

高考实验的新宠

——有机制备实验的探究

四川省成都第七中学(高新校区) 610041 袁鸿志

“有机实验”在高考中频频出现,主要涉及到有机物的制备、有机物官能团性质实验探究等。常常考查蒸馏、重结晶、过滤(抽滤或减压过滤)、纸上层析、萃取、分液、盐析、水浴加热等操作、反应条件的控制、产率的计算等问题。设计的考点有烯烃、炔烃、卤代烃、苯及其同系物的卤代或硝化、醇、醚、醛(酮)、羧酸及其盐、酯(油脂)和糖类、蛋白质相关制备实验。考点较多,涉及实验操作比较全面,成为高考实验的新宠。现笔者以高考试题为载体进行分类解析如下,供参考。

考向探究一、酯的制备探究实验

例1 (2014年新课标全国卷I 26) 乙酸异戊酯是组成蜜蜂信息素的成分之一,具有香蕉的香味。实验室制备乙酸异戊酯的反应、装置示意图(图1)和有关数据(表1)如下:

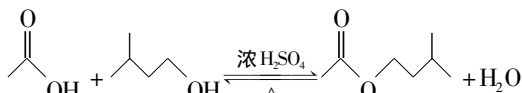


表 1

	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 异戊醇、6.0 g 乙酸、数滴浓硫酸和 2 片~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°C ~ 143°C 馏分,得乙酸异戊酯 3.9 g。回答下列问题:

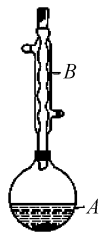


图 1

- (1) 仪器 B 的名称是_____。
- (2) 在洗涤操作中,第一次水洗的主要目的是_____,第二次水洗的主要目的是_____。
- (3) 在洗涤、分液操作中,应充分振荡,然后静置,待分层后_____(填标号)。
 - a. 直接将乙酸异戊酯从分液漏斗的上口倒出
 - b. 直接将乙酸异戊酯从分液漏斗的下口放出
 - c. 先将水层从分液漏斗的下口放出,再将乙酸异戊酯从下口放出
 - d. 先将水层从分液漏斗的下口放出,再将乙酸异戊酯从上口倒出
- (4) 本实验中加入过量乙酸的目的是_____。
- (5) 实验中加入少量无水 MgSO_4 的目的是_____。
- (6) 在蒸馏操作中,图 2 所示仪器中选择及安装都正确的是_____(填标号)。

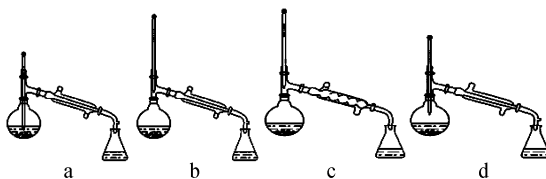


图 2

- (7) 本实验的产率是_____(填标号)。
 - a. 30%
 - b. 40%
 - c. 60%
 - d. 90%
- (8) 在进行蒸馏操作时,若从 130°C 开始收集馏分,会使实验的产率偏_____(填“高”或“低”),其原因_____。

考点分析 考查仪器的识别与安装、混合物的分离、物质的制取、药品的选择和使用、产率的计算等相关知识。本实验是 2013 年全国高考课标卷 I 实验题 26 制备环己烯的延伸,进一步考查了球形冷凝管的识别和使用,同时考查了有机物分离的基本操作:洗涤、萃取、分液、蒸馏等。

解析 (1) 仪器 B 是球形冷凝管,起冷凝回流作用。

(2) 反应后产物中除了生成的乙酸异戊酯以外,还含有乙酸、异戊醇以及硫酸。提纯过程中第一次水洗的主要目的是除去可溶于水的杂质即大部分的硫酸和醋酸,再用饱和碳酸氢钠溶液洗涤可除去余下的硫酸和醋酸使之转化硫酸钠和醋酸钠,并降低酯的溶解度,而再次水洗的主要目的是除去过量的碳酸氢钠和少许的硫酸钠和醋酸钠。

(3) 乙酸异戊酯的密度小于水且与水互不相溶,在水层上方。分液时先将水层从分液漏斗的下口放出,再将乙酸异戊酯从上口倒出。

(4) 酯化反应为可逆反应,加入过量乙酸,能够提高异戊醇的转化率。

(5) 加入无水 $MgSO_4$ 固体的目的是除去混合物中的少量水即干燥作用。

(6) 蒸馏操作中,需要测定馏分的温度,所以温度计水银球应放在蒸馏烧瓶的支管口处,排除 a、d,但 c 中的冷凝装置为球形冷凝管,容易使产品滞留,不能全部收集到锥形瓶中。

