

2015

挑战压轴题

高考化学

郑瑾 编著

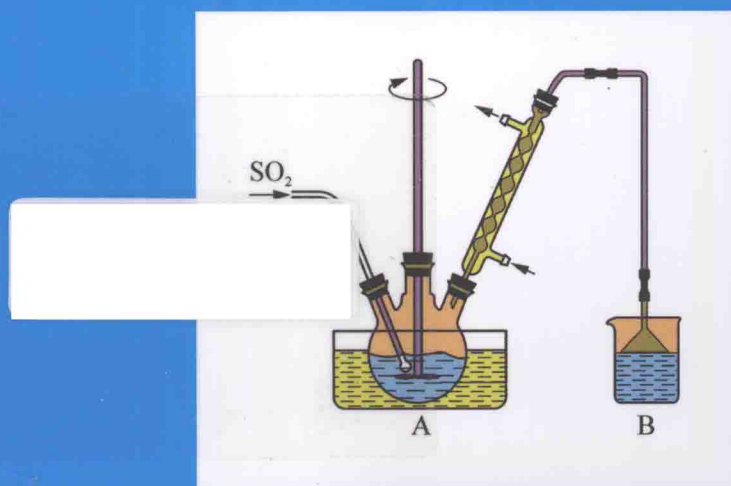
精讲解读篇

(第四版)

这里有一群学霸



微信号: tiaozhanyazhouti



华东师范大学出版社
全国百佳图书出版单位

挑战压轴题

高 考 化 学

精讲解读篇

(第四版)

郑 瑾 编著

图书在版编目(CIP)数据

挑战压轴题. 高考化学. 精讲解读篇/郑瑾编著. —上海: 华东师范大学出版社, 2014. 7

ISBN 978 - 7 - 5675 - 2266 - 4

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 155722 号

挑战压轴题·高考化学:精讲解读篇(第四版)

编 著 郑 瑾
总 策 划 倪 明
项目编辑 徐 平
组稿编辑 应向阳
审读编辑 孙桂贤
装帧设计 高 山
漫画设计 孙丽莹 胡 艺
责任发行 王 祥

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://hdsdcbs.tmall.com>

印 刷 者 江苏昆山亭林彩印厂有限公司
开 本 787 × 1092 16 开
印 张 13.5
字 数 339 千字
版 次 2014 年 8 月第 4 版
印 次 2014 年 8 月第 1 次
印 数 1—25000
书 号 ISBN 978 - 7 - 5675 - 2266 - 4/G · 7471
定 价 35.00 元(含光盘)

出 版 人 王 焰

(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)

致亲爱的读者

亲爱的读者朋友,看到本书封面上的二维码了吗?一定要扫一扫加“关注”哦!那是我们开通的《挑战压轴题》专属微信公众号(微信号:tiaozhanyazhouti)。关注了它,你不仅可以随时随地反馈图书的使用情况,还可以享受我们提供的一系列增值服务,比如说“学霸经验介绍”、“考试技巧与攻略”等等,并且可以与全国各地众多备考学子进行交流哦!!

无论中考还是高考,能拉开差距的其实只有压轴题。

但压轴题有点难,如何攻关?

为了帮助备考的莘莘学子攻克压轴题,圆名校梦。我们邀请了众多一线名师,打造了这套《挑战压轴题》丛书,深受考生欢迎。本丛书涉及中考、高考的数学、物理、化学三门学科,共计18种。

3步搞定压轴题

1. 轻松入门篇

- 适合初一、初二、高一、高二及中、高考第一轮复习使用;
- 难度由浅入深、层层推进。



找思路

2. 精讲解读篇

- 有配套光盘,适合初三、高三复习使用;
- 主要以老师详细解析当年真题为主;
- 旨在帮助学生理解、消化。



学诀窍

3. 强化训练篇

- 适合备考前3个月冲刺使用;
- 主要以练习题为主;
- 配详细的答案解析;
- 试题主要由真题、模拟题、创新题构成。



练速度

如果你想搞定压轴题,不妨按照我们的“找思路→学诀窍→练速度”3步骤进行训练哦!

