



## 第31届中国化学奥林匹克（决赛）实验试题

2017年11月26日 深圳

### 实验指南：

请在实验开始前仔细阅读实验试题和实验报告的内容。

1. 实验时间：09:30~14:00。迟到超过30分钟不得进入实验室。开考后1小时内不得离开实验室。
2. 开始实验前，必须在实验报告每页的页眉写上座位号。
3. 实验试题和实验报告均已分别装订成册，不得拆开。
4. 不得带任何纸张进入实验室。附草稿纸1张。收回但不作为评判依据。
5. 禁止在实验室内饮食。
6. 实验全程须穿无任何标记的实验服，佩戴防护眼镜，过肩长发须束起或戴防护帽盖住。若不佩戴防护眼镜进行实验，将予以警告，若再次犯规，将失去参赛资格。
7. 实验考试期间严禁交谈，若要离开实验室须经监考老师同意，由专人引导去、回。
8. 天平室距离实验室较远，称量物品途中务必小心。
9. 务必将废弃物倒入指定的回收容器中。
10. 严格遵守实验安全操作规则，一旦发生安全事故，须立即报告监考老师。因个人操作错误而引起安全事故者，需按规定扣分（见“特别提示”③）。
11. 若因个人原因导致合成实验失败，可自行决定是否重做，若重做，需按评分标准扣除相应分值（参见“特别提示”③）。
12. 若因他人原因导致合成实验失败，允许重做，且不扣除索要新试剂、原料、器材及损坏器材分数，并重新计时。
13. 所有实验记录及问题解答一律填写在实验报告的指定位置，写于其他位置无效。若需改动原始记录，须经监考老师签名确认。
14. 实验结束后，将实验试题、实验报告、合成产品和薄层层析硅胶板一并交给监考老师，记录实验完成时间，监考老师须在实验报告上签名。营员需用油性笔在合成产品袋上写上考号。
15. 最后，清洗仪器，整理台面（不计入考试时间），经监考老师许可后，方可离开实验室。由工作人员引导至食堂就餐。

## 特别提示:

### 1. 考试时间

09:30 (第一次响铃): 按照清单检查实验仪器是否齐全完好, 所需试剂是否齐全。若有问题, 及时报告监考老师。阅读试题。**注意: 期间不得进行任何实验操作!**

09:50 (第二次响铃): 开始实验操作。

14:00 (第三次响铃): 考试结束。

请学员合理分配实验时间, 可通过悬挂在实验室墙壁上的挂钟查看考试时间。

### 2. 延时扣分标准

延长时间  $x$  (分钟) 按下式进行扣分:

$$y = 0.4x \quad (0 < x \leq 30, x \in N)$$

式中,  $y$  是扣分值,  $x$  向上取整。延长时间最多不得超过30分钟。

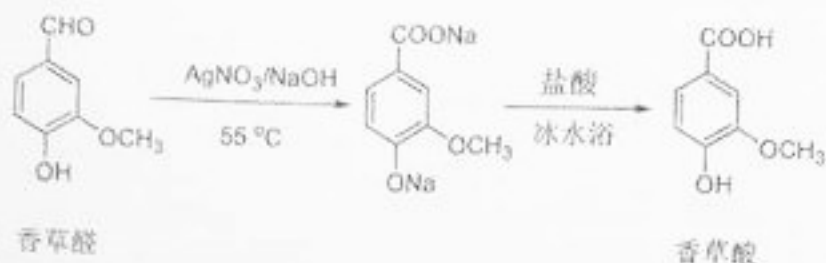
### 3. 其他扣分标准

- (1) 每损坏一件玻璃器材扣1分, 每损坏一件非玻璃器材扣2分。索要新的器材, 每件扣1分。
- (2) 每索要一种试剂或原料, 扣3分。去离子水可按需使用。
- (3) 废弃物未按规定倒入指定容器, 一次扣5分。
- (4) 未经监考老师同意, 随意涂改实验数据, 该数据作废, 且每次扣5分。
- (5) 因个人操作错误而引起安全事故, 一次扣10分。
- (6) 引起他人实验失败或产品损失等不良后果, 每次扣10分。
- (7) 实验数据或产品造假将取消实验成绩。

# 实验一 香草酸的合成

## 1. 实验内容

香草提取物约含 200 种物质，主要是香草醛、4-羟基苯甲醛、香草酸和 4-羟基苯甲酸。其中香草醛是目前世界上用量最大的香精香料，它可以通过成熟的工业方法大量制备。香草酸是香草醛的氧化形式，它在食品、红酒、医药等领域有着广泛的应用。在生物体中，廉价易得的香草醛可通过酶催化反应转化成有高附加值的香草酸，但这类反应时长多按天计算。研究发现，在氧化银和过量碱的存在下，香草醛可简便快捷地转化为香草酸。本实验即利用此法合成香草酸：



