

两例原创有机化学试题的命题思路

夏时君

(深圳市新安中学, 广东深圳 518101)

摘要: 介绍了两例原创有机化学试题及其解析, 阐释了对试题的命题思路、命题角度和考查意图的 3 点思考: 渗透新课程理念, 力求命题形式的创新; 考查核心知识, 倡导关注多种信息的解读; 问题设计的宗旨, 兼顾引导性与开放性。

关键词: 原创题; 有机化学; 命题思路; 考查意图; 教学研讨

文章编号: 1005-6629(2015)2-0070-04

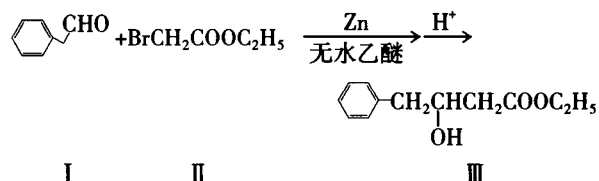
中图分类号: G633.8

文献标识码: B

近年有机高考试题除关注知识点的覆盖外, 更“强调知识之间的内在联系”、“注重能力和科学素养的考查”、“注重考查运用所学知识分析问题、解决具体问题的能力”^[1]。基于高考命题对知识、能力、方法、探究与思维的追求, 笔者以自己命制的 2 道原创试题为例予以分析, 希望起抛砖引玉的作用。

1 原创试题及分析

原创题 1 Reformatsky 反应是利用醛或酮与卤代酸酯反应制备 β -羟基酸酯的常用的简便方法^[2], 反应①:



(1) 化合物 III 的分子式为_____, 1mol 该物质完全燃烧最少需要消耗_____mol O_2 ;

(2) 化合物 II 所含官能团是_____ (名称); 其在加热条件与 NaOH 溶液反应的化学方程式是_____;

(3) 化合物 III 在加热条件与 NaOH 溶液反应, 所得溶液加酸酸化生成化合物 IV, 试写出 IV 所形成有机高分子的结构简式_____;

(4) 化合物 V 是化合物 II 的同分异构体, 其满足以下条件: ①属于 α -溴代羧酸; ②核磁共振氢谱有 4 个峰, 峰的面积之比为 1:1:2:3, 则 V 的结构简式_____;

(5) 已知卤代羧酸的 pK_a ($\text{pK}_a = -\lg K_a$) 如下^[3]:

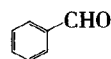
卤代羧酸	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
酸性 (pK_a)	4.76	2.88	1.26	0.64
卤代羧酸	FCH_2COOH	ClCH_2COOH	BrCH_2COOH	ICH_2COOH
酸性 (pK_a)	2.66	2.88	2.90	3.18
卤代羧酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
酸性 (pK_a)	4.80	2.82	4.41	4.70

可见, 影响卤代羧酸的规律有 (写出 2 条即可):

①_____;

②_____;

一定条件下, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOC}_2\text{H}_5$ 与过量的



也可以发生类似反应①的反应, 试写出该

生成物的结构简式_____。

解析: 本有机基础题的素材源于刘在群编著的《有机化学学习笔记本》部分章节。笔者在命制过程中有以下思考: 一是强化有机基本要素的表达, 注重学生基本学力的提升。如结构简式、方程式、反应类型的重点考查。二是关注典型考查方式, 特别强化信息解读, 追求知识的情境性和应用性。如

①限定条件同分异构体考查: 强调性质信息、结构信息、定量信息、种属信息的呈现、解读和评价;
②信息反应方程式书写: 强化反应类型、官能团数目、反应机理和反应连续性等视角变换, 考查生成物在结构单元、对称性、链状与成环等方面的特征;
③处理图表信息: 强调控制变量思想在图表信息的渗透与运用。

(1) 有机物分子式计算常用直数法和不饱和度法, 可得有机物Ⅲ分子式为 $C_{12}H_{16}O_3$ 。利用燃烧关系式: $C_xH_yO_z \sim (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2})O_2$, 可知 1 mol 有机物 $C_{12}H_{16}O_3$ 的耗氧量是 14.5 mol。

