



第 27 届中国化学奥林匹克（决赛）实验试题

2013 年 12 月 1 日 北京

铜（II）配合物的合成和摩尔质量测定

请在实验开始前仔细阅读实验试题和实验报告的内容

特别提示

在实验过程中须全程穿实验服，佩戴防护眼镜，过肩长发须束起。如有违规，第一次将受到监考教师的警告，第二次实验成绩将被扣除 5 分，第三次将被取消实验考试资格，实验考试成绩以零分计。

严禁携带手机和其他通讯工具进入实验考试区。如有违规，立即取消实验考试资格，实验考试成绩以零分计。

注意事项

1. 开始实验前务必在实验报告上填写营员号。
2. 进入实验室后一切服从监考教师安排。听到第一次铃声后，按照清单检查所提供设备、仪器、试剂和材料是否齐全、完好。若有问题，应及时报告监考教师。确认无误后，开始阅读试题。清点仪器和阅读试题的时间为 20 分钟。听到第二次铃声，正式开始实验考试，此前不得进行任何实验操作。听到第三次铃声，结束实验。
3. 实验考试总分 40 分，时间（包括完成实验报告）5 小时。延时 10 分钟以内（含，下同）扣 2 分；延时 10 分钟以上、20 分钟以内扣 4 分；延时 20 分钟以上、30 分钟以内扣 6 分，延长时间最多不得超过 30 分钟。
4. 实验考试期间禁止交谈，若要离开实验室须经监考教师同意。
5. 须严格遵守实验安全操作规则，一旦发生安全事故，必须立即报告监考教师。因个人操作不当引起安全事故，按规定扣分。
6. 务必将废液和固体废料分别倒入指定的回收容器中。
7. 若实验失败，可自行决定是否重做，或向监考教师索要样品进行后续实验。
8. 所有实验记录及问题解答一律写在实验报告指定位置，写于其他位置无效。原始记录不得涂改，改动需由监考教师和营员本人签字确认，否则无效。
9. 实验结束，将实验试题、实验报告和所要求的其他物品一起交给监考教师。交接时，监考教师和营员必须在监考记录上签名，并记录实验完成时间。
10. 清洗仪器，整理台面（不计入实验时间）。经监考教师许可后，离开实验室。

元素周期表（部分）											H 1.008							He 4.003
Li 6.941		Be 9.012										B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18	
Na 22.99		Mg 24.31										Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95	
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 63.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80	

一、 实验原理及内容

1. 有机配体（A）的合成：以邻氨基苯甲酸和水杨醛为原料，在乙醇溶液中反应，合成A，进行薄层层析（TLC）检测。
2. 配合物（B）的合成：A的盐与二水合氯化铜在甲醇溶液中反应，得到铜（II）的配合物B。
3. B的摩尔质量测定：用络合滴定法测定自制B中铜的含量，推算B的摩尔质量和化学式，推测B可能的结构式。

二、 相关物质的性质

	名称	化学式	分子量	性状	m.p./°C	b.p./°C	溶解性
1.	邻氨基苯甲酸	$C_7H_7NO_2$	137.1	白色至淡黄色 结晶性粉末	146-7	sub	溶于醇、醚、水等， 极易溶于热水、热乙醇
2.	水杨醛	$C_7H_6O_2$	122.1	无色油状液体， 有杏仁气味	-7	197	混溶于醇、醚，易 溶于丙酮等，微溶 于水
3.	二水合氯化铜	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170.5	蓝绿色晶体	620		易溶于水、醇
4.	氢氧化钾	KOH	56.11	白色固体			易溶于水、乙醇、 甲醇
5.	氢氧化钠	NaOH	40.00	白色固体			易溶于水、乙醇、 甲醇
6.	乙二胺四乙酸二钠 盐（EDTA）	$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$	372.2	白色晶体	252		易溶于水
7.	乙醇	C_2H_6O	46.07	无色液体	-117.3	78.5	与水、醇、醚等混 溶
8.	甲醇	CH_4O	32.04	无色液体	-93.9	65	与水、醇、醚等混 溶