(7) 4.4 g 异戊醇完全反应消耗 3.0 g 乙酸,故乙酸有剩余,生成乙酸异戊酯的理论产量为 6.5 g ,故该反应的产率为 $\frac{3.9\text{ g}}{6.5\text{ g}} \times 100\% = 60\%$ 。

(8) 异戊醇的沸点为 131°C ,蒸馏时,若从 130°C 开始收集馏分,将会有一部分未反应的异戊醇被蒸出,使产率偏高。

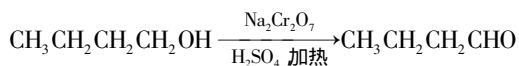
答案:

- (1) 球形冷凝管
 (2) 洗掉大部分硫酸和醋酸 洗掉碳酸氢钠
 (3) d (4) 提高醇的转化率
 (5) 干燥 (6) b (7) c
 (8) 高 会收集少量未反应的异戊醇

考法点拨 题设中的乙酸异戊酯中的杂质主要来源:一是未反应的有机物(乙酸、异戊醇),二是催化剂硫酸和生成的水。

考向探究二、醛的制备探究实验

例 2 (2013 年新标卷 II 26) 正丁醛是一种化工原料。某实验小组利用如图 3 装置合成正丁醛。发生的反应如下:



反应物和产物的相关数据列表 2。

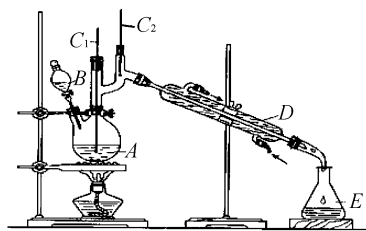


图 3
表 2

	沸点/ $^\circ\text{C}$	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	水中溶解性
正丁醇	11.72	0.8109	微溶
正丁醛	75.7	0.8017	微溶

实验步骤如下:

将 6.0 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 放入 100 mL 烧杯中,加 30 mL 水溶解,再缓慢加入 5 mL 浓硫酸,将所得溶液小心转移至 B 中。在 A 中加入 4.0 g 正丁醇和几粒沸石,加热。当有蒸汽出现时,开始滴加 B 中溶液。滴加过程中保持反应温度为 $90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 在 E 中收集 90°C 以下的馏分。将馏出物倒入分液漏斗中,分去水层,有机层干燥后蒸馏,收集 $75^\circ\text{C} \sim 77^\circ\text{C}$ 馏分,产量 2.0 g 。

回答下列问题:

(1) 实验中,能否将 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液加到浓硫酸中,____,说明理由:____。

(2) 加入沸石的作用是____,若加热后发现未加沸石,应采取的正确方法是____。

(3) 上述装置图中 B 仪器的名称是____, D 仪器的名称是____。

(4) 分液漏斗使用前必须进行的操作是____(填正确答案标号)。

- a. 润湿 b. 干燥 c. 检漏 d. 标定

(5) 将正丁醛粗产品置于分液漏斗中分水时,水在____层(填“上”或“下”)。

(6) 反应温度应保持在 $90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$,其原因是____。

(7) 本实验中,正丁醛的产率为____%。

考点分析 以合成正丁醛为载体考察化学实验知识。涉及浓硫酸稀释、沸石作用、仪器名称、分液操作、分层分析、原因分析和产率计算。

解析 (1) 不能将 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液加到浓硫酸中,应该将浓硫酸缓慢加到 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中,且边加边搅拌,因为浓硫酸溶于水会放出大量热,容易溅出伤人。

(2) 沸石的作用是防止液体暴沸,若加热后发现未加沸石,应采取的正确方法冷却后补加,以避免加热时继续反应而降低产率。

(3) B 仪器是分液漏斗, D 仪器是冷凝管。

(4) 分液漏斗使用前必须检查是否漏水。

(5) 因为正丁醛的密度是 $0.8017 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比水轻, 水层在下层。

(6) 反应温度应保持在 $90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 根据正丁醛的沸点和还原性, 主要是为了将正丁醛及时分离出来, 促使反应正向进行, 并减少正丁醛进一步氧化。

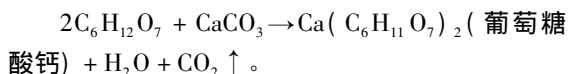
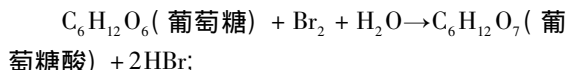
(7) 按反应关系, 正丁醛的理论产量是: $4.0 \text{ g} \times 72/74 = 3.9 \text{ g}$, 实际产量是 2.0 g , 产率为: $2.0/3.9 \times 100\% = 51.3\%$ 。

