


挑战 高考 化学 压轴题

郑 瑾 编著

 华东师范大学出版社
全国百佳图书出版单位



非典型 高考化学 压轴题

郑瑾 编著

华东师范大学出版社



YZLI0890144218

图书在版编目(CIP)数据

挑战高考化学压轴题/郑瑾编著. —上海:华东师范大学出版社,2011.6

ISBN 978-7-5617-8723-6

I. ①挑… II. ①郑… III. ①中学化学课—高中—题解—升学参考资料 IV. ①G634.805

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 119485 号

挑战高考化学压轴题

编 著 郑 瑾

策划组编 应向阳

审读编辑 郭 婧

装帧设计 高 山

出版发行 华东师范大学出版社

社 址 上海市中山北路 3663 号 邮编 200062

网 址 www.ecnupress.com.cn

电 话 021-60821666 行政传真 021-62572105

客服电话 021-62865537 门市(邮购)电话 021-62869887

地 址 上海市中山北路 3663 号华东师范大学校内先锋路口

网 店 <http://ecnup.taobao.com/>

印 刷 者 江苏常熟市高专印刷有限公司

开 本 787×1092 16 开

印 张 13

字 数 329 千字

版 次 2011 年 8 月第 1 版

印 次 2011 年 8 月第 1 次

书 号 ISBN 978-7-5617-8723-6/G·5167

定 价 24.00 元

出 版 人 朱杰人

(如发现本版图书有印订质量问题,请寄回本社客服中心调换或电话 021-62865537 联系)

目 录

第一部分 化学实验类综合问题

第一类 实验仪器及基本操作	2
1.01 2010年上海化学卷第12题	2
1.02 2010年广东理综卷第22题	3
1.03 2010年浙江化学卷第11题	5
1.04 2008年全国理综卷Ⅱ第28题	6
1.05 2009年江苏化学卷第21题B	8
1.06 2011年浙江化学卷第28题	10
[实战模拟]	12
第二类 定量实验	17
1.07 2010年天津化学卷第9题	17
1.08 2009年江苏化学卷第18题	19
1.09 2007年江苏化学卷第17题	22
1.10 2010年上海化学卷第26题	25
1.11 2008年重庆理综卷第27题	27
[实战模拟]	29
第三类 实验设计及评价	33
1.12 2010年福建化学卷第25题	33
1.13 2010年全国理综卷Ⅰ第29题	36
1.14 2010年安徽理综卷第28题	38
1.15 2009年广东化学卷第21题	40
1.16 2009年北京理综卷第27题	43
[实战模拟]	46

第二部分 化工生产类综合问题

第一类 生产流程中的化学反应	52
2.01 2010年江苏化学卷第18题	52
2.02 2010年上海化学卷第27题	54
2.03 2009年安徽理综卷第27题	56
2.04 2009年江苏化学卷第16题	58
2.05 2011年江苏化学卷第16题	60
[实战模拟]	62

第二类 生产流程中的分离操作	68
2.06 2010年福建化学卷第24题	68
2.07 2010年浙江化学卷第27题	70
2.08 2009年广东理综卷第22题	72
2.09 2009年山东理综卷第30题	74
[实战模拟]	77
第三类 生产流程中的化工原理	82
2.10 2009年北京理综卷第28题	82
2.11 2009年天津理综卷第9题	86
2.12 2009年山东理综卷第31题	89
2.13 2009年海南理综卷第20-4题	91
[实战模拟]	92

第三部分 化学基础理论类综合问题

第一类 化学反应速率与平衡的相关问题	98
3.01 2009年江苏化学卷第17题	98
3.02 2010年上海化学卷第25题	100
3.03 2009年江苏化学卷第14题	102
3.04 2010年江苏化学卷第14题	103
3.05 2009年浙江理综卷第27题	105
[实战模拟]	108
第二类 物质结构的相关问题	114
3.06 2010年福建理综卷第30题	114
3.07 2009年广东化学卷第27题	116
3.08 2009年江苏化学卷第21题	118
3.09 2009年海南理综卷第19题	120
3.10 2008年山东理综卷第32题	123
[实战模拟]	125
第三类 电化学的相关问题	131
3.11 2010年江苏化学卷第11题	131
3.12 2010年全国理综卷Ⅰ第10题	132
3.13 2011年浙江化学卷第10题	133
3.14 2009年广东化学卷第16题	135
3.15 2010年重庆理综卷第29题	136
3.16 2009年全国理综卷Ⅰ第28题	138
3.17 2009年宁夏理综卷第37题	140
[实战模拟]	142
第四类 溶液中化学反应的综合问题	147
3.18 2010年江苏化学卷第12题	147
3.19 2009年广东化学卷第18题	148
3.20 2010年上海化学卷第19题	150

