

重在考查学生对实验过程的理解力

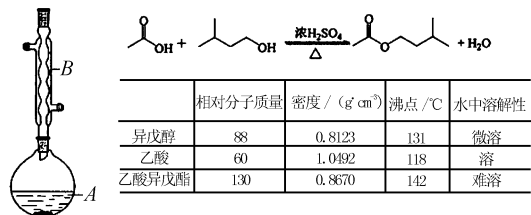
—— 点评 2014 年全国新课程卷 I 理综题 26

陕西师范大学附属中学 (710061) 冯 军

2014 年全国新课程卷 I 理综试题,采用的省区有陕西、山西、江西、河南、河北、湖南、湖北等省份,该卷第题 26 是一道有机合成实验题,题型传统,考点多,本文对该试题进行评点.

一、题目

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、装置示意图和有关数据如下:

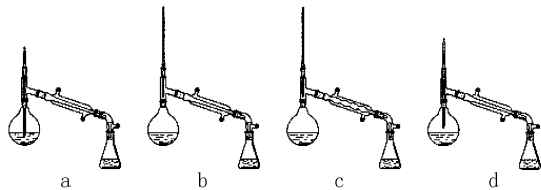


在 A 中加入 4.4 g 异戊醇、6.0 g 乙酸、数滴浓硫酸和 2 片 ~ 3 片碎瓷片.开始缓慢加热 A 回流 50 min.反应液冷至室温后倒入分液漏斗中,分别用少量水、饱和碳酸氢钠溶液和水洗涤;分出的产物加入少量无水 MgSO₄ 固体静置片刻,过滤除去 MgSO₄ 固体,进行蒸馏纯化,收集 140°C ~ 143°C 馏分,得乙酸异戊酯 3.9 g.

回答下列问题:

- (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 MgSO₄ 的目的是_____.
- (6) 在蒸馏操作中,仪器选择及安装都正确的是_____(填标号).



- (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 便开始收集馏分,会使实验的产率偏_____(填“高”或“低”),其原因是_____.

二、题目分析

本题以有机合成实验为载体,依次考查了部分仪器的名称、有机产物洗涤的目的、分液操作、反应物过量的意义或平衡的移动(或转化率的概念)、无水 MgSO₄ 的干燥功能、蒸馏操作仪器的装配及选择、产率的计算、蒸馏的温度对产率误差的影响.

(1) 反应原理: 酯化反应.

$$\begin{cases} a \neq 1 \\ a \leq 2 \text{ 或 } a \geq 10 \\ x_1 + x_2 > 0 \\ x_1 \cdot x_2 > 0 \end{cases} \text{ 即 } \begin{cases} a \neq 1, \\ a \leq 2 \text{ 或 } a \geq 10, \\ \frac{a+2}{a-1} > 0, \\ \frac{4}{a-1} > 0, \end{cases}$$

即方程有两个正根的充要条件是 $1 < a \leq 2$ 或 $a \geq 10$.

跟踪训练 2 解 假设三个方程: $x^2 + 4ax - 4a + 3 = 0$, $x^2 + (a - 1)x + a^2 = 0$, $x^2 + 2ax - 2a = 0$ 都没有实数根.

$$\begin{cases} \Delta_1 = (4a)^2 - 4(-4a + 3) < 0 \\ \Delta_2 = (a - 1)^2 - 4a^2 < 0 \\ \Delta_3 = (2a)^2 - 4(-2a) < 0 \end{cases} \text{ 则 } \begin{cases} -\frac{3}{2} < a < \frac{1}{2} \\ a > \frac{1}{3} \text{ 或 } a < -1, \text{ 得 } -\frac{3}{2} < a < -1. \\ -2 < a < 0 \end{cases}$$

∴ 所求实数 a 的范围是 $a \leq -\frac{3}{2}$ 或 $a \geq -1$.

(收稿日期: 2014 - 04 - 19)

(2) 量间关系:

乙酸——异戊醇——乙酸异戊酯

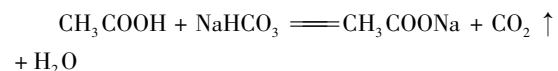
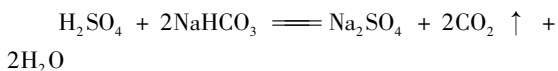
60 88 130

6.0g 4.4g 6.5g

(3) 实验过程分析:

在反应器(圆底烧瓶)中加入反应物乙酸和异戊醇,浓硫酸为催化剂(脱水剂),加碎瓷片以防爆沸.在反应器中用球形冷凝管,以便更好的冷凝和回流.反应进行一定时间后停止,混合液中有未反应的乙酸、异戊醇、硫酸及产物乙酸异戊酯和水,从物质的水中溶解性及密度来看,异戊醇及乙酸异戊酯处于混合液的上层(有机相),乙酸、硫酸及水处于混合液的下层(水相).