## 2. 实验步骤

- (1) 100 mL 圆底烧瓶中加入 2.45 g 硝酸银（塑料管中）固体，12.5 mL 去离子水，在磁力搅拌下加入 13.5 mL 氢氧化钠溶液（6.0 mol·L<sup>-1</sup>），继续搅拌 5 分钟。
- (2) 将混合物加热至 55~60 °C（水浴加热，注：已准备好温度高于 60 °C 的热水），通过固体加料漏斗将离心管内 2.0 g 原料 V（香草醛）加入圆底烧瓶，继续搅拌 30 分钟。停止加热，结束反应。减压抽滤（双层滤纸），用少量去离子水洗涤。将滤液转移至 250 mL 烧杯中。
- (3) 将装有滤液的烧杯置于冰水浴中，玻璃棒搅拌下缓慢滴加 1:1 盐酸至 pH ≈ 2。减压抽滤，收集粗产品。
- (4) 将粗产品放入烘箱（110 °C）内干燥 10 分钟后，用固体加料漏斗将其转移至 100 mL 圆底烧瓶中，重结晶（① 重结晶溶剂为水和乙醇的混合物，V<sub>水</sub> : V<sub>乙醇</sub> = 5 : 1，自行在 50 mL 量筒内配制；② 用加热套加热，温度设置在 130 °C 左右；③ 冷却结晶）。减压抽滤，用少量去离子水洗涤，将产物转移至培养皿内（在其标签处写上考号），放入烘箱（110 °C）内干燥 10 分钟。取出后，在干燥器中冷却（约 3 分钟），称量，记录数据。作适当翻拌后，第二次干燥 3 分钟，冷却，称量，记录数据。两次称量结果之差 ≤ 0.01 g 后，方可计算收率。

## 实验二 薄层分析 (TLC)

用点样毛细管吸取适量薄层分析样品（香草醛和香草酸的乙醇混合溶液），在薄层层析硅胶板上进行层析检测。展开剂为甲醇和二氯甲烷的混合溶液（V<sub>甲醇</sub> : V<sub>二氯甲烷</sub> = 1 : 8，自行配制），紫外灯（254 nm）检测。记录薄层分析结果，计算相应化合物的比移值 R<sub>f</sub>。

附件1. 相关物质的理化性质

序号	名称	化学式	分子量	性状	m.p./°C	b.p./°C	溶解性	备注
1	香草醛	$C_8H_8O_3$	152.15	白色至淡黄色结晶性粉末	81.5	285	溶于125倍的水、20倍的乙二醇及2倍的95%乙醇, 溶于氯仿	
2	氢氧化钠	NaOH	40.00	白色固体			易溶于水、乙醇、甲醇	有腐蚀性
3	硝酸银	$AgNO_3$	169.87	无色透明晶体	212	444	易溶于水和氨水, 溶于乙醚和甘油, 微溶于无水乙醇, 几乎不溶于浓硝酸	
4	盐酸	HCl	36.46	无色液体				有腐蚀性
5	香草酸	$C_8H_6O_4$	168.15		211.5			
6	乙醇	$C_2H_6O$	46.07	无色液体	-114	78	与水混溶, 可混溶于乙醚、氯仿、甘油、甲醇等大多数有机溶剂	
7	甲醇	$CH_4O$	32.04	无色液体	-97	64.7	与水完全互溶	
8	二氯甲烷	$CH_2Cl_2$	84.93	无色液体	-97	39.8	不溶于水	

## 附件 2. 公用仪器和物品

## 公用仪器和物品

序号	仪器/物品	规格	数量	位置
1	电子天平	0.1 mg	8 台/室, 4-5 人公用一台	天平室
2	天平刷		每台天平配 1 件	电子天平旁
3	烘箱	上海精密, DHG-9246A		烘箱室
4	棉线手套		4 副/室	烘箱上方
5	干燥器			烘箱室
6	丁腈手套	S/M/L	各 1 盒	烘箱室
7	紫外灯		4 台/室	监考老师处
8	电吹风		4 台/室	实验室收纳箱
9	热水瓶	3 L	5 个/室	实验室收纳箱
10	循环水泵	两抽头	10 台/室	公共台面
11	去离子水	5 L	3 桶/室	水槽旁
12	结晶皿(收集废渣)		1 个/水槽	水槽旁
13	去污粉		1 瓶/水槽	水槽旁
14	洗手液		1 瓶/水槽	水槽旁
15	试管刷		5 个/水槽	水槽上方
16	废玻璃收集纸箱		1 个/室	实验室
17	垃圾桶		1 个/室	实验室
18	废液桶(深蓝色)	20 L	2 个/室	实验室
19	碎冰			实验室
20	拖把		1 个/室	实验室
21	扫帚		1 把/室	实验室

