

## 第55届国际化学奥林匹克试题(实验部分)

郭玉鹏<sup>1</sup>, 张丽荣<sup>1</sup>, 张明涛<sup>2</sup>, 王颖霞<sup>3,\*</sup>, 裴坚<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> 吉林大学化学学院, 长春 130012

<sup>2</sup> 南开大学化学学院, 天津 300071

<sup>3</sup> 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

## The Practical Exam Questions for 55th International Chemical Olympiad

Yupeng Guo<sup>1</sup>, Lirong Zhang<sup>1</sup>, Mingtao Zhang<sup>2</sup>, Yingxia Wang<sup>3,\*</sup>, Jian Pei<sup>3,\*</sup>

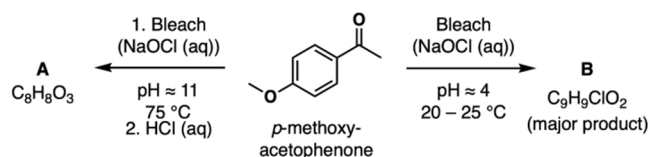
<sup>1</sup> College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

<sup>2</sup> College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

<sup>3</sup> College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

## 实验1: 漂白剂——一种能改变物质颜色的试剂

## 实验步骤



Bleach: 漂白剂; *p*-methoxyacetophenone: 对甲氧基苯乙酮; major product: 主产物

## 产物A的制备

1. 打开磁力搅拌器开始加热。为了将水浴温度加热到70–80 °C，需要将控制旋钮设置在100 °C和150 °C之间。搅拌水浴。可以将温度计夹在支架上，监控水浴温度。

2. 在水浴加热的同时，用小镍勺从标记为“SM-A”的小样品瓶中取少量对甲氧基苯乙酮，将其加入到标记为“TLC-SM”的小样品瓶中，放置在一边，以供后续进行薄层色谱(TLC)分析使用(待稍后进行)。

3. 在50 mL圆底烧瓶中，加入橄榄形磁子，500 mg对甲氧基苯乙酮(瓶身标记为“SM-A”的样品瓶中的所有量，可以利用称重纸进行转移)，6.7 mL NaOH水溶液(标记为“NaOH(aq)”的样品瓶中的所有量)，7.5 mL漂白剂(标记为“Bleach-A”样品瓶中的所有量)。

4. 将圆底烧瓶夹在铁架台上，调整铁夹的位置，将烧瓶放入水浴中。确保反应混合液快速搅拌(约750 rpm，即转数约为750转/分钟)。

5. 如图1所示，将分馏柱(Vigreux column)连接到烧瓶上。在分馏柱上端，连接带有塑料软管接头，该接头通过塑料软管连接到尾气吸收瓶(瓶中装有NaOH的EtOH/H<sub>2</sub>O溶液)。用黄色塑料夹固定连接部分。

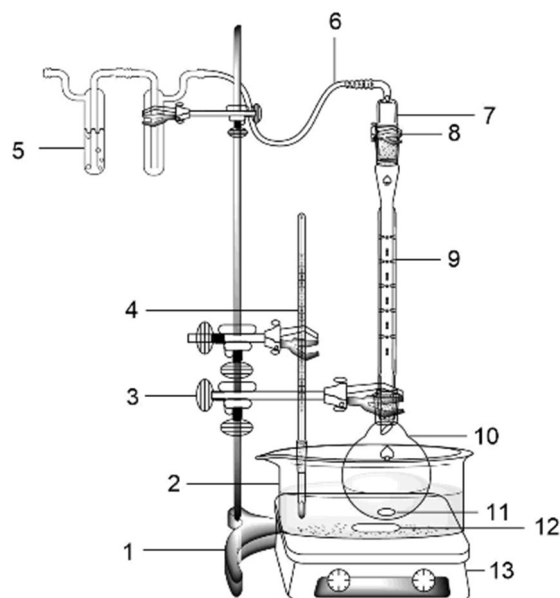


图1 反应装置示意图

1-铁架台, 2-水浴, 3-铁夹, 4-温度计, 5-尾气吸收瓶, 6-塑料软管, 7-带内磨砂玻璃的连接头, 8-黄色塑料夹, 9-分馏柱, 10-圆底烧瓶, 11-磁子, 12-磁子, 13-可加热的电磁搅拌器