3.21	2009年广东理综卷第24题	151
3.22	2008年广东化学卷第18题	153
3.23	2010年浙江理综卷第26题	155
	[实战模拟]	158

第四部分 有机化学基础综合问题

第一类	有机基础知识的相关问题	162
4.01	2010年福建化学卷第31题	162
4.02	2010年上海化学卷第29题	165
4.03	2009年广东理综卷第26题	167
4.04	2008年广东理综卷第26题	170
4.05	2011年广东理综卷第30题	173
	[实战模拟]	176
第二类	有机基础知识的综合应用——有机推断与合成	181
4.06	2010年江苏化学卷第19题	181
4.07	2010年天津理综卷第8题	184
4.08	2009年江苏化学卷第19题	187
4.09	2009年上海化学卷第29题	190
4.10	2008年江苏化学卷第19题	193
	[实战模拟]	195

第一部分 化学实验类综合问题

化学学科是以实验为基础的学科,对化学实验的考查是化学试卷的特点之一,几乎所有的化学试卷无一例外地都会出现化学实验试题。实验试题考查的内容主要有:实验基本操作(如药品的取用和保存、实验仪器的使用和洗涤等)、物质的分离方法(如过滤操作的方法、使用的仪器、沉淀如何洗涤、如何验证沉淀洗涤干净等)、物质的制备(如气体制备和收集的装置、重要有机物的制备方法等)、物质的检验(如溶液中常见离子的检验、有机物官能团的检验等)、实验方案设计与评价、定量实验、综合实验等。

考查化学实验的试题类型有客观题(选择题)和主观题(非选择题)。

实验基本操作一般都在客观题中出现,体现形式主要有文字型(如2006年广东卷第7题,2007年天津卷第8题,2008年海南卷第2题,2010年浙江卷第13题等)及图示型(2006年江苏卷第4题,2009年海南卷第1题,2009年上海卷第6题,2010年重庆卷第7题,2010年安徽卷第8题)。其中图示型的试题相对而言难度较大,答题时需要学生仔细观察图的所有细节,如实验仪器的选择是否正确、仪器的连接安装是否妥当、出现的现象是否合理等等。

出现在主观题中的化学实验试题往往是实验综合型试题,涉及考点较多,其中以定量实验和实验方案设计与评价的考查难度相对较大,多被作为高考化学试卷的压轴题,基本上每年都有,如2010年天津化学卷第9题,2010年上海化学卷第26题,2009年江苏化学卷第18题,2009年广东化学卷第21题,2008年重庆理综卷第27题,2007年江苏化学卷第17题,等等。

第一类 实验仪器及基本操作

1.01 2010年上海化学卷第12题

下列实验操作或实验事故处理正确的是

- A. 实验室制溴苯时,将苯与液溴混合后加到有铁丝的反应容器中
- B. 实验室制硝基苯时,将硝酸与苯混合后再滴加浓硫酸
- C. 实验时手指不小心沾上苯酚,立即用70℃以上的热水清洗
- D. 实验室制乙酸丁酯时,用水浴加热



考点详析

本题主要考查了化学实验中的基本操作和实验事故处理的基础知识。

由于苯与液溴的取代反应需要在有催化剂存在的条件下进行,加入铁丝就是为了与液溴发生反应生成 FeBr_3 作催化剂。因此,选项 A 是正确的。

在制硝基苯的实验中,应先将浓硝酸加入浓硫酸中使之混合,摇匀、冷却后,再向混合酸中慢慢滴入苯,摇动,使其混合均匀。由于浓硫酸与浓硝酸混合时会放出热量,而苯易挥发,故若先将硝酸与苯混合再滴加浓硫酸,则易导致苯挥发而损失。因此,选项 B 错误。

苯酚常温时在水中溶解度不大,但当温度升高到70℃时则可与水混溶。但题中情景为苯酚沾到手指上,70℃以上的热水会将手指烫伤,应使用酒精来洗涤。因此,选项 C 错误。

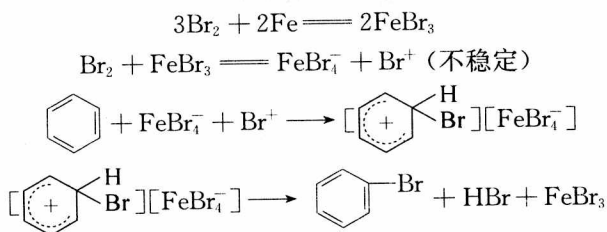
由于乙酸与丁醇反应生成乙酸丁酯的反应温度高于100℃,故不能用水浴加热。在反应中为了控制温度,一般采用空气浴加热。因此,选项 D 错误。