## 附件 3. 个人用仪器和物品

## 仪器和物品——实验台面

序号	名称	规格	数量	备注
1	加热磁力搅拌器 (含温度传感器及固定夹)	IKA	1 套	
2	加热套		1 件	搅拌器旁
3	十字夹		2	
4	烧瓶夹		1	
5	三爪夹		1	
6	铁架台		1	
7	整理箱	40×28×22 cm	1	清单详见下页
8	结晶皿	直径 12.5 cm	1	恒温水浴, 冰水浴
9	盛有去离子水的塑料洗瓶	500 mL	1	
10	烧杯 (废液)	250 mL	1	
11	棉线手套		1	
12	广泛 pH 试纸	本	1	含比色卡
13	防护眼镜		1	
14	计时器		1	
15	直尺		1	
16	剪刀		1	
17	铅笔		1	
18	签字笔		1	
19	记号笔		1	
20	抽纸	包	1	
21	抹布		1	
22	试管架		1	
23	2.0 g 原料 V	10 mL 塑料管分装	1 份	试管架上
24	2.45 g 硝酸银	10 mL 塑料管分装 (锡箔纸包住)	1 份	
25	6.0 mol·L <sup>-1</sup> 氢氧化钠溶液	15 mL 塑料管分装	1 份	
26	甲醇	10 mL 塑料管分装	1 份	
27	二氯甲烷	10 mL 塑料管分装	1 份	
28	薄层分析样品	10 mL 塑料管分装	1 份	
29	1:1 盐酸	50 mL 胶头滴瓶分装	1 份	
30	乙醇	50 mL 蓝口瓶	1 份	
31	层析缸		1	
32	酒精温度计		1	



## 整理箱

序号	名称	规格	数量	备注
1	圆底烧瓶	24#, 100 mL	2	
2	橄榄型磁子	200 mm	1	
3	抽滤瓶	250 mL	1	
4	布氏漏斗	直径 60 cm	1	
5	短颈漏斗		1	
6	固体加料漏斗	24#	2	
7	烧杯	250 mL	1	
8	量筒	10 mL	1	
9	量筒	25 mL	1	
10	量筒	50 mL	1	
11	球形冷凝管	24#	1	
12	冷凝胶管		2	
13	培养皿		2	产品干燥
14	薄层层析硅胶板		1	
15	点样毛细管	盒	1	
16	玻璃棒		1	
17	定性滤纸	11 cm	6	
18	磁力吸棒		1	
19	自封袋		1	存放产品
20	镊子		1	
21	不锈钢勺		1	
22	刮刀		1	
23	垫圈	套	1	
24	一次性滴管	3 mL	20 根	自封袋内

注：以上所有试剂均为分析纯，配制试剂水溶液所用水均为去离子水。

## 第31届中国化学奥林匹克(决赛)暨冬令营 实验评分标准及说明

### 实验一 香草酸的合成(88分)

#### 1. 实际收率(33分)

实际收率 = 准收率 × 纯度

实际收率 ( $x$ ) / %	$x \geq 70$	$0 < x < 70$ $x \in N$	$x = 0$
得分	33	$0.4x + 5$	0

#### 2. 纯度(30分)

纯度 ( $y$ ) / %	$y \geq 98$	$70 \leq y < 98$ $y \in N$	$y < 70$
得分	30	$y - 68$	2

#### 3. 理论产量计算(1分)

$$m(\text{香草酸}) = \frac{m(\text{香草醛}) \times M(\text{香草酸})}{M(\text{香草醛})} = \frac{m(\text{香草醛}) \times 168.15}{152.15} \text{ g} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$$

列式正确 0.5 分

理论产量计算正确 0.5 分

列式不正确此题得 0 分

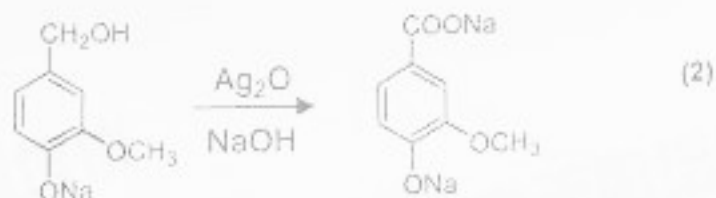
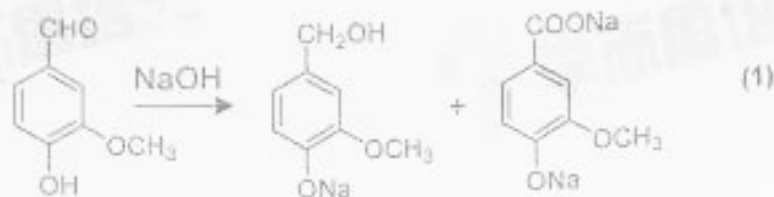
#### 4. 思考题(11分)

