



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

实验 1

指南

- 本实验试卷及答卷共10页（第1-10页）。
- 实验开始前，用15分钟读题。
- 用2小时15分钟完成本实验。
- 只有发出“**START**”指令后方可开始做实验。宣布“**STOP**”后必须立即停止实验，拖延5分钟将取消你的实验考试资格。发出“**STOP**”指令后，在你的实验位置静候，监考人员将进行检查。将本试卷及答卷留在你的实验台面。
- 遵守IChO规定的安全规则。在实验室中，必须戴安全防护眼镜或被许可的你自己的防护眼镜。取化学品时可戴手套。
- 若违反安全规则，监考人员将只给予一次警告（only **ONE WARNING**）。若再次犯规，将被取消实验考试资格，整个实验成绩记为0分。
- 若遇到有关实验安全的任何问题或需要离开实验室，请询问实验监考人员。
- 你只能在分配给你的地方做实验。
- 只能使用提供的笔解答，不能使用铅笔写答案。
- 使用提供的计算器。
- 所有结果必须写在答卷的指定位置，写在其他任何地方无效。可在试卷背面打草稿。
- 将盛反应溶液的密封小瓶弃于标有“**Used Vial**”的容器中。
- 将废液弃于标有“**Liquid Waste**”的容器中。
- 将玻璃碎片投放于标有“**Broken Glass Disposal**”的容器中。
- 补充或更换化学药品和实验器材将被扣分。除第一次，每发生一次这类事件，将从实验总分（40分）中扣去1分。
- 若为了澄清表述而提出要求，可提供本试卷正式英文版本(official English version)。

试剂和器材

试剂 (每个包装上的实际标记用粗体显示)

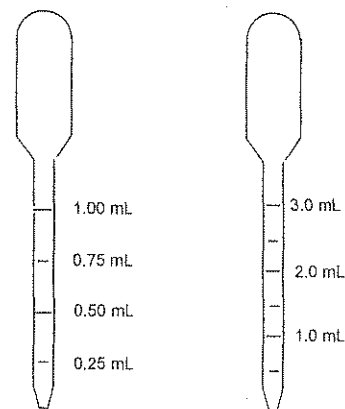
	危险标识(Risk Phrase) ⁺	安全标识(Safety Phrase) ⁺
~2 M HCl, * 水溶液, 50 mL, 于瓶中	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI ₃ , * 水溶液, 10 mL, 于瓶中, 标记为 "I ₂ ".		
丙酮, (CH ₃) ₂ CO, M = 58.08 g mol ⁻¹ , 密度 = 0.791 g mL ⁻¹ , 10.0 mL, 装于小瓶中	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
丙酮-d ₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64.12 g mol ⁻¹ , 密度 = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL, 装于预先标刻的安瓿瓶中	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ 危险标识和安全标识的定义见第 3 页。

* 该物质的准确摩尔浓度示于标签上, 写在其名称之前。

器材 - Kit #1

- 1 个装有蒸馏水的玻璃瓶
- 15 个 20 mL 带内衬聚四氟乙烯螺旋盖的玻璃小瓶
- 10 个 1 mL (间隔 0.25 mL) 的聚乙烯滴管 (见右图)
- 10 个 3 mL (间隔 0.50 mL) 的聚乙烯滴管 (见右图)
- 1 个数字计时器 (停表)



危险和安全标识

R11 高度易燃

R34 引起灼伤

R36 刺激眼睛

R37 刺激呼吸系统

R66 反复接触可引起皮肤干裂

R67 蒸气可引起困倦或头晕

S9 将容器放置于通风良好处

S16 远离火源

S26 若接触眼睛, 立即用大量水冲洗并求医

S45 若引起不适, 立即求医

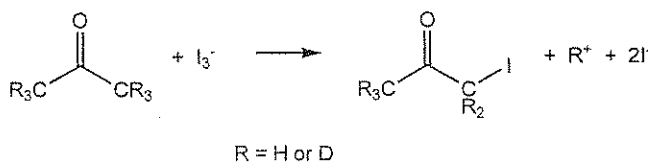
占总成绩的 18%

a	b	c	d	e	f	g	实验 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

丙酮碘代反应的动力学、同位素效应和机理

对化学反应机理的探索推动了催化与合成。探索反应机理最有力的工具之一是动力学研究, 原因在于反应速率随着反应条件变化, 而反应机理与反应条件相关。第二个有力的工具是分子同位素取代反应研究。同位素具有相似的反应活性, 而反应速率由于核质量不同而略有差别。