愿这套备考丛书能够帮助你顺利通过中高考升学考试,迈入新的理想校园。

挑战压轴题,轻松进名校!

目 录

第一部分 化学实验类综合问题

第一类 物质制备及实验基本操作	2
1.01 2010 年上海化学卷第 12 题	2
1.02 2010 年浙江化学卷第 11 题	3
1.03 2013 年上海化学卷第 17 题	4
1.04 2012 年全国课标卷第 28 题	6
1.05 2013 年全国课标卷 I 第 26 题	9
1.06 2011 年浙江化学卷第 28 题	11
[实战模拟]	14
第二类 定量实验	19
1.07 2010 年天津化学卷第 9 题	19
1.08 2012 年浙江化学卷第 26 题	21
1.09 2013 年江苏化学卷第 18 题	23
1.10 2013 年海南化学卷第 17 题	26
1.11 2012 年福建理综卷第 25 题	28
[实战模拟]	30
第三类 实验设计及评价	36
1.12 2010 年福建理综卷第 25 题	36
1.13 2012 年全国理综卷第 28 题	39
1.14 2010 年安徽理综卷第 28 题	41
1.15 2013 年四川化学卷第 9 题	43
1.16 2011 年北京理综卷第 27 题	46
[实战模拟]	49

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	56
2.01 2013 年全国理综卷第 27 题	56
2.02 2010 年上海化学卷第 27 题	58
2.03 2013 年北京理综卷第 27 题	60
2.04 2012 年江苏化学卷第 20 题	62
2.05 2011 年江苏化学卷第 16 题	64
[实战模拟]	66

第二类 生产流程中的分离操作	73
2.06 2010 年福建化学卷第 24 题	73
2.07 2010 年浙江化学卷第 27 题	75
2.08 2013 年江苏化学卷第 19 题	77
2.09 2009 年山东理综卷第 30 题	80
[实战模拟]	82
第三类 生产流程中的化工原理	88
2.10 2009 年北京理综卷第 28 题	88
2.11 2009 年天津理综卷第 9 题	92
2.12 2009 年山东理综卷第 31 题	95
2.13 2012 年江苏化学卷第 16 题	97
[实战模拟]	98

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	104
3.01 2012 年广东理综卷第 31 题	104
3.02 2010 年上海化学卷第 25 题	106
3.03 2013 年安徽理综卷第 11 题	108
3.04 2010 年江苏化学卷第 14 题	110
3.05 2009 年浙江理综卷第 27 题	111
[实战模拟]	114
第二类 物质结构的相关问题	120
3.06 2010 年福建理综卷第 30 题	120
3.07 2009 年广东化学卷第 27 题	122
3.08 2012 年福建理综卷第 30 题	124
3.09 2012 年全国理综卷第 37 题	127
3.10 2013 年江苏化学卷第 21 题(A)	130
[实战模拟]	132
第三类 电化学的相关问题	138
3.11 2010 年江苏化学卷第 11 题	138
3.12 2010 年全国理综卷 I 第 10 题	139
3.13 2011 年浙江化学卷第 10 题	140
3.14 2009 年广东化学卷第 16 题	142
3.15 2010 年重庆理综卷第 29 题	143
3.16 2013 年山东理综卷第 28 题	145
3.17 2009 年宁夏理综卷第 37 题	147
[实战模拟]	149
第四类 溶液中化学反应的综合问题	153
3.18 2010 年江苏化学卷第 12 题	153
3.19 2009 年广东化学卷第 18 题	154
3.20 2011 年上海化学卷第 21 题	156