9.	乙醚	$C_4H_{10}O$	74.12	无色液体	-116.2	34.5	与醇、丙酮等大多数有机溶剂混溶
10.	六次甲基四胺	$C_6H_{12}N_4$	140.2	白色结晶	263 (升华)		溶于水、乙醇、甲醇等
11.	二甲酚橙 (XO)	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	672.7	红棕色粉末	222		易溶于水
12.	锌	Zn	65.39	白色金属	419.5		易溶于酸
13.	抗坏血酸	$C_6H_8O_6$	176.1	无色晶体	190-2		易溶于水
14.	硫脲	CH_4N_2S	76.12	白色晶体	176-8		溶于水、醇
15.	盐酸	HCl	36.46	无色溶液			

三、 化合物 A 的合成

1. A 的合成

向 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.90 g 邻氨基苯甲酸 (已称好), 加 10 mL 无水乙醇溶解。在 25 mL 锥形瓶中加入 0.90~0.95 g 水杨醛和 5 mL 无水乙醇。室温、搅拌下, 将水杨醛加到邻氨基苯甲酸溶液中, 水浴加热回流 10 min, 冷至室温, 冰水冷却。减压过滤, 收集沉淀, 用 9 mL 冷无水乙醇分 3 次洗涤, 再用 8 mL 无水乙醚分 2 次洗涤, 抽干, 静置晾干, 得 A。称重, 计算收率。

2. 薄层层析检测

取适量 A, 在塑料样品管中溶于适量丙酮, 在薄层板上进行层析检测。记录、分析薄层层析结果, 计算相应化合物的比移值 R_f 。

四、 化合物 B 的合成

将 0.50 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 固体 (已称好) 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 无水甲醇溶解。

按 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 摩尔数的 1.1 倍称取 A, 置于 100 mL 三口烧瓶中, 加入 0.30~0.35 g 氢氧化钾、40 mL 无水甲醇, 搅拌溶解。

在三口烧瓶上接好冷凝管、恒压滴液漏斗, 将氯化铜甲醇溶液加入恒压滴液漏斗中, 在 40~50 °C 水浴、快速搅拌下滴加至三口烧瓶中, 用时约 15 min。滴加完毕, 回流 10 min, 冷却至室温。减压过滤收集沉淀, 用 6 mL 无水甲醇分 3 次洗涤, 再用 5 mL 无水乙醚分 2 次洗涤, 抽干, 静置晾干, 得 B。称重, 计算收率, 然后移入称量瓶。

五、 B 的摩尔质量测定

1. 样品预处理

准确称取 0.10~0.13 g B 于 250 mL 锥形瓶中，加 1 mL $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，轻轻摇动锥形瓶使样品尽量浸入盐酸中，加入 40 mL 去离子水，加热至溶液澄清。

2. 滴定分析

停止加热，待体系温热时，向溶液中加入 20.00 mL $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA) 标准溶液，4 g 六次甲基四胺，4 滴二甲酚橙指示剂。用锌标准溶液滴定 EDTA 至终点，记录终点时所消耗的锌标准溶液体积 $V_{\text{Zn-1}}$ 。

上述滴定完成后，继续向体系中加入 1 g 抗坏血酸，滴加 3 mL $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，滴加过程中充分摇动锥形瓶，之后加入 5 mL 10% 硫脲。若此时溶液不为黄色，继续滴加 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，直至溶液变为黄色，记录滴定过程中加入盐酸的总量 V_{HCl} 。用滴定管向锥形瓶中追加锌标准溶液至 28 mL，加入适量 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，再继续用锌标准溶液滴定至终点，记录终点时所消耗的锌标准溶液体积 $V_{\text{Zn-2}}$ 。

滴定分析须至少做两次。

六、 数据处理及问题解答

分别根据 $V_{\text{Zn-1}}$ 和 $V_{\text{Zn-2}}$ 计算 B 的摩尔质量 M_1 、 M_2 ，并按要求算出其他数据。给出 B 的摩尔质量和化学式，推测其可能的结构式，回答问题。