答案: (1) 不能, 浓硫酸溶于水会放出大量热, 容易溅出伤人 (2) 防止液体暴沸 冷却后补加 (3) 分液漏斗 冷凝管 (4) c (5) 下

(6) 为了将正丁醛及时分离出来, 促使反应正向进行, 并减少正丁醛进一步氧化 (7) 51%

考向探究三、与糖类、油脂与蛋白质的相关制备探究实验

例 3 (2014 年浙江理综 28) 葡萄糖酸钙是一种可促进骨骼生长的营养物质。葡萄糖酸钙可通过以下反应制得:

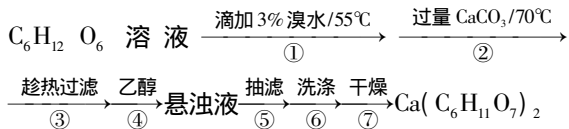


相关物质的溶解性见表 3。

表 3

物质名称	葡萄糖酸钙	葡萄糖酸	溴化钙	氯化钙
水中的溶解性	可溶于冷水 易溶于热水	可溶	易溶	易溶
乙醇中的溶解性	微溶	微溶	可溶	可溶

实验流程如下:



请回答下列问题:

(1) 第①步中溴水氧化葡萄糖时, 图 4 中最适合的是_____。

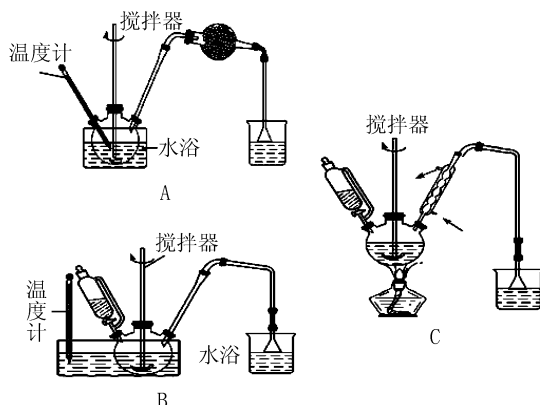


图 4

制备葡萄糖酸钙的过程中, 葡萄糖的氧化也可用其他试剂, 下列物质中最适合的是_____。

- A. 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液
- B. 酸性 KMnO_4 溶液
- C. O_2 /葡萄糖氧化酶
- D. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 溶液

(2) 第②步充分反应后 CaCO_3 固体需有剩余, 其目的是_____; 本实验中不宜用 CaCl_2 替代 CaCO_3 , 理由是_____。

(3) 第③步需趁热过滤, 其原因是_____。

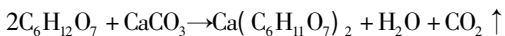
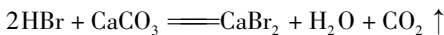
(4) 第④步加入乙醇的作用是_____。

(5) 第⑥步中, 下列洗涤剂最合适的是_____。

- A. 冷水
- B. 热水
- C. 乙醇
- D. 乙醇 - 水混合溶液

解析 (1) 由实验流程①可知, 第①步操作在 55°C 时进行, 温度低于 100°C , 可采用水浴加热的方式, 温度计应测量水浴的温度, 故选择装置 B。选择 C 项, 氧化效果好且不会引入新的杂质; 若选择 A、B、D 项, 会引入新的杂质, 给后续除杂带来困难。另外, 酸性 KMnO_4 溶液不仅能将 $-\text{CHO}$ 氧化成 $-\text{COOH}$, 也能氧化 $-\text{OH}$, 会降低葡萄糖酸的产率。

(2) 加入 CaCO_3 , 发生的反应有



若 CaCO_3 固体剩余, 则保证葡萄糖酸全部转化为葡萄糖酸钙, 也便于后续分离。氯化钙不能与葡萄糖酸反应生成葡萄糖酸钙, 因为盐酸是强

酸 不满足复分解反应发生的条件。

(3) 因第②步中生成的葡萄糖酸钙在热水中溶解度大于在冷水中溶解度,趁热过滤可防止葡萄糖酸钙析出。

(4) 第③步得到的滤液中含有杂质 CaBr_2 , CaBr_2 可溶于乙醇,而葡萄糖酸钙微溶于乙醇,可导致大部分葡萄糖酸钙析出。

(5) 葡萄糖酸钙微溶于乙醇,而 CaBr_2 可溶于乙醇且易溶于水,故可用乙醇-水混合溶液洗涤,以除去残留的 CaBr_2 。

答案:(1) B、C (2) 提高葡萄糖酸的转化率,便于后续分离。氯化钙难以与葡萄糖酸直接反应得到葡萄糖酸钙 (3) 葡萄糖酸钙冷却后会结晶析出,如不趁热过滤会损失产品 (4) 可降低葡萄糖酸钙在溶剂中的溶解度,有利于葡萄糖酸钙析出 (5) D。