知识链接

1. 苯的溴代反应

将苯与液溴混合,无反应发生,但若向混合液中加入少量铁粉则能迅速发生反应,其过程如下:



苯在 FeBr_3 的催化作用下能与溴发生苯环上的取代反应生成溴苯,铁粉与液溴可反应生成 FeBr_3 ,因此可以加入铁粉来加快反应速率。

2. 苯酚的溶解性

苯酚能与水形成氢键,因此在水中有一定的溶解度,在冷水中的溶解度为6.7 g/100 g 水,

而当温度超过 70°C 时,可与水互溶。苯酚易溶于有机溶剂,在醇、醚中易溶。

苯酚有毒,其浓溶液具有强烈的腐蚀性,若沾到皮肤上应立即用酒精洗涤。若进行完实验后有少量苯酚附着在试管壁上,可用 NaOH 溶液洗涤。

3. 乙酸丁酯的实验室制备

乙酸丁酯可由乙酸和 1-丁醇在浓硫酸、加热至 $115\sim 125^{\circ}\text{C}$ 的条件下通过酯化反应制得。

1-丁醇是略带刺激性气味的液体。沸点为 117.2°C 、能溶于有机溶剂。

乙酸丁酯是常用的有机溶剂,它是一种带有水果香味的液体。沸点为 126.3°C ,微溶于水,能与乙醇等互溶。

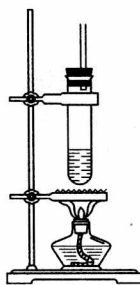
由于反应物、生成物以及反应条件的差异,乙酸丁酯的制备与我们熟悉的乙酸乙酯的制备在实验方法、反应条件上存在着不同。

乙酸乙酯的制备实验中,我们常采用“边反应、边提纯”的方法,将反应生成的乙酸乙酯不断蒸出,以提高反应物的转化率。但在进行乙酸丁酯的制备实验时,由于乙酸丁酯的沸点较高,不能采用这种方法进行实验,而应采用制备溴苯、硝基苯时的实验方法——“先制备、后提纯”。制备时可选用大试管做反应器,反应完成后再将反应液倒入分液漏斗中洗涤、提纯。洗涤提纯时可选用水、稀碳酸钠溶液。

由于制备乙酸丁酯的实验温度较高,故不能采用水浴加热,而应采用空气浴加热(即将大试管置于石棉网上方的空气中)。

由于该反应较慢,制备过程耗时较长,加之乙醇易挥发,因此可在大试管口加装竖直的长导管,使挥发出乙醇冷凝回流以提高其转化率。

反应装置如右图所示。



真题全解

A

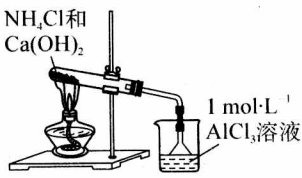
1.02 2010年广东理综卷第22题

对实验 I ~ IV 的实验现象预测正确的是

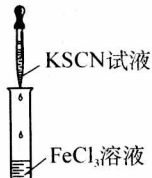


先加入碘水,再加入 CCl_4 , 振荡后静置

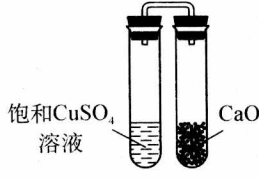
I



II



III



IV

- A. 实验 I: 液体分层, 下层呈无色
- B. 实验 II: 烧杯中先出现白色沉淀, 后溶解
- C. 实验 III: 试管中溶液颜色变为红色
- D. 实验 IV: 放置一段时间后, 饱和 CuSO_4 溶液中出现蓝色晶体



考点详析

本题考查的知识点较多,有萃取、 NH_3 的制取、 Fe^{3+} 的检验、 CuSO_4 的结晶等。

实验 I 是利用 CCl_4 对碘水的萃取实验,由于 CCl_4 的密度比水大,因此下层溶液应呈紫红色,故选项 A 错误;

实验 II 是实验室制取 NH_3 ,并将其通入 AlCl_3 溶液中(由于 NH_3 极易溶于水,故图中采用了防倒吸的装置)。 NH_3 与 AlCl_3 反应可生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,但 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀不能溶解于弱碱氨水中,故选项 B 错误;

实验 III 是 Fe^{3+} 的检验实验。将 KSCN 溶液滴入 FeCl_3 溶液中,反应生成血红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液,故选项 C 正确;