将试题、实验报告、产品 (A、B，分别装于密封袋中)、薄层层析板上交监考教师，记录实验完成时间。

七、 洗涤和清点仪器

洗涤并清点仪器，将仪器归回原位，请监考教师验收。经监考教师同意后，方可离开实验室。

仪器和物品——实验台面

序号	仪器/物品	规格	个/人	备注
1	加热磁力搅拌器	IKA	1	
2	结晶皿	125 mm	1	
3	铝夹子		2	
4	双顶丝		2	
5	圆底烧瓶（内有磁子）	50 mL, 19#	1	
6	烧瓶托	50 mL	1	
7	三口圆底烧瓶	100 mL, 19#×3	1	
8	烧瓶托	100 mL	1	
9	恒压滴液漏斗	50 mL, 19#×2	1	
10	直形冷凝管	200 mm, 19#×2	1	
11	接冷凝水的橡胶管		2	
12	滴定台		1	
13	蝴蝶夹		1	
14	移液管	A 级, 20 mL	1	
15	滴定管	A 级, 50 mL	1	
16	烧杯	100 mL	1	滴定管下
17	去离子水洗瓶（塑料）	500 mL	1	
18	EDTA 标准溶液	250 mL	1	
19	Zn 标准溶液	250 mL	1	
20	层析缸		1	
21	循环水泵	两口	2 人公用	
22	铁架台		1	水泵用, 已固定
23	缓冲瓶	250 mL	1	接水泵, 已固定
24	搪瓷盘（内有仪器）	200×250 mm	1	仪器清单见下
25	塑料筐（内有仪器）		1	仪器清单见下页

仪器和物品——搪瓷盘

序号	仪器/物品	规格	个/人	备注
1	锥形瓶	250 mL	3	
2	表面皿	40~50 mm	3	盖锥形瓶
3	培养皿	60~90 mm	1	用于盛放称量瓶
4	称量瓶	25×25 mm	1	

仪器和物品——塑料筐

序号	仪器/物品		规格	个/人
1	磨口锥形瓶		25 mL, 14#	1
2	磨口塞		14#	1
3	磨口锥形瓶		50 mL, 19#	1
4	磨口塞		19#	2
5	抽滤瓶		125 mL	1
6	抽滤瓶		250 mL	1
7	布氏漏斗		40 mm	2
8	抽滤垫			1
9	量筒		10 mL	2
10	量筒		25 mL	1
11	量筒		50 mL	1
12	温度计 (有机液体)		100°C	1
13	烧杯		250 mL	1
14	烧杯		400 mL	1
15	镊子		200 mm	1
16	直尺		200 mm	1
17	记号笔		油性, 黑色	1
18	剪刀			1
19	镍勺 (刮刀)		250 mm	1
20	玻璃棒		180 mm	1
21	表面皿		90~100 mm	2
22	塑料样品管		1.5 mL	1
23	密封袋 1	一次性塑料滴管	5 mL	10
24	密封袋 2	称量条		1
25		称量纸		10
26		读数卡		1
27		方滤纸		10
28	洗耳球		60 mm	1
29	防护眼镜		全封闭	1
30	线手套			1
31	一次性手套			2
32	空密封袋			2

试剂和物品——试剂架

序号	试剂/物品	规格	数量
1	硫脲	10%水溶液	2人公用
2	盐酸	6 mol·L ⁻¹	2人公用
3	NaOH 溶液	3 mol·L ⁻¹	2人公用
4	二甲酚橙	0.2% 水溶液	2人公用
5	抽纸		2人公用
6	无水甲醇	A.R.	4人公用
7	无水乙醇	A.R.	4人公用
8	无水乙醚	A.R.	4人公用
9	吸磁棒		4人公用

其他公用物品

序号	仪器/试剂/物品	规格	数量	放置地点
1	电子天平	10 mg	4人公用	公用台
2	水杨醛	C.P., 30 mL 滴瓶分装		百分之一天平旁
3	氢氧化钾	A.R., 塑料广口瓶分装		
4	抗坏血酸	A.R., 25 g/瓶		
5	六次甲基四胺	A.R., 100 g/瓶		
6	天平刷			
7	烧杯(盛废料)	100 mL		
8	邻氨基苯甲酸	A.R., 0.90 g	1份/人	监考教师处
9	CuCl ₂ ·2H ₂ O	A.R., 0.50 g	1份/人	
10	薄层层析板	25 × 75 mm, 塑料盒装	3块/人	公用台
11	邻氨基苯甲酸/丙酮	溶液, 具塞离心管装	公用	公用台试管架上
12	水杨醛/丙酮	溶液, 具塞离心管装		
13	铅笔	2B		
14	点样管	100根/筒	公用	公用台
15	丙酮	A.R., 125 mL 滴瓶分装		
16	展开剂			
17	紫外灯			
18	气流烘干机		2/室	通风橱
19	废液回收瓶	2500 mL 试剂瓶	2/室	
20	碎冰块	塑料盆盛装, 配漏勺	公用	地面
21	电子天平	0.1 mg	4人公用	天平室