4.1  $\text{AgNO}_3$  在制备香草酸的反应过程中起了什么作用?(2.5分)

答:  $\text{AgNO}_3$  与  $\text{NaOH}$  生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  作为香草醛反应的氧化剂和催化剂。<sub>3分</sub>  
只答“生成  $\text{Ag}_2\text{O}$ ”得 0.5 分, 氧化剂 1 分, 催化剂 1 分

4.2 实验步骤(2)的反应可以分两步进行描述, 写出其反应式。(2分)





答:

反应式(1) 1分, 反应式(2) 1分。

反应式(1), 未写 NaOH, 扣 0.5 分。

反应式(2), 未写  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 扣 0.25 分; 未写 NaOH, 扣 0.25 分。4.3 请简述实验步骤(3)中, 用 1:1 盐酸调至  $\text{pH} \approx 2$  的原因。(1分)

答: 使香草酸的盐转化为香草酸。

4.4 请简述实验步骤(3)中所得粗产品可能含有哪些杂质? 为何选择水与乙醇的混合物作为重结晶溶剂?(3.5分)

答: 杂质: 无机盐( $\text{NaCl}$ ) 0.5分; 有机物(香草醛) 0.5分。

无机杂质易溶于水 1分, 上述有机杂质易溶于乙醇 1分。

选择该混合物作为溶剂, 通过重结晶过程, 将这两类杂质同时去除。 0.5分

4.5 请提出两种可以用于鉴定所合成的产物就是香草酸的实验手段。(2分)

答: 红外光谱, 核磁共振波谱, X射线粉末衍射等。

1个合理答案1分。

## 5. 实验操作(13分)

	项目	分值	实际分数	监考老师签字	营员签字
减压抽滤	固定抽滤瓶	1			
	★关系时, 先拔掉真空管, 再关闭水泵	3			
重结晶	★固定冷凝管	1			
	★冷凝管进水方向正确	2			
	先将冷凝管装上水再放置于圆底烧瓶上	1			

	★★至溶液澄清后再停止加热回流	3			
天平称量	称量前天平调零	1			
	读取称量数据时天平门处于关闭状态	1			

## 实验二 薄层分析 (12分)

### 1. 记录分析 (7分)

The diagram shows a vertical TLC plate. At the bottom is the starting line (起始线). At the top is the solvent front (溶剂前沿). Two spots are visible: one higher up labeled  $R_f = 0.84$  and one lower down labeled  $R_f = 0.53$ . Vertical arrows indicate distances:  $L_0$  from the starting line to the solvent front;  $L_{\text{香草醛}}$  from the starting line to the  $R_f = 0.84$  spot; and  $L_{\text{香草酸}}$  from the starting line to the  $R_f = 0.53$  spot.

$$R_f(\text{香草醛}) = \frac{L_{\text{香草醛}}}{L_0}$$

$$R_f(\text{香草酸}) = \frac{L_{\text{香草酸}}}{L_0}$$

1. 画图 1分
2. 物质判断全正确, 得 2分。否则, 得 0分。
3.  $R_f$  计算列式正确 0.5分/个。
4.  $R_f$  计算正确 0.5分/个。
5.  $R_f(\text{香草酸})$  在  $0.53 \pm 0.05$  范围内, 1分。
6.  $R_f(\text{香草醛})$  在  $0.84 \pm 0.05$  范围内, 1分。

若物质判断错误, 此题只能得画图、列式、计算分, 即最多 3分。

### 2. 思考题 (2分)

香草醛与香草酸的  $R_f$  之间存在差别, 为什么?

答: 香草酸中的  $-\text{COOH}$  极性大于香草醛中的  $-\text{CHO}$ 。硅胶中含有很多  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  与  $-\text{OH}$  所成氢键/相互作用力大于  $-\text{CHO}$  与  $-\text{OH}$ 。因此吸附力强的组分 (香草酸) 滞留在后。

答极性不同, 得 1分。

### 3. 实验操作 (3分)

项目	分值
★起始线位于展开剂液面以上	2
薄层层析板记录溶剂前沿	1