实验 IV 是饱和 CuSO_4 溶液的结晶实验。由于 CaO 有较强的吸水性,能促进饱和溶液中的水分蒸发,促使晶体析出,故选项 D 正确。



知识链接

1. 萃取

萃取是利用溶质在互不相溶的溶剂里溶解度不同的性质,用一种溶剂把溶质从它与另一种溶剂所组成的溶液里提取出来的方法。

若欲从水溶液中提取溶质,在选择萃取剂时应符合以下几点要求:

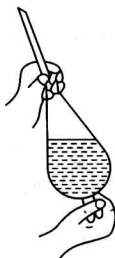
- ① 溶质在该萃取剂中的溶解度应大于在水中的溶解度,且溶解度相差越大萃取效果越好;
- ② 萃取剂应与水互不相溶。如酒精可与水互溶,故不能作为萃取碘水中 I_2 的萃取剂;
- ③ 萃取剂应不与溶质发生反应。如裂化汽油中含有不饱和烃,故不能作为萃取溴水中 Br_2 的萃取剂。

萃取操作可以与分液联合使用以达到物质分离的目的(如从碘水中分离出 I_2),也可以单独使用用以物质的鉴别(如用置换法检验溶液中存在 I^- 的操作中,可向待测溶液中加入氯水和 CCl_4 ,使置换出的 I_2 萃取至有机层中,以便观察)。

2. 分液

分液是物质分离的一种操作方法,用于将两种互不相溶的液体分离开来,分液操作使用的主要仪器是分液漏斗。

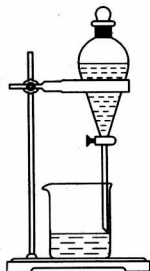
(1) 操作在分液漏斗中进行。在溶液中加入萃取剂(液体总量以占分液漏斗容积的 $1/2$ 为宜,宜少不宜多),用右手压住分液漏斗上口玻璃塞,左手握住活塞部分,把分液漏斗倒转过来用力振荡(如右图所示),适时旋开活塞放出蒸气或产生的气体(因萃取剂多为有机溶剂,易挥发,如不放气,有时会冲掉塞子),使内外气压平衡。



(2) 振荡数次后,置分液漏斗于铁架台上(如右图所示),静置片刻(溶液分层、完成萃取)。

(3) 把分液漏斗上的玻璃塞打开或使塞上的小孔对准漏斗口上的小孔,使漏斗内外空气相通,以保证漏斗里的液体能够流出。

(4) 溶液分层后,打开活塞,待下层液体(密度大的)慢慢流出后,关闭活塞,使上层液体(密度小的)留在漏斗中。上层液体从分液漏斗上口倒出,完成分液。

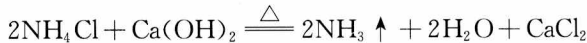


3. 实验室获得氨气的方法

实验室制取氨气有多种方法,总体上可分为以铵盐为原料和以浓氨水为原料两大类。

(1) 以铵盐为原料:

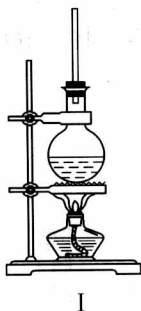
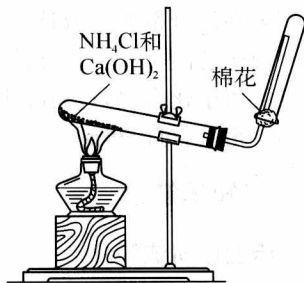
氯化铵和碱石灰反应:



此方法也称为氨气的实验室制法。

(2) 以浓氨水为原料:

实验室还可以浓氨水为原料,快速制备少量 NH_3 ,方法可以直接加热浓氨水(反应装置如下图 I,烧瓶上方的长导管起到冷凝回流水气的作用),也可向浓氨水中加入生石灰或氢氧化钠固体(反应装置如下图 II)。



真题全解

CD

1.03 2010年浙江化学卷第11题

下列关于实验原理或操作的叙述中,不正确的是

- A. 从碘水中提取单质碘时,不能用无水乙醇代替 CCl_4
- B. 可用新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液检验牙膏中存在的甘油
- C. 纸层析实验中,须将滤纸上的试样点浸入展开剂中
- D. 实验室中提纯混有少量乙酸的乙醇,可采用先加生石灰,过滤后再蒸馏的方法