本实验中, 你将用动力学和同位素效应给出在酸性水溶液中丙酮碘代反应的信息:



反应符合速率定律

$$\text{速率} = k[\text{丙酮}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

其中反应速率常数 k 和反应级数 m , n 和 p 的值需要你来测定。你还要比较丙酮与丙酮- d_6 (其 6 个氢原子 ^1H 被氘原子 ^2H , D 取代) 的反应活性, 以测定反应的同位素效应值 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$)。

根据这些数据, 你可以推测该反应的机理。

开始实验前请先阅读本实验的全文。

实验步骤

反应速率与温度有关。记录你所在实验室的温度（向监考人员索要）：

°C

数字计时器（停表）使用方法：

- (1) 按 [MODE] 键直到显示 COUNT UP 图标。
- (2) 按 [START/STOP] 键，开始计时。
- (3) 再次按 [START/STOP] 键，停止计时。
- (4) 按 [CLEAR] 键，清除显示。

一般步骤

量取一定体积的盐酸、蒸馏水和 KI_3 溶液（标有“ I_2 ”），放入反应容器中。反应混合物中试剂的初始浓度应该在下面给定的范围内（你不必尝试给定的整个范围，但各浓度值不能明显超出给定的范围）：

$[\text{H}^+]$: 0.2 ~ 1.0 M

$[\text{I}_3^-]$: 0.0005 ~ 0.002 M

[丙酮]: 0.5 ~ 1.5 M

将一定体积的丙酮加入到含有其他试剂的溶液中，开始反应，迅速盖好反应容器，开始计时，剧烈摇动小瓶一次，然后将其置于白色背景旁。在(a)的表格中记录你所用的各种试剂的体积。在准备反应及反应进行时，不要手握或接触反应瓶的液面以下部分。可通过肉眼观察 I_3^- 棕黄色的消失来监测反应进程。记录颜色消失所需要的时间。反应完成时，将反应器放在一边，保持密封以避免接触碘代丙酮蒸气。

根据你自己的意愿，决定重复实验的次数，每次实验使用不同浓度的试剂。在下面(c)的表格中记录你使用的各种试剂的浓度。*提示：每次只改变一种浓度。*

研究过丙酮反应速率后，你应该测定丙酮- d_6 的反应速率。注意，尽管你有足够的丙酮，但你只有 3.0 mL 丙酮- d_6 ，因为同位素标记物价格太高。所以，只要补充丙酮- d_6 都要扣掉 1

姓名:

参赛号: CHN- : _____

分。当你需要使用这种试剂时，向监考人员举手示意请求为你开启安瓿瓶。氘代化合物的反应一般比气代化合物慢。因此，当用 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 反应时，建议你采用速率较快的反应条件。

结束实验时:

- a) 将瓶中所有的水倒掉，将其与未使用的仪器放回标签为“Kit #1”的盒子中。
- b) 将用过的滴管和使用过的密封小瓶放入通风橱中指定的容器中。
- c) 将所有空的安瓿瓶弃于标有“Broken Glass Disposal”的容器中。

在发出 STOP 指令后你可以清理自己的实验台面。

姓名:

参赛号: CHN

a. 在下表中记录你的反应物为丙酮 ((CH₃)₂CO) 的结果。你不必填满整个表格。

序号 #	HCl 溶液的体积, mL	H ₂ O 的体积, mL	I ₃ ⁻ 溶液的体积, mL	(CH ₃) ₂ CO 的体积, mL	I ₃ ⁻ 消失的时间, s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. 在下表中记录你的反应物为丙酮-d₆ ((CD₃)₂CO) 的结果。你不必填满整个表格。

序号 #	HCl 溶液的体积, mL	H ₂ O 的体积, mL	I ₃ ⁻ 溶液的体积, mL	(CD ₃) ₂ CO 的体积, mL	I ₃ ⁻ 消失的时间, s
1d					
2d					
3d					
4d					

姓名:

参赛号: CHN

c. 对于你所研究的反应, 计算下表中相应的浓度和平均速率。假设每个反应混合物的体积等于各组份溶液体积之和。你不必使用所有的实验数据来计算 k (e 和 f 小题), 但你必须勾选最右边一列中合适的方框, 以表明你在计算时使用了哪一组或哪几组数据。