(2) 有机物Ⅱ官能团是溴原子和酯基; 两者均可与 NaOH 溶液发生水解反应。

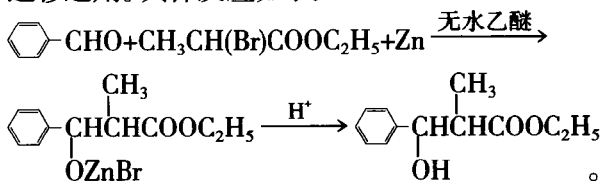
(3) 有机物Ⅲ在碱性水解生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COONa}$, 酸化后得有机物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$, 缩聚生成高分子 $\text{[OCHCH}_2\text{CO]}_n$ 。

(4) ①列出有机物Ⅱ的重要参数: $\Omega=1$ (Ω 为不饱和度), $N(C)=4$ (N 为原子个数, 下同)、 $N(O)=2$, $N(\text{Br})=1$; ②解读限定信息: Br 处于 $-\text{COOH}$ 的 α 位, 结构中还含有 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$; ③应用拼接、插入方法, 组装有机结构, 答案为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOH}$ 。

(5) 本问探究卤原子种类、数目、位置对卤代酸酸性的影响。分析中要求控制无关因素, 以研究各影响因素对卤代酸酸性的影响。如研究卤原子数目对卤代酸酸性的影响时, 见表第 1 和第 2 横行; 研究卤原子位置对卤代酸酸性的影响时, 见表第 5 和第 6 横行。

(6) 从信息原型来看: 反应①是连续型反应, 先加成后水解反应。反应物不饱和度减小, 醛

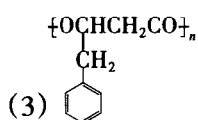
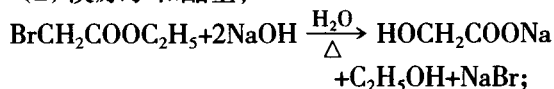
基转变为羟基。分析信息原型和信息问题关系, 可迁移运用。具体反应如下:



[参考答案]

(1) $C_{12}H_{16}O_3$; 14.5;

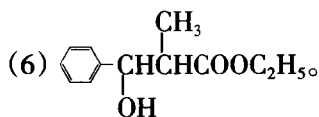
(2) 溴原子和酯基;



(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$;

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOH}$;

(5) ①其他条件相同情况下, 卤原子个数越多, 卤代羧酸的酸性越强; ②其他条件相同情况下, 卤原子非金属性越强, 对应卤代羧酸的酸性越强; ③其他条件相同情况下, 卤原子离羧基越远, 卤代羧酸的酸性越弱。

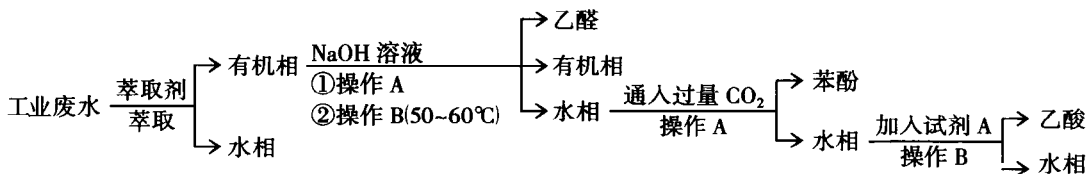


原创题 2 某化工厂排放的废水中含一定量的苯酚、乙醛和乙酸, 某化学兴趣小组对废水处理进行如下探究。

实验 I 物质成分的探究

可选择试剂: ① 10% 氢氧化钠溶液; ② 10% H_2SO_4 溶液; ③ Na_2CO_3 溶液; ④酸性 KMnO_4 溶液; ⑤ FeCl_3 溶液; ⑥饱和溴水溶液; ⑦新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液 (其他杂质不参与反应)

分离流程如下:



步骤	实验操作	现象与结论
步骤 1	取少量废水于试管中, 向其中加入过量 _____ 溶液。	_____, 说明废水中含有乙酸。
步骤 2	向步骤 1 所得溶液 _____。	_____, 说明废水中含有苯酚。
步骤 3	另取少量废水于试管中, _____。	_____, 说明废水中含有乙醛。

实验Ⅱ 物质的分离提纯

有关物质的性质如下表:

物质	沸点	溶解性
苯酚	181.8℃	微溶于冷水, 以乳浊液形式存在; 易溶于热水和酒精等有机溶剂。
乙醛	20.8℃	相对密度小于1, 可与水和乙醇等一些有机物质互溶。
乙酸	117.9℃	易溶于水和乙醇, 乙酸盐也易溶于水。

(1) 上述流程中, 操作 A 和操作 B 名称分别是: _____;

(2) 加入试剂 A 是 _____ (化学式), 发生反应的离子方程式为: _____;

(3) 分析图 1 和图 2^[4]: 萃取效果最好的是 _____, 碱性条件的萃取效果不佳, 其原因是: _____;

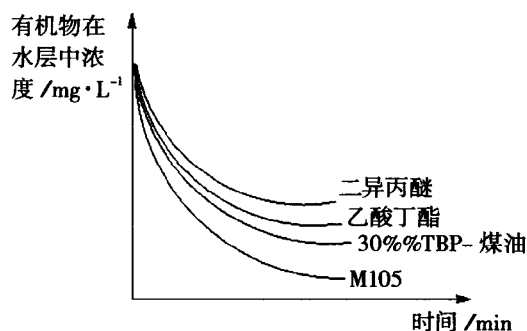


图 1 不同萃取剂对萃取效果的影响

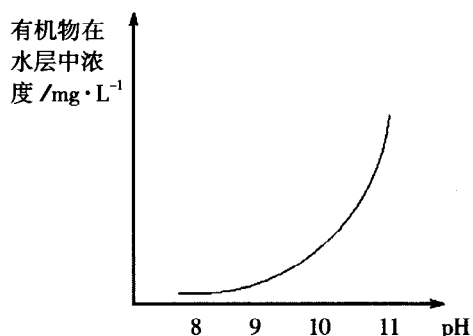


图 2 pH 对萃取效果的影响

(4) 上图中, 除 CO_2 外, 还能循环使用的物质是: _____;

(5) 处理后废水中苯酚含量测定: 取 1L 处理后溶液, 向其中加入足量饱和溴水 (样品中除苯酚外, 不含其他与饱和溴水反应的物质), 经过滤、洗涤、干燥后, 称得沉淀质量为 3.31mg, 则产品中

苯酚的浓度为 _____ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (保留两位有效数字; 相对分子质量: 三溴苯酚 331、苯酚 94)。

解析: 本题以苏教版选修 3《有机化学基础》第 75 页拓展视野“含酚废水的处理”^[5]为原型, 关注科学、技术和社会经济发展中的环境问题; 考查学生理论联系实际、学以致用能力。笔者在试题命制过程中有以下思考: (1) 关注知识纵横联系, 强调核心能力考查。乙醇、乙醛和乙酸都是典型有机物; 其熔沸点、溶解性、酸碱性、氧化性和还原性等都是有机的性质; 萃取、分液、蒸馏等都是中学重要实验方法。(2) 关注实验方案设计, 强调实验的科学表达。方案设计采用半开放形式, 关键步骤让学生设计和表达, 追求能力与思维考查。

(3) 转变计算功能, 关注量化思维的培养。

①步骤 1, 检验乙酸: 加入过量 Na_2CO_3 溶液时, 也改变了苯酚的存在形态, 其转变为苯氧负离子。②步骤 2, 检验苯酚, 则需加入 10% H_2SO_4 至溶液呈酸性, 避免碱性对 FeCl_3 溶液作用以干扰苯酚的检验。③步骤 3, 检验乙醛: 若选择酸性 KMnO_4 溶液却无法排除苯酚干扰; 若直接加入新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液又无法排除乙酸干扰。综合分析, 在少量样品中加入 10% NaOH 至溶液呈碱性, 再向其中加入新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液, 煮沸可达到检验目的。

废水处理包括三个过程: ①萃取废水后分液得有机物混合物; ②将混合物与 NaOH 反应后分液得乙醛萃取液和苯酚钠与乙酸钠水溶液两部分; ③对水溶液两次酸化 - 蒸馏, 达到分离苯酚和乙酸目的。试题命制中关注流程的理解, 如循环物质、操作名称、试剂功能和原理分析等; 特别关注反应的多重性和竞争性; 关注物质用量对后续反应的影响。如试剂 A 所参与的两个反应: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, 考查学生思维的深刻性和全面性。