电子版为彩图, 后同

6. 反应在70–80 °C下进行60分钟。

7. 关闭加热开关，调整铁夹的位置，将烧瓶抬高到水浴上方，小心移除水浴(可请监考老师帮助)，在搅拌下让反应液冷却，以进行下一步反应。

8. 拆卸与分馏柱连接的带内磨砂玻璃接头，断开排气管。取下分馏柱(在制备产物**B**时会继续使用分馏柱)。

9. 向监考老师索要碎冰，并在冰水浴中冷却反应烧瓶，同时继续搅拌约5分钟。

10. 将烧瓶仍放在冰水浴中，用滴管从标有“NaHSO<sub>3</sub>(aq)”的样品瓶中吸取NaHSO<sub>3</sub>水溶液(40%)，缓慢加入到烧瓶的反应液中，一共需要加入约5 mL；1/2滴管的溶液相当于1 mL(如图2所示)。继续搅拌反应液，稍后会产生白色沉淀(产物**A**)。

11. 用滴管从标记为“2 M HCl(aq)”的螺旋盖玻璃瓶中吸取HCl水溶液约6–8 mL，加入反应液中，将反应液的pH调至1–2。随时可以用pH指示条(参考图3彩色图案)检测反应液的pH。常规的做法为，用干净的滴管从反应瓶中取少量反应液，在pH指示条上滴一滴，不要将指示条直接浸入反应液中。继续加入HCl，直到pH约为1–2，然后停止加入HCl。

12. 向监考老师索要磁棒。关掉电磁搅拌器，用磁棒从烧瓶中取出磁子。先用水(洗磁子)清洗磁子，然后放入“含水废液”)清洗磁子，然后用丙酮(洗磁子的丙酮必须放入“有机废液”)清洗，然后用纸巾擦干磁子。磁子将在后续反应中继续使用。