考点详析

本题主要考查了实验原理和操作的基础知识。

由于乙醇与水可互溶,故不能充当萃取剂从碘水中提取单质碘,故选项 A 正确。

新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液可与邻二元醇及多元醇反应生成绛蓝色配合物,故常用于检验此类物质的存在,甘油即丙三醇,其结构特点符合要求,可用新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液来检验,故选项 B 正确。

纸层析实验中,只能将滤纸浸入展开剂,而不能将滤纸上的试样点浸入展开剂中,否则试样会溶解在展开剂中。故选项 C 错误。

由于乙酸与乙醇可互溶,因此分离时可先加入生石灰等碱性物质与乙酸反应,使之生成高沸点的离子化合物,过滤除去剩余的生石灰后,再采用蒸馏法进行分离,这样乙醇与乙酸钠的沸点相差很大,可以得到较纯净的乙醇。故选项 D 正确。



知识链接

纸上层析法简介

纸层析法又称纸色谱法。以纸为载体的色谱法。纸层析法依据极性相似相溶原理,是以滤纸纤维的结合水为固定相,而以有机溶剂作为流动相。由于扩散速度不同,从而达到分离的目的。

纸上层析法有上升纸层析法和径向纸层析法两种。

上升纸层析法是将试样点在条形滤纸的一端,然后用适宜溶剂进行展开。当组分移动一定距离后,各组分移动距离不同,最后形成互相分离的斑点。将纸取出,待溶剂挥发后,用显色剂或其他适宜方法确定斑点位置。

径向纸层析法是将试样滴在圆形滤纸的中心,然后如图所示把滤纸剪开一条,剪到点样痕迹处,将小条向下折成直角,滤纸平放在培养皿上,滤纸小条向下浸入培养皿中的展开剂里。一段时间后,滤纸上会出现各组分的圆环色斑。

例如,在滤纸上层析检验 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 。

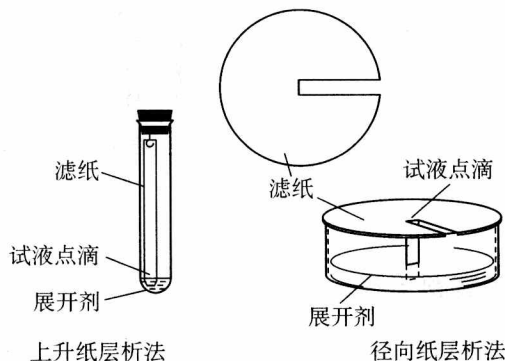
如右图所示,在滤纸中央点滴 FeCl_3 和 CuCl_2 混合溶液,放置晾干或电吹风吹干后,再补滴一次(可重复 2~3 次)。

将丙酮和 6 mol/L 盐酸按体积比 9 : 1 配制成展开剂,取 10 mL 展开剂注入培养皿中,然后将滤纸剪开的小条浸入展开剂,待 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 在滤纸上展开。

当展开达滤纸直径约 2/3 时,取下滤纸,可观察到现象:滤纸上出现圆环色斑。

将滤纸放在盛有浓氨水的培养皿中,用氨水熏,观察到现象:内圈出现深蓝色环状斑,检出 Cu^{2+} ;然后将硫氰化钾溶液用喷雾喷在滤纸上,滤纸出现现象:外圈出现红色环状斑,检出 Fe^{3+} 。

Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的显色位置分别位于外圈和内圈。



真题全解

C

1.04 2008 年全国理综卷 II 第 28 题

某钠盐溶液可能含有阴离子 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- , 为鉴别这些离子,分别取少量溶液进行以下实验:

- ① 测得混合液呈碱性；
- ② 加 HCl 后，生成无色无味气体，该气体能使饱和石灰水溶液变浑浊；
- ③ 加 CCl_4 后，滴加少量氯水，振荡后， CCl_4 层未变色；
- ④ 加 BaCl_2 溶液产生白色沉淀，分离，在沉淀中加入足量盐酸，沉淀不能完全溶解；
- ⑤ 加 HNO_3 酸化后，再加过量 AgNO_3 ，溶液中析出白色沉淀。

(1) 分析上述 5 个实验，写出每一步实验鉴定离子的结论与理由。

- 实验① _____ ；
 实验② _____ ；
 实验③ _____ ；
 实验④ _____ ；
 实验⑤ _____ ；

(2) 上述 5 个实验不能确定是否存在的离子是_____。



考点详析

本题考查的是物质鉴定中的离子检验，主要是几种常见阴离子的检验。

我们先来分析题中给出的实验信息：

由实验①可以推出， CO_3^{2-} 或 SO_3^{2-} 可能存在，因为这两种离子均可发生水解，使溶液显碱性。

由实验②可知，该盐溶液中应有 CO_3^{2-} 存在，同时也说明 SO_3^{2-} 一定不存在，因为 SO_3^{2-} 与酸反应后生成的 SO_2 有刺激性气味。