考向探究四、羧酸及其羧酸盐的相关制备探究实验

例 4 (2014 年全国卷,29) 苯乙酸铜是合成优良催化剂、传感材料——纳米氧化铜的重要前驱体之一。下面是它的一种实验室合成路线:

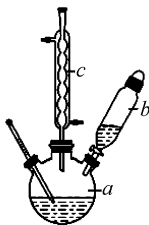
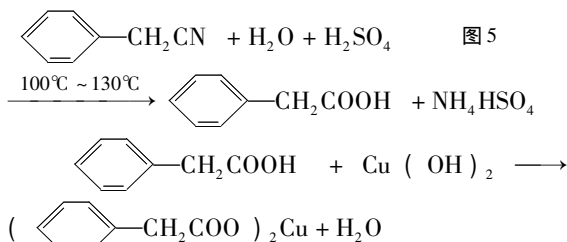


图 5

制备苯乙酸的装置示意图如图 5(加热和夹持装置等略)。已知:苯乙酸的熔点为 76.5°C ,微溶于冷水,溶于乙醇。回答下列问题:

(1) 在 250 mL 三口瓶 a 中加入 70 mL 70% 硫酸。配制此硫酸时,加入蒸馏水与浓硫酸的先后顺序是_____。

(2) 将 a 中的溶液加热至 100°C ,缓缓滴加 40 g 苯乙腈到硫酸溶液中,然后升温至 130°C 继续反应。在装置中,仪器 b 的作用是_____;仪器 c 的名称是_____,其作用是_____。

反应结束后加适量冷水,再分离出苯乙酸粗品。加入冷水的目的是_____。下列仪器中可用于

分离苯乙酸粗品的是____(填标号)。

- A. 分液漏斗 B. 漏斗 C. 烧杯
D. 直形冷凝管 E. 玻璃棒

(3) 提纯粗苯乙酸的方法是____,最终得到 44 g 纯品,则苯乙酸的产率是_____。

(4) 用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 溶液制备适量 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,并多次用蒸馏水洗涤沉淀,判断沉淀洗净的实验操作和现象是_____。

(5) 将苯乙酸加入到乙醇与水的混合溶剂中,充分溶解后,加入 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 搅拌 30 min,过滤,滤液静置一段时间,析出苯乙酸铜晶体,混合溶剂中乙醇的作用是_____。

解析 (1) 稀释浓硫酸时应向适量蒸馏水中缓缓加入浓硫酸,防止暴沸。

(2) 从苯乙酸的制备原理可知仪器 b 的作用是滴加苯乙腈。c 为球形冷凝管,其作用是冷凝回流。由于苯乙酸微溶于冷水,加入冷水使其溶解度减小,便于苯乙酸析出。苯乙酸的熔点为 76.5°C ,析出的苯乙酸应为固体,分离不溶性固体与液体的常用方法为过滤,所需仪器为漏斗、烧杯、玻璃棒、铁架台等。

(3) 粗苯乙酸中可能含有 NH_4HSO_4 等可溶性杂质,由于苯乙酸微溶于冷水,可用重结晶的方法提纯。40 g 苯乙腈完全转化为苯乙酸时获得苯乙酸 $\frac{40 \text{ g}}{117 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 46.5 \text{ g}$,故苯

乙酸产率为 $\frac{44 \text{ g}}{46.5 \text{ g}} \times 100\% \approx 95\%$ 。

(4) 在制备 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀的同时还有可溶性 NaCl 生成,故判断沉淀洗净的方法就是检验最后一次洗涤液中是否还含有 Cl^- 。

(5) 根据“苯乙酸微溶于冷水,溶于乙醇”,故乙醇与水的混合溶剂中的乙醇能增大苯乙酸的溶解度,便于充分反应。

答案:(1) 先加水,再加入浓硫酸 (2) 滴加苯乙腈 球形冷凝管 回流(或使汽化的反应液冷凝) 便于苯乙酸析出 BCE (3) 重结晶 95% (4) 取少量最后一次洗涤液,加入稀硝酸,再加 AgNO_3 溶液,无白色浑浊出现 (5) 增大苯乙酸溶解度,便于充分反应。

(收稿日期:2015-01-18)