13. 安装真空抽滤装置：如图4所示，在铁架台上用铁夹锁紧抽滤瓶，确保锥形橡胶垫圈位于橡胶保护圈上。

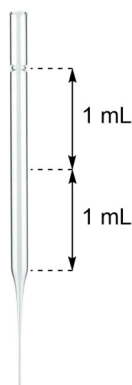


图2 带体积刻度的滴管示意图

从滴管上方的凹陷处到下方约2 mL，一半处近似体积约为1 mL

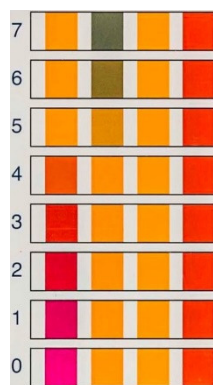


图3 通过与pH试纸条上的色标区进行目视比较来确定pH值

pH试纸条上的所有四个反应区都必须与给定pH值下的色标相匹配。左侧所示的数字为相应的pH。你可以要求向监考老师索要并查看印有色标的标准卡

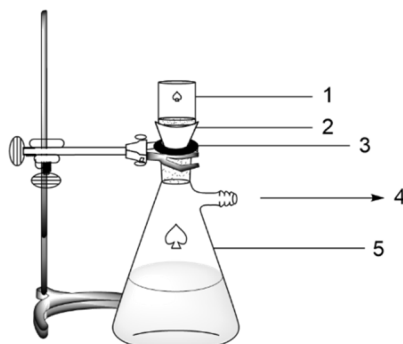


图4 抽滤装置示意图

1-玻璃砂芯漏斗，2-锥形橡胶垫圈，3-橡胶保护圈，4-连接真空，5-抽滤瓶

14. 将玻璃砂芯漏斗放在锥形橡胶垫圈上。一定要确保固定抽紧。
15. 抽真空, 将待过滤固体的悬浮液倒入玻璃砂芯漏斗中。根据反应液的量, 可以分批倒入玻璃砂芯漏斗中。
16. 每次用10 mL水彻底洗涤固体, 一共2次(可用量筒量取水)。
17. 将大部分水分抽走, 尽可能使滤渣干燥(但不要超过10分钟), 然后断开真空体系, 并关闭真空。
18. 用小镍勺取少量产物**A**, 放入在标记为“TLC-**A**”的样品瓶中, 以备后续薄层色谱(TLC)分析用(待稍后进行)。
19. 用镍勺将产物从磨砂玻璃漏斗中转移入标有“产物**A** + [参赛号]”的样品瓶中。
20. 将标有“产物**A** + [参赛号]”的样品瓶盖子上。所有实验结束后, 将其交给监考老师。
21. 将抽滤瓶中的滤液倒入“含水废物”瓶中。

### 产物**B**的制备

1. 取一个未用过的50 mL圆底烧瓶, 加入一个橄榄形磁子, 将烧瓶用铁夹固定在铁架台上。
2. 在烧瓶中加入500 mg对甲氧基苯乙酮(*p*-methoxyacetophenone, “SM-**B**”瓶的全部量, 可以利用称量纸进行转移)和4 mL冰醋酸(“AcOH”瓶的全部量)。
3. 一边搅拌, 一边用滴管将4.0 mL漂白剂(“Bleach-**B**”样品瓶的全部量)慢慢滴加入烧瓶中, 大约需要1-2分钟。
4. 将分馏柱连接到烧瓶上。
5. 将电磁搅拌转速控制在750转/分钟, 在室温下快速搅拌, 反应45分钟。
6. 取下分馏柱, 用滴管将约3 mL亚硫酸氢钠水溶液(40%) (装NaHSO<sub>3</sub>(aq)小样品瓶的剩余量)慢慢滴加入反应液中, 约需1分钟。在滴加过程中, 反应液会变热。
7. 向监考老师索要磁棒。关掉电磁搅拌器, 用磁棒从烧瓶中取出磁子。
8. 用铁夹将一个50毫升的分液漏斗固定在铁架台上。加入10 mL水(可用量筒量取)。
9. 利用玻璃漏斗将反应液从圆底烧瓶倒入分离漏斗中。
10. 加入约10 mL甲苯(可用量筒从标有“Toluene”的螺旋盖瓶中量取), 然后取下分液漏斗。
11. 用塞子塞紧分液漏斗, 并用力摇晃一会儿。停止摇晃时, 及时排气, 可以重复几次。确保分液漏斗的口远离自己和他人。
12. 停止摇晃, 再次放气, 然后将其夹在铁架台上。把塞子取下, 然后放置分层。
13. 将下面的(水)层排到反应所用的圆底烧瓶中。将含有产物**B**的上层(有机层)倒入50 mL的锥形瓶中。
14. 重复步骤9至步骤13两遍, 用甲苯再萃取水相两次。将所有的有机萃取液收集在同一个锥形瓶中。
15. 用丙酮润洗玻璃漏斗(用过的丙酮倒入标有“有机废液(Organic Waste)”的瓶中), 放置, 使其干燥。
16. 将硫酸钠(标着“Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”样品瓶的全部量)加入锥形瓶中, 干燥有机萃取液。加入棒状磁子, 在电磁搅拌器上搅拌有机萃取液, 约3分钟, 然后关闭搅拌器。
17. 将玻璃漏斗放在铁架台的铁夹上, 将漏斗嘴放入标有“产物**B** + [参赛号]”的容量瓶中。将一张滤纸放入玻璃漏斗中, 用滴管取少量甲苯浸湿滤纸。
18. 将锥形瓶中的有机萃取液过滤到“产物**B** + [参赛号]”的容量烧瓶中(溶液未达到标记线)。用同一根滴管, 用约5 mL甲苯冲洗锥形瓶, 并将这些溶液一起倒入玻璃漏斗中。
19. 用滴管将4滴“产物**B**”溶液转移到标有“TLC-**B**”的样品瓶中。
20. 将容量瓶的塞子盖上。待所有实验结束后, 将其交给监考老师。
21. 将以上过程中产生的所有废水倒入标有“水溶性废液(Aqueous Waste)”的瓶子中。