由实验③可知， Br^- 、 I^- 一定不存在，因为若溶液中存在 Br^- 、 I^- ，加入氯水后会反应生成 Br_2 、 I_2 。而 Br_2 、 I_2 在有机溶剂中溶解度较大，可被 CCl_4 萃取而使 CCl_4 层呈现红棕色或紫红色。

加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液后有白色沉淀出现，这是检验 SO_4^{2-} 的方法。根据题中实验④信息“沉淀不能完全溶解”，说明该溶液中存在 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 。

由实验⑤可知，溶液中存在 Cl^- ，因为 Cl^- 与 Ag^+ 反应生成的 AgCl 不溶于 HNO_3 。这里需要注意的是题目中实验的取样方法，有的题目采取并列实验的方法，如本题中就是“分别取少量溶液进行以下实验”，而有的题目采取的是连续实验的方法，即完成前一实验后继续向溶液中加入新的试剂进行下一实验，那么则需注意前面加入试剂对后续实验的影响，如前面加过氯水发生反应，则会影响到后续实验中对 Cl^- 的检验。

以上实验都不能确定 NO_3^- 的存在。



知识链接

1. 常见气体的检验

H_2 ：爆鸣法，即收集气体点燃，如产生爆鸣声则为 H_2 ；

O_2 ：将带余烬的木条伸入集气瓶中，木条复燃，则为 O_2 ；

CO_2 ：无色无味的气体，能使澄清石灰水变浑浊，则为 CO_2 ；

Cl_2 ：黄绿色气体，能使湿润的 KI 淀粉试纸变蓝，则为 Cl_2 ；

SO_2 ：无色、有刺激性气味，能使品红溶液褪色，则为 SO_2 ；

NO: 无色气体, 遇空气(或 O₂)变为红棕色, 则为 NO;

NO₂: 红棕色气体, 通入水中得到无色溶液(或通入 AgNO₃ 溶液中无沉淀生成), 则为 NO₂;

NH₃: 无色、有刺激性气味, 能使湿润的红色石蕊试纸变蓝, 则为 NH₃;

H₂O(g): 能使无水硫酸铜变蓝, 则为水蒸气。

2. 常见离子的检验

离子检验的方法主要有沉淀法、气体法和显色法。

离子	加入试剂	主要实验现象
Cl ⁻	硝酸银溶液及稀硝酸	出现白色沉淀
SO ₄ ²⁻	氯化钡溶液及稀盐酸	出现白色沉淀
CO ₃ ²⁻	盐酸及石灰水	产生使澄清石灰水变浑浊的气体
NO ₃ ⁻	加 FeSO ₄ 溶液和浓硫酸	界面处出现棕色环
	[NO ₃ ⁻ + 3Fe ²⁺ + 4H ⁺ = 3Fe ³⁺ + NO↑ + 2H ₂ O, Fe ²⁺ + NO = Fe(NO) ²⁺ (棕色)]	
Cu ²⁺	足量氨水或氨气	得到绛蓝色溶液
Al ³⁺	氢氧化钠溶液	先得到白色沉淀后溶解
Ca ²⁺	浓碳酸钠溶液	出现白色沉淀
NH ₄ ⁺	氢氧化钠溶液, 加热	产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝的气体
H ⁺	紫色石蕊试液	变红色
OH ⁻	无色酚酞试液	变红色
Fe ³⁺	KSCN 溶液	红色
Fe ²⁺	KSCN 溶液、氯水	加入 KSCN 溶液无明显现象, 加入氯水后出现红色

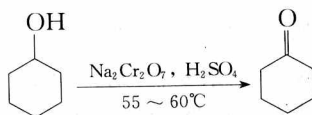
真题全解

(1) ①说明可能含有 CO₃²⁻ 或 SO₃²⁻, 因为二者水解均显碱性; ②肯定含有 CO₃²⁻, 肯定不含 SO₃²⁻, 因 SO₂ 有刺激性气味; ③肯定不含有 Br⁻、I⁻, 因两者均能与氯水反应, 分别生成单质溴和单质碘, 溴和碘单质溶解于 CCl₄ 显色; ④肯定含有 SO₄²⁻, 因 BaSO₄ 不溶于盐酸; ⑤肯定含有 Cl⁻, 因 AgNO₃ 与 Cl⁻ 反应生成的 AgCl 不溶于稀 HNO₃。