(CH₃)₂CO:

序号 #	初始[H ⁺], M	初始[I ₃ ⁻], M	初始 [(CH ₃) ₂ CO], M	I ₃ ⁻ 的平均消耗速率, M s ⁻¹	该组数据是否用 来计算 k_H ? 是 否
1					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

(CD₃)₂CO:

序号 #	初始[H ⁺], M	初始[I ₃ ⁻], M	初始 [(CD ₃) ₂ CO], M	I ₃ ⁻ 的平均消耗速率, M s ⁻¹	该组数据是否用 来计算 k_D ? 是 否
1d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

姓名:

参赛号: CHN

d. 给出对于丙酮、 I_3^- 和 H^+ 的整数反应级数。

$$\text{速率} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. 计算反应物为丙酮 ($(CH_3)_2CO$) 的速率常数 k_H , 并标明单位。

$k_H =$

f. 计算反应物为丙酮- d_6 ($(CD_3)_2CO$) 时的速率常数 k_D , 并计算 k_H/k_D 的值 (该反应的同位素效应值)。

$k_D =$

$k_H/k_D =$

姓名:

参赛号: CHN

g. 根据动力学和同位素效应的数据, 你可以得出关于反应机理的结论。下表中是丙酮碘代反应的一种合理的机理。其中一步反应是决速步 (R.D.S.), 其前的所有步骤都很快达到有利于反应物的平衡。

对于下表中的每一步, 若你实验测得的速率方程 (d 小题) 与该步为决速步得出的结果一致, 则在表中该步反应的右边第一列画上勾 (✓), 若不一致则画上叉 (X); 如果你实验测得的同位素效应 (f 小题) 与该步为决速步得出的结果一致, 则在表中该步反应的右边第二列画上勾 (✓); 若不一致则画上叉 (X)。

	决速步与速率方程是否一致?	决速步与同位素效应是否一致?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2\text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

实验 2

指南

- 本实验试卷及答卷共 13 页（第 11-23 页）。
- 实验开始前，花 15 分钟读题。
- 用 2 小时 45 分钟完成本实验。在分配时间时注意，其中有一个步骤需 30 分钟。
- 只有发出“**START**”指令后方可开始做实验。宣布“**STOP**”后必须立即停止实验，拖延 5 分钟将取消你的实验考试资格。发出“**STOP**”指令后，在你的实验位置静候，监考人员将进行检查。将下列物品留在实验台面：

本试卷及答卷

注明参赛号的密封袋中的一个 TLC 板

标记“Product”的小瓶

- 遵守 IChO 规定的安全规则。在实验室中，必须戴安全防护眼镜或被许可的你自己的防护眼镜。使用提供的吸液球（**pipette filler bulb**）。取化学品时可戴手套。
- 若违反安全规则，监考人员将只给予一次警告（**only ONE WARNING**）。若再次犯规，将被取消实验考试资格，整个实验成绩计为 0 分。
- 若遇到有关实验安全的任何问题或需要离开实验室，请咨询实验监考人员。
- 你只能在分配给你的地方做实验。
- 只能使用提供的笔解答，不能使用铅笔写答案。
- 使用提供的计算器。
- 所有结果必须写在答卷的指定位置，写在其他任何地方无效。可在试卷背面打草稿。
- 将用过的小瓶弃于标记“**Broken Glass Disposal**”的容器中。
- 将所有废液弃于标有“**Liquid Waste**”的容器中。
- 补充或更换化学药品和实验器材将被扣分。除第一次，每发生一次这类事件，将从实验总分（40 分）中扣去 1 分。
- 若为了澄清表述而提出要求，可提供本试卷正式英文版本(**official English version**)。

姓名:

参赛号: CHN

元素周期表

		Atomic number →																		Atomic weight ↓					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	↓	↓	↓			
		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic symbol		Atomic weight		Atomic weight			
1	2	1.00794 H 0.28																		4.00260 He 1.40					
3	4	6.941 Li		9.01218 Be																18.9984 F 0.64		20.1797 Ne 1.50			
11	12	22.9898 Na		24.3050 Mg																32.066 S 1.04		35.4527 Cl 0.99			
19	20	39.0983 K		40.078 Ca		47.867 Ti		50.9415 V		54.9381 Cr		55.845 Fe		58.9332 Co		58.6934 Ni		63.546 Cu		65.39 Zn		69.723 Ga			
37	38	85.4678 Rb		87.62 Sr		91.224 Zr		92.9064 Nb		95.94 Mo		101.07 Ru		102.906 Rh		106.42 Pd		107.868 Ag		112.41 Cd		114.818 In			
55	56	132.905 Cs		137.327 Ba		178.49 Hf		180.948 Ta		183.84 W		190.23 Os		192.217 Ir		195.08 Pt		196.967 Au		200.59 Hg		204.383 Tl			
87	88	(223.02) Fr		(226.03) Ra		(261.11) Rf		(262.11) Db		(263.12) Sg		(265) Hs		(266) Mt		(271) Ds		(272) Rg		(285) Cn		(284) Uut			
		57-71 La-Lu		89-103 Ac-Lr		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		58 La		89 Ac		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		59 Ce		90 Th		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		60 Pr		91 Pa		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		61 Nd		92 U		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		62 Pm		93 Np		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		63 Sm		94 Pu		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		64 Eu		95 Am		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		65 Gd		96 Cm		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		66 Tb		97 Bk		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		67 Dy		98 Cf		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		68 Ho		99 Es		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		69 Er		100 Fm		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		70 Tm		101 Md		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		71 Yb		102 No		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	
		72 Lu		103 Lr		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Uut	

姓名:

参赛号: CHN

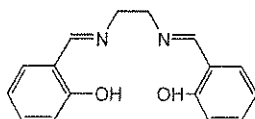
试剂和器材

试剂和材料 (每个包装上的实际标记用粗体显示)

	危险标识 (Risk Phrase) ⁺	安全标识 (Safety Phrase) ⁺
在小瓶中装有(salen)H ₂ ^a , 约 1.0 克 ^b	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
在小瓶中装有 Mn(OOCCH ₃) ₂ ·4H ₂ O, 约 1.9 克 ^b	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
在试剂瓶中盛有 1M 的 LiCl 乙醇溶液, 12 mL	R11 R36/38	S9 S16 S26
在试剂瓶中盛有乙醇, 70 毫升	R11	S7 S16
在试剂瓶中盛有丙酮, 100 毫升	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
在试剂瓶盛有(salen*)MnCl _x ^c 溶液, 浓度约为 3.5 mg/mL ^b , 约 32 毫升		
在标有“I ₂ ”的试剂瓶中盛有 KI ₃ 水溶液, 浓度约为 0.010 M, 50 毫升		
在试剂瓶中盛有抗坏血酸水溶液 ^b , 浓度约为 0.030 M, 20 毫升		
在试剂瓶中盛有 1% 淀粉水溶液, 2 毫升		
装在塑料密封袋中的一块 5 cm×10 cm 的硅胶薄层色谱 (TLC) 板		

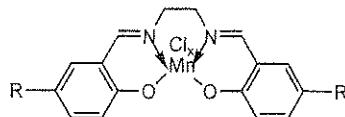
⁺ 危险及安全标识的定义参见第 15 页。

^a (salen)H₂ 的结构式:



^b 其确切值见试剂瓶的标签。

^c (salen*)MnCl_x (两个 R 取代基相同, 可能是 H 或 COOH 或 SO₃H):



器材

公用: 天平

- 2套铁架台及夹子, 置于标有你的参赛号的通风橱中
- 1套加热板搅拌器 (hotplate stirrer)
- 1把 300 mm 的直尺
- 1支铅笔

纸盒#2 (Kit #2):

- 2个 250 mL 锥形瓶 (一个用于合成, 一个用于结晶)
- 1个 50 mL 量筒,
- 1个 20 mm 长的蛋型磁力搅拌棒
- 1个 Hirsch 漏斗
- 用于 Hirsch 漏斗和 TLC 展开缸的圆形滤纸
- 1个用于减压过滤的 125 mL 抽滤瓶
- 1个用于抽滤瓶的橡胶塞
- 1个 0.5 L 的塑料冰浴
- 1根玻璃棒
- 两支 1 mL 塑料滴管 (见右图)
- 1个塑料刮刀 (spatula)
- 1个标有 "Product" 的 4 mL 翻盖 (snap-cap) 小空瓶, 用于盛放产物



纸盒#3 (Kit #3):