## 薄层色谱(TLC)分析

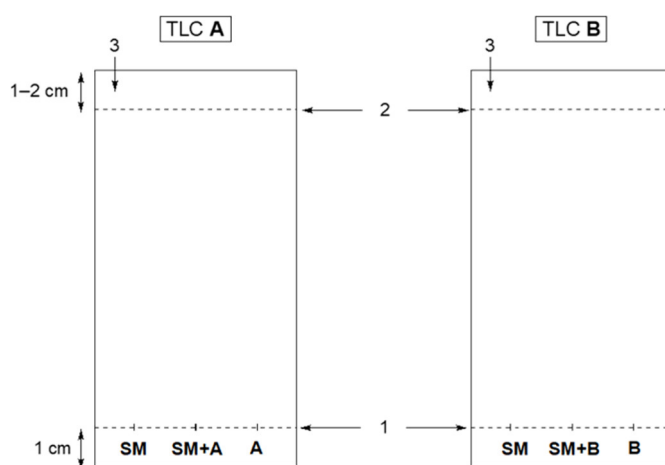


图5 TLC分析示意图

SM = 起始原料 = *p*-methoxyacetophenone 对甲氧基苯乙酮, A = 产物A, SM + A = 原料与产物A混合物,

B = 产物B, SM + B = 原料与产物B混合物

1 = 起始线, 2 = 前沿线, 3 = 在此处写下你的参赛号

1. 准备展开瓶: 将展开液(比例为80:20的正己烷/乙酸乙酯混合物, 盛在标有“Eluent”的旋盖瓶中)倒入瓶中, 展开液的高度约为0.5 cm, 并盖上盖子。如果有必要, 你可以向监考老师索要更多的展开液, 且不会被扣分。

2. 准备你的样品: 用滴管分别向标有“TLC-SM”“TLC-A”和“TLC-B”的样品瓶中加入约0.5 mL展开液, 溶解或稀释样品。盖上标有“TLC-A”样品瓶的瓶盖摇晃约半分钟以加快溶解。

3. 准备一个用于分析产物A的TLC板(固定相: 涂在铝箔上的SiO<sub>2</sub>) (如图5左所示): 用铅笔和尺子, 在TLC板上约1厘米处轻轻画上起始线, 并标记3个点的位置, 分别写上为“SM”(原料, 对甲氧基苯乙酮)、“A”(产物A)、“SM+A”(SM和产物A的混合物的共点, 将两种溶液用毛细管点在同一个位置处)。在TLC板的左上角, 写下你的参赛号。

4. 用同样方法准备另一个TLC板, 用于分析产物B (如图5右所示)。

5. 根据刚刚完成的标记, 使用毛细管在起始线上对两个TLC板进行滴加分析样品的溶液(图5)。每个样品均需使用不同的毛细管。等待溶剂挥发, 样品点变干。

6. 展开TLC板(可同时进行, 或者依次进行: 一块TLC板完成后, 再展开另一块板): 用镊子将TLC板放入展开瓶中, 并盖上盖子。让展开液到达TLC板顶部下方1-2 cm处。打开盖子, 用镊子将TLC板从瓶子中取出。用铅笔轻轻在展开液的前沿处划线, 然后让TLC板自然风干。

7. 将干燥后的TLC板放在公用实验台上, 在紫外灯下观察。用铅笔轻轻圈出所有可见的样品点。

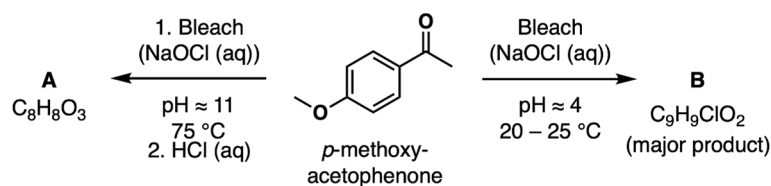
8. 在图5所示的模板上, 将TLC板在紫外灯下观察到的样品点照样画出, 并按照这些结果回答答题纸中与TLC相关的问题。