(2) NO₃⁻

1.05 2009 年江苏化学卷第 21 题 B

环己酮是一种重要的化工原料, 实验室常用下列方法制备环己酮:



环己醇、环己酮和水的部分物理性质见下表：

物质	沸点(°C)	密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 20°C)	溶解性
环己醇	161.1(97.8)*	0.9624	能溶于水
环己酮	155.6(95)*	0.9478	微溶于水
水	100.0	0.9982	

* 括号中的数据表示该有机物与水形成的具有固定组成的混合物的沸点

(1) 酸性 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液氧化环己醇反应的 $\Delta H < 0$, 反应剧烈将导致体系温度迅速上升, 副反应增多。实验中将酸性 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液加到盛有环己醇的烧瓶中, 在 $55\text{--}60^\circ\text{C}$ 进行反应。反应完成后, 加入适量水, 蒸馏, 收集 $95\text{--}100^\circ\text{C}$ 的馏分, 得到主要的含环己酮和水的混合物。

① 酸性 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的加料方式为_____。

② 蒸馏不能分离环己酮和水的原因是_____。

(2) 环己酮的提纯需要经过以下一系列的操作: a 蒸馏, 收集 $151\text{--}156^\circ\text{C}$ 的馏分; b 过滤; c 在收集到的馏分中加 NaCl 固体至饱和, 静置, 分液; d 加入无水 MgSO_4 固体, 除去有机物中少量水。

① 上述操作的正确顺序是_____ (填字母)。

② 上述操作 b、c 中使用的玻璃仪器除烧杯、锥形瓶、玻璃棒外, 还需_____。

③ 在上述操作 c 中, 加入 NaCl 固体的作用是_____。

(3) 利用核磁共振氢谱可以鉴定制备的产物是否为环己酮, 环己酮分子中有_____种不同化学环境的氢原子。



考点详析

本题考查了物质分离常用的方法——蒸馏法。蒸馏是利用物质的沸点差异分离两种或两种以上相互可溶的液态物质的方法。

题中给出的信息表明, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在酸性条件下氧化环己醇的反应是放热反应, 而若反应温度上升过快, 会使副反应增多, 因此, 为了防止 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在氧化环己醇时放出大量热, 在加入 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液时应缓慢滴加。

分析表中数据可知, 在 95°C 时, 环己酮可与水形成具有固定组成的混合物(恒沸物), 则两者会被一起蒸出而无法分离, 因此不能直接采用蒸馏的方法分离环己酮和水。

那么, 对环己酮进行分离提纯时, 应首先加入 NaCl 固体, 使水溶液的密度增大, 利用水和有机物密度的差异, 采用分液的方法将二者分离开来。然后向分离得到的有机层中加入无水 MgSO_4 , 除去有机物中少量的水(利用 MgSO_4 可结合水分子形成水合物的性质), 由于该水合物晶体易溶于水而在有机溶剂中溶解度较小, 故可采用过滤法除去硫酸镁晶体。最后再进行蒸馏得到纯净的环己酮。

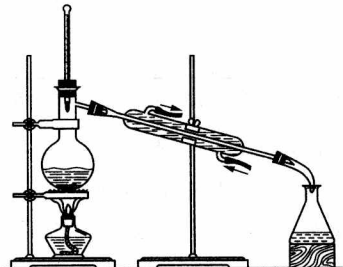
进行过滤操作时需要漏斗、烧杯、玻璃棒, 进行分液操作时还需要分液漏斗, 因此, 除了题中给出的仪器外, 还需漏斗、分液漏斗。

核磁共振氢谱可检出有机分子中含有几种化学环境不同 H 原子。根据环己酮分子的对称性,可知环己酮中有 3 种化学环境不同的氢原子。



知识链接

应用蒸馏法和分馏法进行物质的分离



关于蒸馏的装置应注意以下几点:

- ① 主要仪器的名称:蒸馏烧瓶、温度计、冷凝管、接液管、锥形瓶;
- ② 温度计的位置:温度计的水银球应置于蒸馏烧瓶的支管口,以控制离开烧瓶的蒸气的温度;
- ③ 冷凝管中冷却水的流向:下口进水、上口出水。

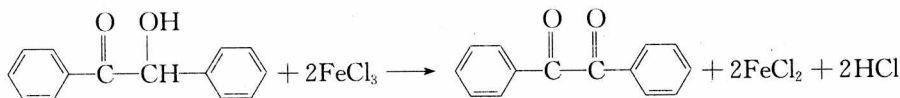


真题全解

- (1) ① 缓慢滴加 ② 环己酮和水形成具有固定组成的混合物一起蒸出
- (2) ① c d b a ② 漏斗、分液漏斗 ③ 增加水层的密度,有利于分层
- (3) 3