- 3个旋盖 (screw-cap) 小空瓶 (用于盛放 TLC 样品溶液)
- 10根短毛细管 (100 mm), 用于 TLC 点样
- 1个表面皿 (用作 TLC 展开缸盖)
- 1个 250 mL 烧杯, 用作 TLC 展开缸

纸盒#4 (Kit #4):

- 1根装好即用的 25 mL 滴定管
- 1个小塑料漏斗
- 4个 125 mL 锥形瓶
- 1个用于移液管的橡胶吸液球
- 1根 10 mL 移液管
- 1根 5 mL 移液管

危险与安全标识

R11 Highly flammable 高度易燃

R36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin 刺激眼睛, 呼吸系统和皮肤

R62 Possible risk of impaired fertility 可能引起生殖损伤

R63 Possible risk of harm to the unborn child 可能伤害未出生的婴儿

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking 反复接触可引起皮肤干裂

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness 蒸汽可引起困倦和头晕

S7 Keep container tightly closed 保持容器密闭

S9 Keep container in a well-ventilated place 将容器置于良好通风处

S16 Keep away from sources of ignition 远离火源

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. 若接触眼睛, 立即用大量的水冲洗并求医

S28A After contact with skin, wash immediately with plenty of water. 接触皮肤以后, 立即用大量水冲洗

S37 Wear suitable gloves. 佩戴适当的手套

S37/39 Wear suitable gloves and eye/face protection. 佩戴适当的手套和眼部、面部保护

S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately 若引起不适, 立即求医

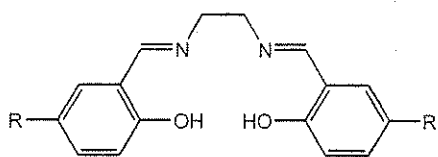
实验 2

占总分的 22%

一种 Salen-锰配合物的合成及产物结构式的测定

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Task 2	22%
10	15	4	4	2	35	

由二亚水杨基乙二胺配体 (bis(salicylidene)ethylenediamine, 以下简称 salen) 与 3d 区元素的过渡金属形成的配合物已被证明在有机合成中是多种氧化还原反应的有效催化剂。



(salen) H_2 , R = H

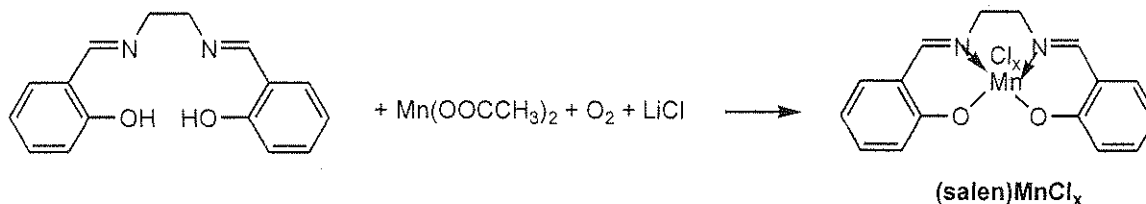
(salen*) H_2 , R = H, COOH, or SO₃H

Salen 配体对 3d 区元素高氧化态的稳定能力具有重要的意义。尤其是在制备锰-salen 配合物时, 在不同的条件下分别可以生成锰的+2 价到+5 价的化合物。本实验中, 要求在空气及氯化锂存在下, 在乙醇中通过醋酸锰与(salen) H_2 的反应制备一种锰-salen 配合物。在此条件下, 可能得到一种配合物, 其化学式为(salen)MnCl_x, 其中 x=0,1,2 或 3。

在本实验中, 你要做以下工作: i) 测定产物的质量, ii) 利用薄层色谱 (TLC) 表征制备的产物的纯度, iii) 用碘量法 (氧化还原滴定) 测定该配合物中金属锰的氧化态。

为了进行氧化还原滴定, 将提供一个与你的产物类似的化合物——(salen*)MnCl_x 的溶液, 该化合物中的锰与你的产物中的锰具有相同的氧化态, 而苯环上的 R 取代基可能是 H, COOH 或 SO₃H。