9. 小心地将干燥的薄层色谱板放入标有你的参赛号的塑料自封袋中。避免TLC板互相划伤。

10. 准备好以下物品, 待监考老师收取:

- 装有你产物的玻璃样品瓶和容量瓶。这些瓶子上标有你的参赛号和相应产物的名称(“产物A+[参赛号]”和“产物B+[参赛号]”)。
- 一个标有你的参赛号的塑料自封袋, 里面有两块TLC板(产物A和B的TLC板)。

## 回答问题



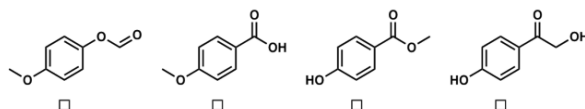
Bleach: 漂白剂; *p*-methoxyacetophenone: 对甲氧基苯乙酮; major product: 主产物

回答以下问题，勾选正确选项的答案框(每个问题只有一个正确答案；模棱两可的答案将被视为不正确)

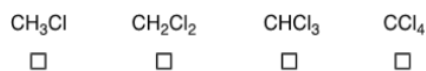
1.1 根据上述的TLC板分析结果回答以下问题a-d (固定相：涂在铝箔上的SiO<sub>2</sub>；展开液：比例为80:20的正己烷/乙酸乙酯)。如果TLC板的结果没有画在答题纸上，将不给分。

- 比较产物A和B，哪个极性更强？勾选正确的答案。
  - 产物A (Product A)
  - 产物B (Product A)
- 比较产物A和起始原料SM，哪个极性更强？勾选正确的答案。
  - 产物A (Product A)
  - 起始原料(Starting Material)
- 你的产物A中是否还有剩余的起始原料？勾选正确的答案。
  - 是(Yes)
  - 否(No)
- 你的产物B中是否还有剩余的起始原料？勾选正确的答案。
  - 是(Yes)
  - 否(No)

1.2 判断产物A的结构(分子式为C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)。从下述选项中选择可能的答案。



1.3 从产物A (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)的分子式可以明显看出，在A的形成过程中，一个C1 (只含有一个碳原子)片段从起始原料(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)上裂解下来，反应后，这个C1片段转化的产物中含有氯。判断其结构，从如下选项中选择正确答案。



1.4 产物A的形成成为氧化还原反应。

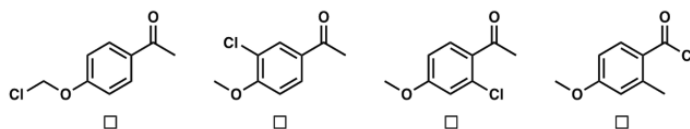
- 在这个反应中，哪种原子(元素)的氧化态升高？选择正确答案。



b. 在这个反应中, 哪种原子(元素)的氧化态降低? 选择正确答案。

- |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| C                        | H                        | O                        | Cl                       |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

1.5 判断产物B的结构(实验式 $C_9H_9ClO_2$ ), 选择正确答案。



1.6 在产物B的形成过程中, 在反应体系中加入 $NaHSO_3(aq)$ 。在反应过程中, 亚硫酸氢负离子( $HSO_3^-$ )会发生化学变化。判断亚硫酸氢负离子转化为哪种物种, 勾选正确答案。注意, 这个结果不是指该物种的质子化状态(这里忽略酸碱平衡)。

- |                          |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $HS^-$                   | $S_8$                    | $HS_2O_3^-$              | $HSO_4^-$                |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

## 实验2: 滴定之变幻

### 介绍

历史上, 瑞士曾有19个州开采和加工铁, 以满足当地和周边区域的需求。这种活动的痕迹仍有留存, 特别是在瑞士汝拉(Jura)。为了有效地生产钢铁, 必须了解铁矿石的组成。络合滴定法是一种分析溶液中各种金属的通用方法, 由ETH的Gerold Schwarzenbach教授在20世纪40年代首创。

