 乙酸酐加入到 50 mg 无水  $\text{ZnCl}_2$  (已预称好, 在试管中) 中, 加入 100 mg 纯  $\beta$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖(BPAG), 摇荡直至溶解。取 3 滴混合液放入小塑料离心管中, 并加入 0.5 mL 甲醇, 暂放置一边。

把试管放入离你最近通风橱中的加热装置中, 加热装置已预先调至  $70^\circ\text{C}$ 。不时混匀试管中的样品。在反应进行至 2, 5, 10 及 30 分钟时, 用塑料滴管从反应混合物中分别取出 3 滴样品, 并立即在小塑料离心管中与 0.5 mL 甲醇混合以终止反应。

将采集的样品点在硅胶 TLC 薄板上, 以研究该反应的动力学。并用必要的参比化合物点样, 以帮助辨别薄板上的各点。用铅笔标记每一个样品点, 用 1:1 的乙酸异丁酯和乙酸异戊酯为展开剂展开薄板。用电吹风加热薄板(在通风橱中!), 使样品点显色(颜色是稳定的)。为了得到好的结果, 需要时, 你可以索要第二块薄板, 不扣分。

- c) 在答卷纸上照原样画出你的薄板。把你的薄板放入带有标签的可封口袋子中。
- d) 回答答卷纸上的问题以阐释你的实验发现。

## 实验二

提示：移液管有两个刻度标记。将溶液放至第二个刻度处（停止）以量出准确体积。不要让溶液全部流尽。

当将六氰合铁(II)酸钾  $K_4[Fe(CN)_6]$  加到含有锌离子的溶液中时，会立刻产生沉淀。这种沉淀不含结晶水，组成符合化学计量比，确定该沉淀的组成。

该沉淀反应定量发生且进行得很快，因而可以用于滴定。终点用氧化还原指示法检测，不过，首先需要测定六氰合铁(II)酸钾溶液的浓度。

### $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液的制备与其准确浓度的测定

将放在小锥形瓶中的固体  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  ( $M = 422.41 \text{ g/mol}$ ) 样品溶解，定量转移到  $100.00 \text{ cm}^3$  的容量瓶中。移取  $10.00 \text{ cm}^3$  六氰合铁(II)酸钾溶液。样品滴定之前，加入  $20 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol/dm}^3$  硫酸及 2 滴邻菲咯啉亚铁离子 (Ferroun) 指示剂溶液。用  $0.05136 \text{ mol/dm}^3$   $Ce^{4+}$  溶液滴定。必要时重复滴定。在酸性条件下，铈离子(IV)是一种强氧化剂，可变成  $Ce(III)$ 。

- 写出所消耗的  $Ce^{4+}$  溶液的体积。
- 给出滴定反应的方程式。计算样品  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  的质量。

### 锌离子与六氰合铁(II)酸钾的反应

移取  $10.00 \text{ cm}^3$  六氰合铁(II)酸钾溶液并加入  $20 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol/dm}^3$  硫酸。加入 3 滴指示剂溶液（二苯胺，diphenyl amine）及 2 滴  $K_3[Fe(CN)_6]$  溶液。该指示剂只有在体系中含有一定量的六氰合铁(III)酸根  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  时才起作用。用锌溶液缓慢地滴定，直到出现蓝紫色。必要时重复滴定。

