

高考课标卷有机实验 非选择题答题策略研究

黑龙江省大庆实验中学

163316

刘 鹏

通过对 2012 年 ~ 2014 年高考课标卷有机化学实验非选择题的研究,发现该题型以有机合成实验为主,常把实验原理、基本操作、实验现象、元素化合物的性质、化学计算和推理等融为一体进行考查。通过对教学的反思总结,笔者认为解答有机实验非选择题可以从以下几个方面入手。

一、反应原理及过程考查

有机合成实验题部分源于教材实验,如 2012 年课标卷实验室制备溴苯;部分源于教材反应原理的应用,如利用酯化反应制备乙酸异戊酯、利用消去反应原理由环己醇制环己烯、利用醇的氧化由正丁醇制备正丁醛。考点包括实验条件的选择、原料的用量、副产物的生成等。

1. 反应条件的选择:有机合成实验多数需要加热,当温度低于 100°C 时应使用水浴加热的方式,便于控制温度且受热均匀。

2. 原料的用量:如制备乙酸异戊酯时乙酸过量,从而提高异戊醇的转化率。

3. 副产物的生成:

- (1) 根据题干所给信息了解副产物的生成;
- (2) 根据教材所学官能团性质分析副产物的生成。

如 2013 课标 I 实验室由环己醇合成环己烯,实验中最容易产生的副产物为环己醚。

二、实验仪器的考查

如仪器名称、作用、使用方法及注意事项等。

1. 冷凝管:

(1) 常见的有直形和球形两种(如图 1)。直形冷凝管一般用于物质的冷凝,便于收集物质;球形冷凝管一般用于反应物的回流,减少挥发,提高反应物的转化率。

(2) 加热前先通冷凝水,若忘记通冷凝水应停止加热,待装置冷却后重新通入冷凝水,并且下

进上出。

2. 滴液漏斗(如图 2):便于添加液体,并且在添加液体时不会有气体泄漏;可以通过控制滴液的速率来控制反应速率。

恒压滴液漏斗(如图 3):可以保证内部压强不变,一是可以防止倒吸;二是可以使漏斗内液体顺利流下;三是减小增加的液体对气体压强的影响,从而在测量气体体积时更加准确。



图 1

图 2

图 3

3. 三颈烧瓶(如图 4):有三个口,可以同时加入多种反应物,或是加冷凝管、温度计、搅拌器等。一般情况下中口安装搅拌棒,边口安装分液漏斗、分馏管、冷凝管或温度计。

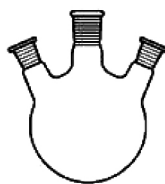


图 4

三、实验操作的考查

1. 分液操作注意事项:使用前应检查是否漏液;放液时,磨口塞上的凹槽与漏斗口颈上的小孔要对准(或者将上口玻璃塞取下),使漏斗内外的空气相通,压强相等,漏斗里的液体顺利流出;下层液体从下口放出,上层液体从上口倒出。

2. 蒸馏操作注意事项:温度计水银球位于蒸馏烧瓶支管口;加热前加碎瓷片防止暴沸,加热一段时间后发现忘记加瓷片,应停止加热,冷却后补加;冷凝水流向应下进上出,若忘记通冷凝水应停止加热,冷却后重新通冷凝水。

3. 试剂混合:一般先固后液;密度大的液体加

到密度小的液体中,如 2013 课标 II 合成正丁醛中应将浓硫酸加到 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中。

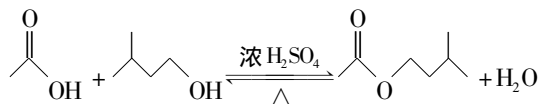
四、分离除杂的考查

有机合成实验题包括合成反应和分离提纯两部分。多数以合成反应为基础重点考查分离提纯过程。解题时应根据实验原理和过程分析产品中可能混有的各种杂质,如无机物杂质和有机物杂质,再根据题中所给出的相关物质的物理性质,分析每一步所加入的除杂试剂的具体作用。