提供给你的样品中只含有溶解在盐酸中的 $FeCl_3$ 和 $CaCl_2$ 的水合物。这是用盐酸消化的铁矿石样品的模拟体系。你的实验工作是通过络合滴定确定铁的浓度和样品的整体组成。

该实验中, 任何含水废弃物都被认为含有重金属, 应收集在标“Waste P2”的烧杯中。

### 实验步骤

#### 第一部分 未知铁矿石样品的稀释

1. 你拿到的是一个含大约1200毫克模拟铁矿石的样品。准确质量写在你的小瓶标签上。在答题纸的表格中记下质量。样品已经溶解在pH为1的盐酸中。

2. 在100 mL容量瓶中配制100 mL样品溶液, 将标有“样品+[参赛号]”的小瓶中的全部物质转入, 加蒸馏水, 转移过程可以用漏斗。此溶液被称为A, 将在第二部分和第四部分使用。

#### 第二部分 铁矿溶液的直接滴定

3. 将标记为“EDTA”的10.0 mM EDTA溶液加入滴定管。你可以用漏斗和烧杯。

4. 在300 mL的锥形瓶中:

- 使用移液管加入5.00 mL溶液A;
- 使用玻璃滴管加入10滴0.1 M盐酸;
- 在锥形瓶中加入去离子水至锥形瓶100 mL刻度线;
- 用药匙加入少量的凡拉明蓝(variamine blue)。

5. 滴定锥形瓶中的物质, 直到溶液变成黄色。在答题纸上记录滴定体积 $V_1$ 。

6. 将锥形瓶中滴定后的物质倒入标有“Waste P2”的烧杯中。
7. 根据需要, 重复上述步骤(步骤3–6)。
8. 在答题纸的最后一行报告你的最终结果。

### 第三部分 滴定准备

9. 你拿到一个含约550 mg纯氯化钙二水合物( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )的样品。准确质量写在小瓶标签上。把质量写到答题纸的表格中。

10. 利用250 mL容量瓶, 配制250 mL氯化钙溶液, 将全部 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M_w = 147.0 \text{ g mol}^{-1}$ )固体转入容量瓶, 溶于蒸馏水。你可能需要一个漏斗来转移固体。这个溶液记为**B**, 它将在第四部分中使用。

### 第四部分 铁矿石溶液的间接滴定

11. 清空滴定管。先用蒸馏水充分润洗滴定管, 然后再用溶液**B**润洗。你可以借助烧杯。将冲洗液放入标有“Waste P2”的烧杯中。

12. 将溶液**B**加入滴定管。你可以借助漏斗和烧杯。

13. 在300 mL的锥形瓶中:

- 使用移液管, 加入5.00 mL溶液**A**;
- 使用移液管, 加入40.0 mL标有“EDTA”的10.0 mM EDTA溶液;
- 用滴管加入10滴缓冲液(注意: 打开缓冲液时要小心, 因为可能会有氨放出);
- 用量筒量取25 mL去离子水;
- 用量筒量取30 mL乙醇。你的样品可能出现浑浊。

14. 从标有铬黑T(“ErioT”)的小瓶中取出少量铬黑T指示剂, 加入300 mL锥形瓶中。你的样品此刻应该显深蓝绿色。加入指示剂后立即进行滴定。

注意: 加入指示剂后, 无论滴定的进度如何, 几分钟后颜色都会变为红色。倘若如此, 滴定终点很难再检测到。

15. 滴定锥形瓶中的物质, 直到溶液变成灰色。记录滴定体积 $V_2$ 。预期的滴定体积应低于15 mL。

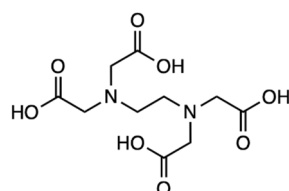
16. 将锥形瓶的滴定体系倒入标有“Waste P2”的烧杯中。

17. 根据需要, 重复上述步骤(步骤12–16)。

18. 在答题纸的最后一行报告你的最终结果。

### 回答问题

**2.1** 写出直接滴定至等当点所形成的EDTA络合物的化学式。EDTA的结构如下所示。在化学式中, EDTA采用的缩写为“ $\text{H}_4\text{Y}$ ”, 它的共轭碱缩写为“ $\text{H}_3\text{Y}^-$ ” “ $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ”等。提示: 在这些条件下, 溶液中的一种金属离子优先形成EDTA络合物。