- 写出所消耗锌溶液的体积。
- 回答答卷上的问题以阐释该滴定过程。
- 确定该沉淀物的化学式。

忠告：最好的成绩未必给予实验值再现理论预测值的情况。



## 实验三

**注意：**处置所有有毒和腐蚀性未知溶液时必须小心。必须将废弃液放入相应的废物回收容器中。

电热吹风机加热排出的空气温度可高达 500°C。不要将吹出的热气流直接对着易燃物或身体部位，小心灼热的喷嘴。

加热液体前必须加入一块浮石以避免暴沸。绝对不要将加热的试管口对着人。

现有 8 个未知水溶液，每种溶液仅含有一种化合物，同一种离子可能出现在不止一种溶液中。每个化合物由下列离子中的一种阳离子和一种阴离子组成：

阳离子： $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$

阴离子： $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$

现有多支试管并可以加热，但除蒸馏水和 pH 试纸外，无其它试剂。

**鉴定未知溶液 1~8 中的化合物。**可以利用下页中某些阴离子的溶解度信息。如果你不能确切地鉴定出某一种离子，请给出其可能的最窄选择范围。

### 提示：

未知溶液由于暴露在空气中而可能含有少量杂质。所有溶液的质量浓度约为 5%，因此你能够清楚地观察到来自主要组分的沉淀。在某些情况下，沉淀并不立刻产生；某些物质可能形成过饱和溶液而在其中保留一段时间；不要匆忙得出否定的结论，必要时等待 1~2 分钟。自始至终仔细地观察一个反应的所有现象。

记住：加热可加速所有过程，增加大部分物质的溶解度，也会诱发那些在室温不能发生的反应。

25°C时的溶解度表

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>														HR			1.0	↓	↓	↓				↓
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			3.6	↓			↓		↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HR				HR			HR	↓ R	↓ R				HR	↓		0.41 ((Y))	↓ R	↓	↓				↓
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>																								
F <sup>-</sup>		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓ (W)	↓ (W)	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓		0.16	↓		↓
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							0.21										0.84	↓	↓		↓	↓	↓	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		↓			HR		1.0	HR	HR		↓ (W)	HR	↓	↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓	↓
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>						2.1																		
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R		R		↓ R		
Br <sup>-</sup>																	↓ ((Y))						0.98	
I <sup>-</sup>										R				↓ R			↓ (Y)	1.0					↓ (Y)	↓ (B)

空白：可溶性化合物；↓：难溶化合物；R：室温时发生氧化还原反应；

HR：室温下可溶。在热溶液中有反应发生，伴有能观察到的现象（不一定是沉淀）。

溶解度的单位是每100克水中所含溶质的克数；表中仅列出了0.1~4之间的已知准确数据。

颜色明显不同于水合离子的沉淀物：(B)=黑色，(W)=紫色，(P)=浅黄，(Y)=黄色。

姓名:

参赛号: CHN-

# 实验一

# 占总成绩 10%

1a	1b	1c	1d	实验 1
30	2	12	4	48

a) 产物产量, 以 g 为单位。由监考人员称量:

b) 计算产物理论产量, 以 g 为单位。

理论产量:

c) 照原样画出你展开的 TLC 薄板, 并将薄板放在实验台上供评判。

姓名:

参赛号: CHN-

---

d) 通过选择正确答案以阐释实验。

葡萄糖的酰化反应是放热的。

- a) 是
- b) 否
- c) 根据这些实验无法确定

$\beta$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖的异构化反应可以用来制备纯的 $\alpha$ -D-五乙酰基吡喃葡萄糖。

- a) 是
- b) 否
- c) 根据这些实验无法确定

姓名:

参赛号: CHN-

## 实验二

占总成绩 15 %

2a	2b	2c	2d	2e	实验 2
25	4	25	6	5	65

a)  $\text{Ce}^{4+}$  的消耗量:

消耗的平均体积( $V_1$ ):

b) 写出滴定反应方程式:

计算样品的质量:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的质量 ( $m$ ):

c) 锌的消耗量:

消耗的平均体积 ( $V_2$ ):

d) 标出正确答案。

二苯胺指示剂在终点时发生颜色变化是

- a) 因为  $\text{Zn}^{2+}$  离子浓度增大。
- b) 因为  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  离子浓度减小。
- c) 因为  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  离子浓度增大。
- d) 因为指示剂从其形成的配合物中游离出来。

姓名:

参赛号: CHN-

指示剂在终点之前以哪种形式存在?

- a) 氧化型
- b) 还原型
- c) 与金属离子络合

在滴定开始之时, 六氰合铁(II)酸根 — 六氰合铁(III)酸根体系的还原电势低于二苯胺指示剂的还原电势。

- a) 正确
- b) 错误

e) 确定沉淀物的化学式。写出计算过程。

沉淀物的化学式:

更换或者再索要的物品:

学生签名:

监考人员签名:

姓名:

参赛号: CHN-

---

## 实验三

占总成绩 15 %

实验 3
108

当确信所有鉴定结果之后，填写下表。

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
阳离子								
阴离子								