1.06 2011 年浙江化学卷第 28 题

二苯基乙二酮常用作医药中间体及紫外线固化剂,可由二苯基羟乙酮氧化制得,反应的化学方程式及装置图(部分装置省略)如下:

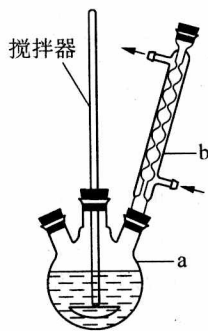


在反应装置中,加入原料及溶剂,搅拌下加热回流。反应结束后加热煮沸,冷却后即有二苯基乙二酮粗产品析出,用 70% 乙醇水溶液重结晶提纯。重结晶过程:

加热溶解→活性炭脱色→趁热过滤→冷却结晶→抽滤→洗涤→干燥

请回答下列问题:

- (1) 写出装置图中玻璃仪器的名称:a _____, b _____。
- (2) 趁热过滤后,滤液冷却结晶。一般情况下,下列哪些因素有利于得到较大的晶体:_____。



A. 缓慢冷却溶液

B. 溶液浓度较高

C. 溶质溶解度较小

D. 缓慢蒸发溶剂

如果溶液中发生过饱和现象,可采用_____等方法促进晶体析出。

(3) 抽滤所用的滤纸应略_____ (填“大于”或“小于”)布氏漏斗内径,将全部小孔盖住。烧杯中的二苯基乙二酮晶体转入布氏漏斗时,杯壁上往往还粘有少量晶体,需选用液体将杯壁上的晶体冲洗下来后转入布氏漏斗,下列液体最合适的是_____。

A. 无水乙醇

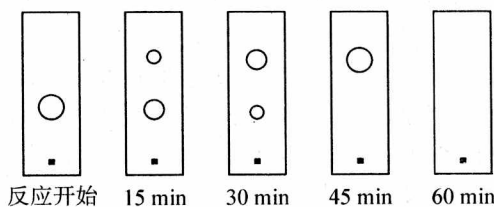
B. 饱和 NaCl 溶液

C. 70%乙醇水溶液

D. 滤液

(4) 上述重结晶过程中的哪一步操作除去了不溶性杂质:_____。

(5) 某同学采用薄层色谱(原理和操作与纸层析类同)跟踪反应进程,分别在反应开始、回流 15 min、30 min、45 min 和 60 min 时,用毛细管取样、点样、薄层色谱展开后的斑点如图所示。该实验条件下比较合适的回流时间是_____。



A. 15 min

B. 30 min

C. 45 min

D. 60 min



考点详析

本题以有机制备反应(由二苯基羟乙酮氧化制取二苯基乙二酮)为素材,考查了仪器名称、结晶、抽滤和薄层色谱分析等实验基本操作方法。

有机合成反应中使用的装置与学生熟悉无机反应装置常常有所不同,比较特殊,但装置中使用的仪器一般也都是常见仪器,所以熟练掌握仪器的名称是每一个学生必须做到的。题中图示反应装置中仪器 a、b 的名称分别三颈烧瓶和冷凝管(或球形冷凝管)。

结晶操作中所得晶体的颗粒大小与结晶条件有关。溶质的溶解度越小,或溶液浓度越高,或溶剂的蒸发速度越快,或溶液冷却越快,析出的晶粒就越小;反之,可得到较大的晶体颗粒。所以, A、D 项的操作有利于得到较大的晶体。

当溶液发生过饱和现象时,振荡容器,用玻璃棒搅动或轻轻地摩擦器壁,或投入几粒晶体(晶种),都可促使晶体析出。

抽滤即减压过滤,也称吸滤。抽滤时所用的滤纸应略小于布氏漏斗内径,能将布氏漏斗上全部小孔盖住。将烧杯中的二苯基乙二酮晶体转入布氏漏斗时,杯壁上往往还粘有少量晶体,此时需选用合适的液体将杯壁上的晶体冲洗下来后转入布氏漏斗,以减少晶体的损失,因此选择冲洗的液体要求既不会使晶体溶解损失,也不会带入杂质的。所以选择用滤液作为冲洗的液体是最好的,这是因为滤液是饱和溶液,冲洗时不会使二苯基乙二酮晶体溶解,同时又不会带入杂质。

分析题中重结晶的过程可知,其中活性炭脱色可以除去有色杂质,趁热过滤可以除去不溶性杂质,冷却结晶,抽滤可以除去可溶性杂质。