EDTA的结构(相当于 $\text{H}_4\text{Y}$ )

**2.2** 计算所给样品中氯化铁(III)的质量百分比(不考虑结晶水), 采用wt.%表示。 $\text{FeCl}_3$ 的摩尔质量是 $162.2 \text{ g mol}^{-1}$ 。

2.3 计算所给样品中氯化钙质量百分比(不考虑结晶水), 采用wt.%表示。CaCl<sub>2</sub>的摩尔质量是111.0 g mol<sup>-1</sup>。

2.4 计算所给样品中结晶水的质量百分比(wt.%)

2.5 为什么样品溶液A必须保持pH < 2?

在以下四个选项中选出正确答案。

- 用化学方法稳定溶液中的Ca<sup>2+</sup>
- 用化学方法稳定溶液中的Fe<sup>3+</sup>
- 减少溶液中的Ca<sup>2+</sup>
- 减少溶液中的Fe<sup>3+</sup>

2.6 你得到的溶液模拟了用浓盐酸消化的铁矿石。下列哪一种混合物可以用相同的方法?

在以下四个选项中选出正确答案。

- 赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 石灰石(CaCO<sub>3</sub>)
- 磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) + 黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>)
- 钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>) + 针铁矿(FeO(OH))
- 菱铁矿(FeCO<sub>3</sub>) + 白云石(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

2.7 为什么对于间接滴定的样品, 不论滴定进程如何, 颜色都会由蓝变红?

在以下四个选项中选出正确答案。

- 乙醇会还原Fe<sup>3+</sup> EDTA络合物
- 碱性条件下铬黑T会发生水解
- 铬黑T与Fe<sup>3+</sup> EDTA络合物的不可逆配体交换
- 铬黑T被CaCO<sub>3</sub>沉淀吸附

### 实验3: 简洁之美

#### 说明

本实验提供6个未知成分的溶液S1-S6 (每个溶液大约10 mL)。溶液S<sub>x</sub>标记为“[参赛号] + S<sub>x</sub>”, 其中x为从1到6。你的任务是确定这些溶液中所有的阳离子和阴离子。

#### 提示:

- 在S1-S6的水溶液中含有以下7种阳离子和7种阴离子:  
阳离子: Ag<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>;  
阴离子: CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- 每种溶液中总共含有2种或3种离子;
- 每种离子只会出现在一种溶液中;
- Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>同时存在于同一溶液中;
- 在某些情况下, 可能需要多达15分钟才可以观察到明显的变化, 将你观察到的实验现象填入第3.1小题的表中;
- 某些溶液由于在空气中的氧化而出现变色或沉淀。

#### 回答问题

3.1 在溶液S1-S6之间进行交叉反应。将你观察到的实验现象填入答题纸上的第一个表中, 采用如下符号:

- “↓”表示沉淀;
- “↑”表示气体放出;

- “S”表示溶液颜色发生变化；
- “-”表示没有可见的观测结果。用下列字母表示沉淀物的颜色：
- “W”代表白色/无色；
- “B”代表黑色；
- “C”代表有色的。

**3.2** 根据你观察到的实验结果和以上所给提示，确定S1-S6溶液中的离子。填写在答题纸上的第二张表格中。

**3.3** 写出可解释你所观察到的实验现象所对应反应的离子方程式，填入答题纸上的第三个表格中。沉淀物加“↓”，气体加“↑”。

**补充材料：** 考试规则、常数、答题纸以及题目赋分与占比见补充材料，可通过链接 <https://www.dxxh.pku.edu.cn> 免费下载。