在开始实验之前请仔细阅读本实验的全部说明并计划好你的工作。一些操作需要平行进行, 以便在规定时间内完成本实验。

实验步骤:A. (salen)MnCl_x 的合成

- 1) 取 2-3 粒(salen)H₂ 晶体置于一个小瓶中, 放在一边用于后面的 TLC 实验。
- 2) 将提供给你的、已预先称重的、约 1.0 克的(salen)H₂ 样品转移到一个已放置了磁力搅拌棒的 250 毫升锥形瓶中, 加入 35 毫升无水乙醇。
- 3) 将锥形瓶置于带有搅拌的加热板上。在恒定搅拌下, 加热反应物至固体开始溶解 (通常在乙醇接近沸腾时会溶解完全)。然后, 降低温度设定, 使反应混合物的温度维持接近但低于其沸点。不要使反应混合物沸腾, 以使锥形瓶的瓶颈保持不烫。如果锥形瓶太热不能裸手拿取, 可用多层纸巾。
- 4) 将锥形瓶从加热板上取下。向其中加入预先称好的、约 1.9 克 Mn(OAc)₂·4H₂O 样品, 反应混合物将变成深棕色。立即将锥形瓶再放回到加热板上, 继续加热并搅拌 15 分钟。不要使反应混合物沸腾以保持锥形瓶的瓶颈不烫。
- 5) 从加热板上取下锥形瓶, 向反应体系中加入 1 M 的 LiCl 乙醇溶液 (12 毫升, 过量)。再将锥形瓶放回加热板上, 继续加热并搅拌 10 分钟。不要使反应混合物沸腾以保持锥形瓶的瓶颈不烫。
- 6) 从加热板上取下锥形瓶, 置于冰浴中, 结晶 30 分钟。每隔 5 分钟, 用玻璃棒轻刮液面以下的锥形瓶内壁, 以便加速(salen)MnCl_x 的结晶。一经冷却, 晶体可能立即生成, 也可能在大约 10-15 分钟之后出现。
- 7) 使用通风橱内的真空线 (相应的阀门标有 “Vacuum”)、抽滤瓶和小赫氏 (Hirsch) 漏斗减压过滤生成的结晶产物。在抽滤状态下, 用塑料滴管吸取几滴丙酮冲洗固体产物。继续抽滤 10-15 分钟, 使之干燥。
- 8) 将固体产物转移至预先称量过的标有 “Product” 的小瓶中, 称量并将其质量 m_p 记录在下面的空格内。同时记录合成中用到的 (salen)H₂ 的质量 (m_S) 和 Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O 的质量 (m_{Mn})。
- 9) 将带有标记的装有产物的小瓶置于塑料密封袋中 (zipper bag)。

姓名:

参赛号: CHN

装产物的空瓶的质量

Mass of the empty vial for the product: _____ g

装有干燥产物的小瓶的质量

Mass of the vial with the dried product: _____ g

产物的质量

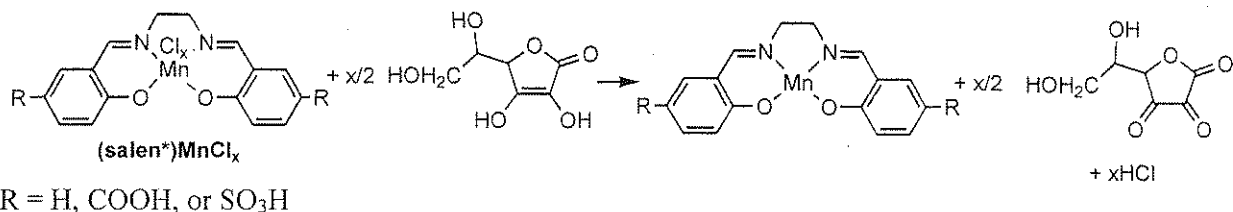
Mass of the product, m_p : _____ g

试剂瓶标签上的(salen)H₂的质量(照抄标签)

Mass of (salen)H₂ from label on the vial (copy from the label), m_S : _____ g

试剂瓶标签上的 Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O 的质量(照抄标签)

Mass of Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O from label on the vial (copy from the label), m_{Mn} : _____ g

B. 提供的 (salen*)MnCl_x 样品的容量分析

吸液球 (squeeze bulb) 的使用

- 1) 将吸液球与移液管连接;
- 2) 用力挤压橡胶球;
- 3) 挤压标有向上箭头的部位, 将一些溶液吸入到移液管中;
- 4) 挤压标有向下箭头的部位, 释放移液管中的液体到目标容器中。