[参考答案]

实验 I

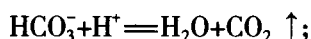
见下表。

实验 II

(1) 分液、蒸馏;

(2) H_2SO_4 ; $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$ 、

实验步骤	实验操作	现象与结论
步骤 1	取少量样品于试管中, 向其中加入过量 Na_2CO_3 溶液。	有无色气体产生, 说明废水中含有乙酸。
步骤 2	向步骤 1 所得溶液中加入 10% H_2SO_4 使溶液呈酸性, 再向其中滴加几滴 FeCl_3 溶液, 振荡。	溶液呈紫色, 说明废水中含有苯酚。
步骤 3	另取少量样品于试管中, 向其中加入 10% 氢氧化钠溶液使溶液呈碱性, 再向其中加入新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液, 煮沸, 观察现象。	溶液有砖红色沉淀产生, 说明废水中含有乙醛。



(3) M105; 乙酸和苯酚与碱性物质反应转变为盐溶于水, 导致有机萃取效果减弱;

(4) 萃取剂;

(5) 0.94。

2 命题思路

2.1 渗透新课程理念, 追求命题形式的创新

两道试题命题均以能力立意, 对学科知识、方法和素养等方面进行综合考查。

(1) 有机基础试题采用物质中心或反应中心的辐射命题模式, 而有机实验探究试题采用以处理工业废水的问题解决模式, 追求化学源于生活, 服务于社会的理念。

(2) 在命题形式上追求创新, 如有机基础考查中增加了知识的动态建构和科学方法的运用, 突破有机推断和合成的内部静态封闭考查。废水处理的有机实验探究包括“成分探究、物质分离、物质检测”等过程, 突破考查角度单一、功能相对集中的情况, 挖掘和展示有机实验基本操作的方法和应用的独特性和丰富性。

2.2 动态考查核心知识, 关注多种信息的解读

结构简式、方程式、反应类型作为中学有机化学基础知识与技能, 具有基础性、建构性和生长性。结构简式是有机化学的“词汇”, 它表明了有机物的结构方式, 以价键为准则表示原子间的连接顺序、数目配比、碳骨架和官能团, 方程式是有机化学的“语言”, 主要是用结构式及反应条件来表明有机物之间的转化; 反应类型是有机化学的“内涵”, 是有机反应的微观表征, 与反应机理密切相关^[6]。三者都是试题命题关注的重点。

试题融合高考四大题型中的文字信息、工艺流程、图表信息, 提示信息等形式, 将综合素养考核进行项目分解, 达到能力与方法考查的设计与

追求。信息多样性主要基于能力选择和层次的要求。在信息解读、迁移和运用过程中, 追求思维的深刻性和灵活性。

2.3 问题针对性强, 兼顾引导性与开放性

笔者在问题设计时, 首先针对有机基础或实验的重难点和核心步骤, 反映主干知识、科学方法和化学思维, 关注知识点、线、面结合和重、难点的突破。其次, 注意兼顾答案的预设性和开放性, 让学生有思考的空间和创新的可能。其三, 针对体现能力追求的引导性和综合性, 如通过原理分析、有序实施、数据处理达到方案设计的不断深入, 同时在实验的“取样、操作、现象和结论”等的相关性和匹配性中完成探究过程。

参考文献:

- [1] 广东省教育考试院编. 2014 年普通高等学校招生全国统一考试 (广东卷) 语文、数学 (理科)、英语、理科综合考试大纲的说明 [M]. 广州: 广东高等教育出版社, 2014: 195.
- [2][3] 刘在群编著. 有机化学习笔记 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 239~296.
- [4] 林屹, 秦炜, 黄少凯, 戴献元. 溶剂萃取法处理苯酚稀溶液及其废水的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2003, (3): 261~265.
- [5] 王祖浩主编. 普通高中课程标准实验教科书·有机化学基础 (选修) [M]. 南京: 江苏教育出版社, 2007: 75.
- [6] 刘在群, 段海峰, 王书刚, 宋志光. 从高考有机化学题谈中学与大学有机化学教学的结合点 [J]. 大学化学, 2011, (2): 13~15.