3.21	2008 年广东化学卷第 18 题	158
3.22	2010 年浙江理综卷第 26 题	159
	[实战模拟]	162

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	168
4.01	2010 年福建化学卷第 31 题	168
4.02	2010 年上海化学卷第 29 题	171
4.03	2009 年广东理综卷第 26 题	173
4.04	2013 年四川化学卷第 10 题	176
4.05	2011 年广东理综卷第 30 题	179
	[实战模拟]	182
第二类	有机基础知识的综合应用——有机推断与合成	187
4.06	2010 年江苏化学卷第 19 题	187
4.07	2010 年天津理综卷第 8 题	190
4.08	2014 年江苏化学卷第 17 题	193
4.09	2012 年上海化学卷第十题	195
4.10	2012 年江苏化学卷第 17 题	199
	[实战模拟]	201

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2010年上海化学卷第12题,2010年浙江卷第11题等)及图示型(2010年重庆卷第7题,2010年安徽卷第8题等)。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。

近年来关于物质制备,特别是有机物制备的综合实验成为各地化学高考卷中的常见题型。这类题目的考查重点是有机物制备反应的条件控制(根据各物质的性质选择)和粗产品的精制(主要是种类分离除杂的操作要点),如2009年江苏化学卷21题、2011年浙江化学卷第28题、2013年全国新课标卷Ⅰ第26题等。

出现在主观题中的化学实验试题往往是综合型实验试题,涉及考点较多,其中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,2010年福建理综卷第25题,2012年全国理综卷第28题,2010年安徽理综卷第28题,2011年北京理综卷第27题,2013年四川化学卷第9题,等等。

第一类 物质制备及实验基本操作

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。

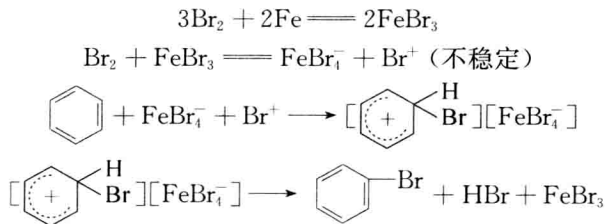
由于乙酸与丁醇反应生成乙酸丁酯的反应温度高于 100℃,故不能用水浴加热。在反应中为了控制温度,一般采用空气浴加热。因此,选项 D 错误。



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。

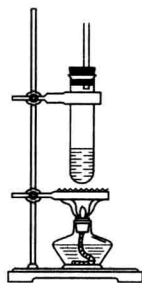
由于反应物、生成物以及反应条件的差异,乙酸丁酯的制备与我们熟悉的乙酸乙酯的制备在实验方法、反应条件上存在着不同。

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作反应器,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,这样乙醇与乙酸钙的沸点相差很大,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+} 。

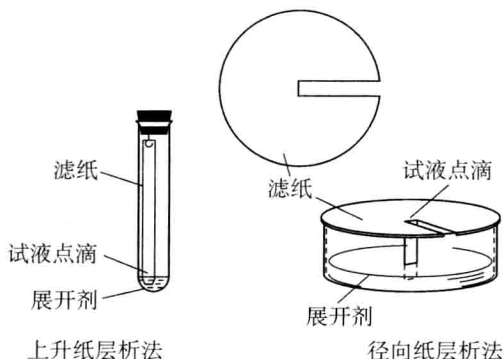
如右图所示,在滤纸中央点滴 FeCl_3 和 CuCl_2 混合溶液,放置晾干或电风吹干后,再补滴一次(可重复 2~3 次)。

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。

当展开剂达滤纸直径约 $2/3$ 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

1.03 2013 年上海化学卷第 17 题

某溶液可能含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 。取该溶液 100 mL,加入过量 NaOH 溶液,加热,得到 0.02 mol 气体,同时产生红褐色沉淀;过滤,洗涤,灼烧,得到 1.6 g 固体;向上述滤液中加入足量 BaCl_2 溶液,得到 4.66 g 不溶于盐酸的沉淀。由此可