注意: 移液管和滴定管可以直接使用, 不必处理。

- 1) 用移液管量取 10.00 mL 提供的(salen*)MnCl_x 溶液, 放于 125 mL 锥形瓶中。
- 2) 向上述溶液中加入 5.00 mL 抗坏血酸溶液并混合均匀, 静置 3-4 分钟。
- 3) 加入 5 滴 1%淀粉溶液指示剂, 立即用 KI₃ 溶液进行滴定。为了防止抗坏血酸被 O₂ 氧化, 不要耽搁。蓝色或蓝绿色终点维持至少 30 秒。
- 4) 若时间允许, 重复 1-2 次滴定以提高测定精确度。

将滴定结果填入下表:

滴定次数 #	滴定管中 KI ₃ 溶液体 积的初始读数, mL	滴定后滴定管中 KI ₃ 溶 液的体积读数, mL	消耗的 KI ₃ 溶液体积, mL
1			
2			
3			

姓名:

参赛号: CHN

i. 写出用于计算(salen*)MnCl_x摩尔质量所消耗的 KI₃溶液的体积 (挑选其一或取平均值):

KI₃溶液的体积

Volume of KI₃ solution used in calculations: _____ mL

(salen*)MnCl_x的浓度 (见试剂瓶上标签)

Concentration of (salen*)MnCl_x (from label on the bottle): _____ mg/mL

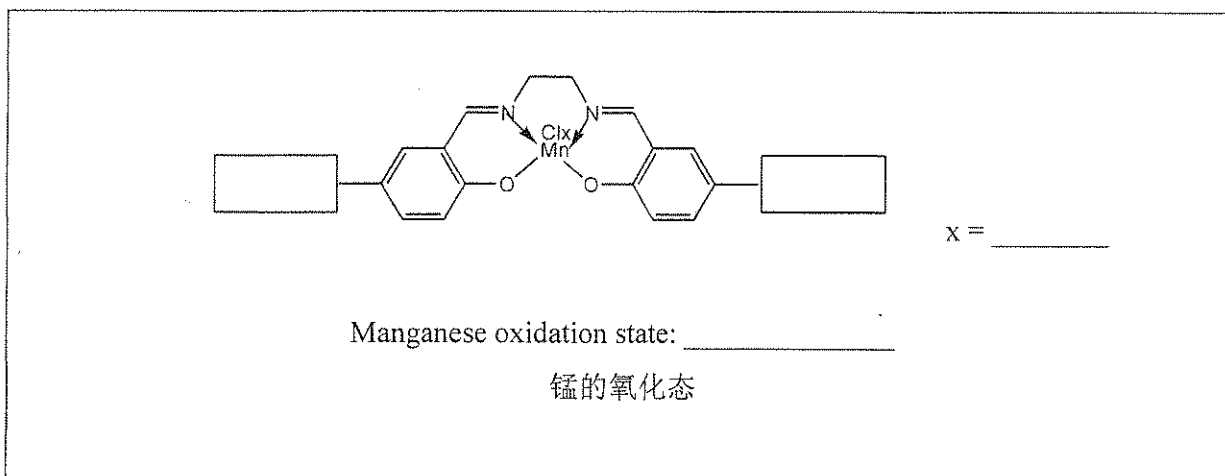
抗坏血酸的浓度 (见试剂瓶上标签)

Concentration of ascorbic acid (from label on the bottle): _____ M

姓名:

参赛号: CHN

ii. 根据你的滴定数据并参考下表中的数据推导出 x 的数值, 锰的氧化态和salen配体苯环上取代基的类型($R = \text{H}$ 或 COOH 或 SO_3H), 填入下框中:



R取代基的类型	x 值	(理论摩尔质量)/ x , g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

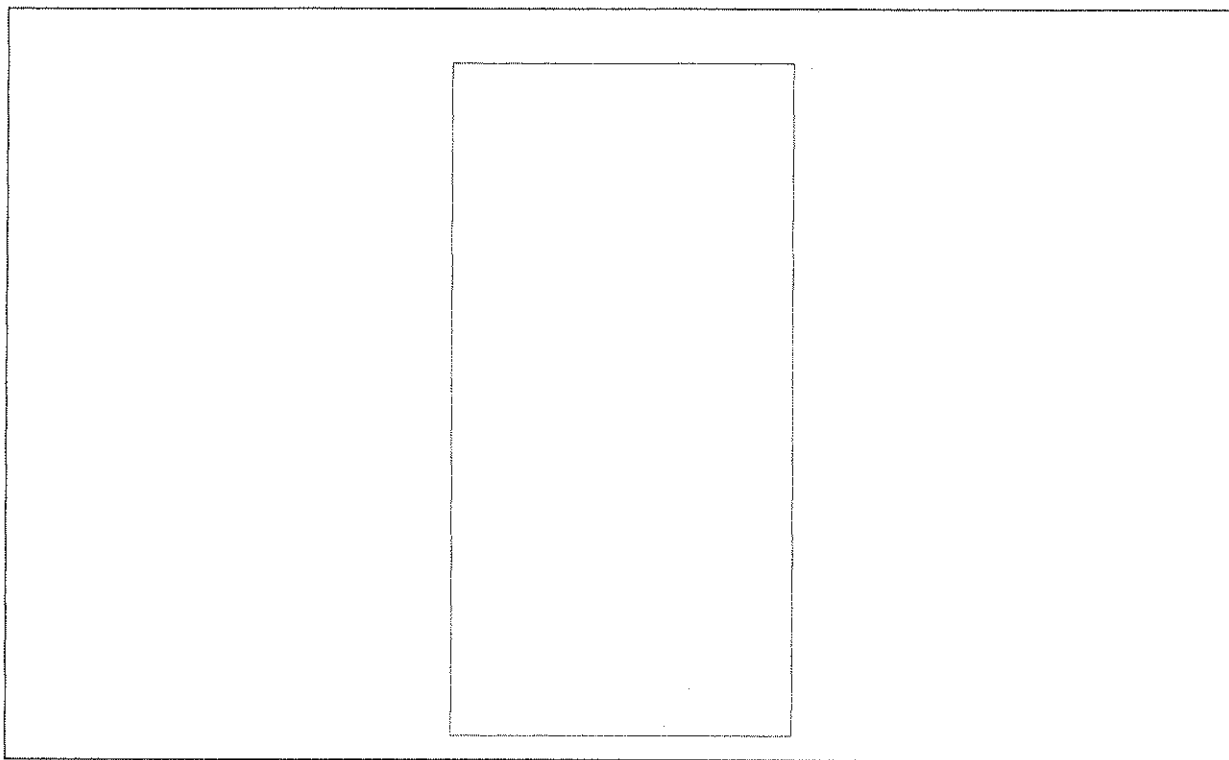
C. (salen)MnCl_x 的 TLC 表征

- 1) 用塑料滴管取几滴无水乙醇, 溶解少量的已制备的(salen)MnCl_x 晶体于带盖的小瓶中。
- 2) 用几滴无水乙醇溶解少量的(salen)H₂ 于另一个带盖的小瓶中。
- 3) 如必要, 可根据展开缸的高度, 用剪刀(经申请可从监考老师处得到) 裁剪 TLC 薄板。
- 4) 折叠或裁剪一片大圆形滤纸, 将其放入烧杯中, 使其接近烧杯的高度。必须用乙醇蒸汽饱和展开缸。向烧杯中加入乙醇润湿滤纸, 用 3-4 mm 厚度的乙醇覆盖烧杯底部。将表面皿盖在烧杯口上。
- 5) 画出 TLC 的基线。
- 6) 用毛细管沾取上述两种溶液, 点在 TLC 薄板上。
- 7) 将 TLC 板放入盖有表面皿的烧杯中, 展开 10-15 分钟。
- 8) 用铅笔画出 TLC 薄板上的溶剂前沿和有色样品点。
- 9) 在空气中晾干 TLC 薄板并将其放回密封袋中。
- 10) 计算(salen)H₂ 和 (salen)MnCl_x 的 R_f 值。

姓名:

参赛号: CHN

- i. 在答题纸上描绘出 TLC 薄板。



- ii. 测定并记录(salen)H₂ 和 (salen)MnCl_x的 R_f值。

R_f (salen)H₂: _____

R_f (salen)MnCl_x: _____

当你完成实验后:

- 将废液倒入标有 **Liquid Waste** 的容器中。
- 将用过的带盖的小瓶放入标有 **Broken Glass Disposal** 的容器中。
- 将用过的玻璃仪器分别放回到标有“Kit #2”, “Kit #3” 和 “Kit #4”的原纸盒中。