反应混合液冷至室温后,倒入分液漏斗中,第一次用水洗,目的是将大部分的硫酸和乙酸洗去,分离出水相.第二次用饱和碳酸氢钠溶液对分离后的有机相洗涤,目的是更好地除去有机相中混有的少量硫酸和乙酸,发生的反应是:



其中 Na_2SO_4 、 CH_3COONa 进入水相,并分离出水相.最后再用水洗涤分离后的有机相,目的是除去有机相中残留的碳酸氢钠.

经过洗涤的有机相,仍带有少量水.分出该有机相并加入无水 MgSO_4 固体,可以将水除去($\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),静置片刻后,过滤除去 MgSO_4 固体($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),得到的有机相是产物乙酸异戊酯和未反应的异戊醇组成的混合物.

根据乙酸异戊酯的沸点,对上述有机相进行蒸馏纯化,收集 $140^\circ\text{C} \sim 143^\circ\text{C}$ 馏分,即可得到产物乙酸异戊酯.

三、问题解答

通过对实验过程的分析,容易回答出(1)(2)问.从分液操作来看第(3)问,只有d项符合实际操作要求.从反应原理来看第(4)问,加入过量乙酸,目的是使更多的异戊醇转化成产物,或者说提高异戊醇的转化率.在第(5)问的实验中,对分液得到的有机相加入无水 MgSO_4 固体,目的是干燥或除水.第(6)问的蒸馏操作中,选用的冷凝管应是直形冷凝管,再看温度计的位置,只有b选项符合要求.第(7)问是产率计算,按4.4g异戊醇计算出产物理论量应是6.5g,实际产物量为3.9g,产率是:

$$3.9 \text{ g} \div 6.5 \text{ g} \times 100\% = 60\%$$

第(8)问,蒸馏的是含有异戊醇的乙酸异戊酯,在 131°C 时,异戊醇已转化为气态,而乙酸异戊酯仍为液态,因此, 131°C 时的馏分是异戊醇,可以先收集起来;当保持 131°C 一段时间而无馏分时,将温度升至 $140^\circ\text{C} \sim 143^\circ\text{C}$,另行收集的馏分则为乙酸异戊酯.若从 130°C 时便开始收集,会将异戊醇一并收集,导致实验的产率偏高.

四、答案

- (1) 球形冷凝管
- (2) 洗掉大部分硫酸和乙酸 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

五、点评

(1) 本题是一道有机实验题,题干清晰明确,设问层面多,考查仔细.考生容易上手,尤其利于做过实验的考生.本题的第(1)(3)(4)(5)(6)(7)问,设问简单具体,答案也简洁.而没有做过类似实验的考生,可能对题中“反应液冷至室温后倒入分液漏斗中,分别用少量水、饱和碳酸氢钠和水洗涤”的叙述,理解不到位,甚或产生歧义,也就不能够准确回答出第(2)问.

第(8)问,只要考生知道所蒸馏的物质的成分,则容易回答出该问.

(2) 本题与2013年全国新课程卷I理综题26的题干、设问极为相似.2013年的题26给出的是环己醇脱水成环己烯的合成反应,其装置图同于2014年题26的第(7)问中的装置图.两题中有几个考点是相同的,如装置的名称、分液操作、产率计算、球形冷凝管和直形冷凝管、干燥剂(2013年题26是无水氯化钙,2014年题26是无水 MgSO_4 ,至于二者与水的反应不作要求)等.对于球形冷凝管用在合成制备中,直形冷凝管用在分馏冷凝中,这一点的强调比2013年的试题更为突出和直接.

本题是一道基础实验题,题型上没有发展或创新,传递的信息是重在考查学生的实验基本操作和对实验过程的熟悉程度,强调学生亲自动手实验、理解实验.本题不难,题型常规,但考查较为全面、细致.本题启示我们,要重视基础实验,理解实验过程,掌握实验操作,在基础实验中发展学生的化学学科能力,提升学生的化学素养.

(收稿日期:2014-06-27)