知原溶液中

- A. 至少存在 5 种离子
 B. Cl^- 一定存在, 且 $c(\text{Cl}^-) \geq 0.04 \text{ mol/L}$
 C. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 一定存在, Cl^- 可能不存在
 D. CO_3^{2-} 、 Al^{3+} 一定不存在, K^+ 可能存在



考点详析

此题为离子推断题, 考查的要点为离子反应和离子共存。

首先, 根据“加入过量 NaOH 溶液, 加热, 得到 0.02 mol 气体”, 说明该溶液中有 NH_4^+ , 而且为 0.02 mol 。“同时产生红褐色沉淀”, 说明溶液中还有 Fe^{3+} , 反应中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, “灼烧”时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生分解, 最终得到 Fe_2O_3 1.6 g , 即 0.01 mol , 故可知原溶液中 Fe^{3+} 为 0.02 mol 。

由于 Fe^{3+} 可与 CO_3^{2-} 发生双水解而不能共存, 由此即可推断原溶液中不含 CO_3^{2-} 。

根据“加足量 BaCl_2 溶液, 得到 4.66 g 不溶于盐酸的沉淀”, 可知溶液中应含有 SO_4^{2-} , 且为 0.02 mol 。

综上, 可以推断出溶液中一定含有: 0.02 mol NH_4^+ 、 0.02 mol Fe^{3+} 和 0.02 mol SO_4^{2-} , 再根据电荷守恒可知一定有 Cl^- , 则该溶液中至少存在的离子应为 4 种, 故 A 选项错误;

由于 Al^{3+} 和 K^+ 可与上述已确定的离子共存, 故其存在与否目前尚且未知。若不存在, 则 Cl^- 应含有 0.04 mol ; 但若同时存在 Al^{3+} 和 K^+ , 则 Cl^- 的物质的量应更多, 因此, B 选项正确。



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 : 无色无气味的气体, 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 O_2)变为红棕色, 则为 NO ;

NO_2 : 红棕色气体, 通入水中得到无色溶液(或通入 AgNO_3 溶液中无沉淀生成), 则为 NO_2 ;

NH_3 : 无色、有刺激性气味, 能使湿润的红色石蕊试纸变蓝, 则为 NH_3 ;

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: 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

续 表

离子	加入试剂	主要实验现象
NO_3^-	加 FeSO_4 溶液和浓硫酸	界面处出现棕色环
	$[\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NO})^{2+} (\text{棕色})]$	
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

3. 离子推断型试题的解题思路

离子推断型试题的难度设置有所不同, 可按照下列步骤逐步分析、推断:

- (1) 根据题中信息判断出某些离子肯定存在, 某些离子肯定不存在;
- (2) 根据离子共存的原则由肯定存在的离子进一步判断出另一些肯定不存在的离子;
- (3) 电荷守恒原则的定性使用。由于电解质溶液中必然同时存在阴、阳离子, 因此, 当可能存在的阳离子或阴离子只有一种时, 则其一定存在;
- (4) 电荷守恒原则的定量使用。对于给出明确数量的离子, 判断时还应根据电荷守恒原则, 从正、负电荷的数量上进行计算, 以判断其他离子存在的可能性。



真题全解

B

1.04 2012 年全国课标卷第 28 题

溴苯是一种化工原料, 实验室合成溴苯的装置示意图及有关数据如下:

	苯	溴	溴苯
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.88	3.10	1.50
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	80	59	156
水中溶解度	微溶	微溶	微溶

按下列合成步骤回答问题:

- (1) 在 a 中加入 15 mL 无水苯和少量铁屑。在 b 中小心加入 4.0 mL 液态溴。向 a 中滴入几滴溴, 有白色烟雾产生, 是因为生成了_____气体, 继续滴加至液溴滴完。装置 d 的作用是_____。

(2) 液溴滴完后,经过下列步骤分离提纯:

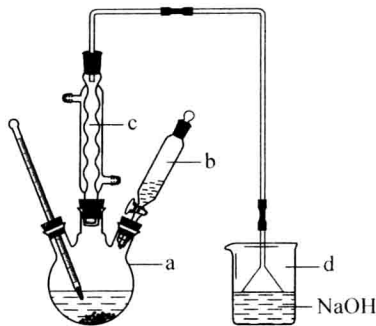
① 向 a 中加入 10 mL 水,然后过滤除去未反应的铁屑;

② 滤液依次用 10 mL 水、8 mL 10% 的 NaOH 溶液、10 mL 水洗涤。NaOH 溶液洗涤的作用是_____。

③ 向分出的粗溴苯中加入少量的无水氯化钙,静置、过滤。加入氯化钙的目的是_____。

(3) 经以上分离操作后,粗溴苯中还含有的主要杂质为_____,要进一步提纯,下列操作中必须的是_____ (填入正确选项前的字母)。

- A. 重结晶 B. 过滤 C. 蒸馏 D. 萃取
- (4) 在该实验中, a 的容积最适合的是_____ (填入正确选项前的字母)。
- A. 25 mL B. 50 mL C. 250 mL D. 500 mL



考点详析

本题以溴苯的制备为背景,主要考查了实验中仪器使用及产物分离提纯方法等实验基本操作。

先来观察该实验装置。本实验中所用到的主要反应仪器是三口烧瓶(a),在烧瓶的三个口上分别安装了温度计(以便控制反应温度)、分液漏斗(b,以便向烧瓶中滴加液溴)和冷凝管(c),冷凝管的作用主要是将反应中挥发出的溴蒸气冷凝回流,既达到提高原料利用率的目的,又可使溴蒸气与 HBr 气体分离(由于 HBr 常温时为气态,故不会被冷凝管冷凝为液态,则最后由导管逸出)。装置 d(盛有 NaOH 溶液的烧杯)的作用就是吸收反应生成的 HBr 气体,由于 HBr 极易溶于水,所以装置中采用了防倒吸的设计。

实验中,先在三口烧瓶中加入苯和铁屑,再由分液漏斗逐滴加入液溴,反应即开始。生成的 HBr 气体极易溶于水而形成白雾。由于反应放热,反应过程中有大量溴蒸气挥发,所以,需要利用冷凝管进行冷凝回流。

由题中信息可知,溴苯的沸点较高,较难挥发,所以反应结束后,生成的溴苯应留在三口烧瓶中,此时烧瓶中的混合物应含有溴苯、苯、液溴、铁屑、 FeBr_3 。要从此混合物中分离出产物溴苯并提纯精制,需要经过以下几个步骤:

首先,应先将混合物中的难溶性固体——铁屑过滤除去,为便于过滤操作,可向混合物中加入少量水。

然后,向滤液中先加水洗去可溶性的 FeBr_3 ,分液后再向分出的有机层中加入 10% 的 NaOH 溶液以除去液溴。其原理为 Br_2 与 NaOH 溶液反应生成可溶性盐 NaBr 和 NaBrO,故转移至水层中,经分液操作可与产物溴苯分离。再向分液得到的有机层中加入少量水,以洗去剩余的 NaOH,再经分液得到粗溴苯。

此时得到的粗溴苯中还剩余少量的水,所以还需要向其中加入吸水剂(如无水氯化钙、硫酸镁等)吸收水分,再过滤除去。

经过上述除杂操作后,产物溴苯中还有少量的苯。由于苯为有机物,可与溴苯互溶,故上述操作中的过滤、分液等方法无法将其除去,只能采用蒸馏的方法,利用苯与溴苯沸点的差异来进行分离。蒸馏时先缓慢升温至约 80°C ,此时得到的馏分为苯,待苯不再蒸出时(即苯已分离完全),剩余的有机物即为溴苯。



知识链接

有机物的分离多采用分液或蒸馏的方法:



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,它不能作为萃取溴水中 Br_2 的萃取剂。

萃取操作可以与分液操作联合使用以达到物质分离的目的(如从碘水中分离出 I_2),也可以单独使用来实现物质的鉴别(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