1. 除去无机物杂质:多数见水洗(除去易溶于水的物质)、碱洗或盐洗(多数见氢氧化钠、碳酸钠或者碳酸氢钠,用于除去少量的酸性物质)、水洗(除去少量的无机盐)、无水盐干燥(除水,常见干燥剂有无水氯化钙、无水硫酸铜、无水硫酸镁等)

2. 除去有机物杂质:根据有机物的物理性质如状态、溶解性、沸点,多见蒸馏、重结晶。

例 1 (2014 年课标卷)实验室制备乙酸异戊酯的反应如下:



装置图如图 5 所示,有关信息列于表 1。

表 1

	相对分子质量	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	水中溶解性
异戊醇	88	0.8123	131	微溶
乙酸	60	1.0492	118	溶
乙酸异戊酯	130	0.8670	142	难溶

实验步骤:

在 A 中加入 4.4 g 的异戊醇、6.0 g 的乙酸、数滴浓硫酸和 2~3 片碎瓷片。开始缓慢加热 A,回流 50 min。反应液冷至室温后倒入分液漏斗中,分别用少量水、饱和碳酸氢钠溶液和水洗涤;分出的产物加入少量无水 MgSO_4 固体,静置片刻,过滤除去 MgSO_4 固体,进行蒸馏纯化,收集 $140^{\circ}\text{C} \sim 143^{\circ}\text{C}$ 馏分,得乙酸异戊酯 3.9 g。

解析 分析实验原理可知,产品中混有的无机杂质有浓硫酸、水;有机杂质有乙酸、异戊醇。

因此,洗涤操作中第一次洗涤的主要目的是除去大部分催化剂硫酸和醋酸;用饱和碳酸氢钠溶液既可以除去未洗净的醋酸,也可以降低酯的溶解度;第二次水洗,主要目的是除去产品中残留的碳酸氢钠;无水 MgSO_4 固体是除去产品中的水。

五、产率计算、误差分析

有机合成实验题重视将定性和定量实验结合在一起。在物质制备实验完成后,获得的样品既有定性分析,又有定量分析,且定量分析近年来出现的比例明显增大。学生要根据实验结果的数据计算产率、分析误差。产率 = (实际产量/理论产量) $\times 100\%$ 。一般实际产量题中直接给出,理论产量需要根据方程式进行计算。

例 2 上题制备乙酸异戊酯的产率是 ____ (填标号);在进行蒸馏操作时,若从 130°C 便开始收集馏分,会使实验的产率偏 ____ (填“高”或“低”),原因是 ____。

a. 30% b. 40% c. 60% d. 90%

解析 乙酸的物质的量为: $n = 6.0 \text{ g} \div 60 \text{ g/mol} = 0.1 \text{ mol}$,异戊醇的物质的量为: $n = 4.4 \text{ g} \div 88 \text{ g/mol} = 0.05 \text{ mol}$,由于乙酸和异戊醇是按照 1:1 进行反应,所以乙酸过量,生成乙酸异戊酯的量要按照异戊醇的物质的量计算,即理论上生成 0.05 mol 乙酸异戊酯;实际上生成的乙酸异戊酯的物质的量为: $3.9 \text{ g} \div 130 \text{ g/mol} = 0.03 \text{ mol}$,所以实验中乙酸异戊酯的产率为: $\frac{0.03 \text{ mol}}{0.05 \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$ 。在进行蒸馏操作时,若从 130°C 便开始收集馏分,此时的蒸气中含有异戊醇,会收集少量的未反应的异戊醇,因此会导致产率偏高。

针对以上考查要求,教师在教学中应引导学生对教材中的实验从如下几个方面加以总结归纳和拓展:①实验原理(包括主反应与副反应及反应条件、反应特点);②实验用品(包括仪器与使用及药品的配置、用量和特殊的用途);③实验操作(包括实验装置图与实验步骤及注意事项);④实验现象(包括制备实验现象和性质验证实验现象);⑤产品的收集、分离、提纯及检验;⑥其他问题(包括气密性、加热方法及实验原理的应用等)。

(收稿日期:2015-01-15)

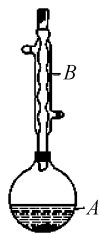


图 5