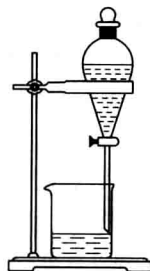
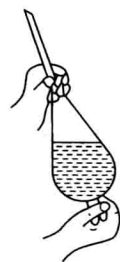
分液是物质分离的一种操作方法,用于将两种互不相溶的液体分离开来,分液操作使用的仪器主要是分液漏斗。

(1) 操作时在分液漏斗中进行。向溶液中加入萃取剂(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的玻璃塞,左手握住活塞部分,把分液漏斗倒转过来用力振荡(如图所示),适时旋开活塞放出蒸气或挥发的气体(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顺利流出。

(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。



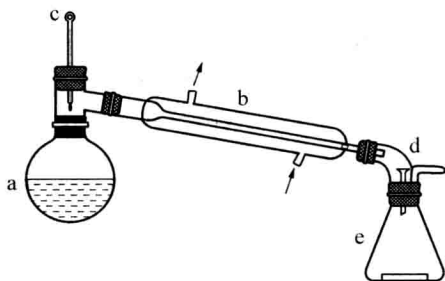
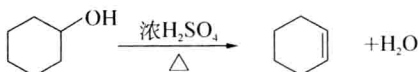


真题全解

- (1) HBr; 吸收 HBr 和 Br₂
(2) ②除去 HBr 和未反应的 Br₂; ③干燥
(3) 苯; C
(4) B

1.05 2013 年全国课标卷 I 第 26 题

醇脱水是合成烯烃的常用方法,实验室合成环己烯的反应和实验装置如下:



可能用到的有关数据如下:

	相对分子质量	密度/(g · cm ⁻³)	沸点/℃	溶解性
环己醇	100	0.9618	161	微溶于水
环己烯	82	0.8102	83	难溶于水

合成反应:

在 a 中加入 20 g 环己醇和 2 小片碎瓷片, 冷却搅动下慢慢加入 1 mL 浓硫酸。b 中通入冷却水后, 开始缓慢加热 a, 控制馏出物的温度不超过 90 °C。

分离提纯:

将反应粗产物倒入分液漏斗中,分别用少量5%碳酸钠溶液和水洗涤,分离后加入无水氯化钙颗粒,静置一段时间后弃去氯化钙。最终通过蒸馏得到纯净的环己烯10 g。

回答下列问题:

- (1) 装置 b 的名称是_____。
- (2) 加入碎瓷片的作用是_____；如果加热一段时间后发现忘记加瓷片，应该采取的正确操作是_____ (填正确答案标号)。
- A. 立即补加
B. 冷却后补加
C. 不需补加
D. 重新配料
- (3) 本实验中最容易产生的副产物的结构简式为_____。

(4) 分液漏斗在使用前须清洗干净并_____；在本实验分离过程中，产物应该从分液漏斗的_____（填“上口倒出”或“下口放出”）。

(5) 分离提纯过程中加入无水氯化钙的目的是_____。

(6) 在环己烯粗产物蒸馏过程中，不可能用到的仪器有_____（填正确答案标号）。

- A. 圆底烧瓶 B. 温度计 C. 吸滤瓶 D. 球形冷凝管
E. 接收器

(7) 本实验所得到的环己烯产率是_____（填正确答案标号）。

- A. 41% B. 50% C. 61% D. 70%



考点详析

此题重点考查有机物的制备。

首先考查了制备装置中的重要仪器的名称。蒸馏装置的主要仪器有：蒸馏烧瓶、温度计、直形冷凝管、接液管、锥形瓶，题中装置 b 的名称是直形冷凝管。

由于液态有机物加热时容易暴沸，故应加入沸石起助沸作用，以防止暴沸。这是因为沸石表面均有微孔，内有空气，空气泡在沸腾过程中起着汽化核的作用。但是应特别注意不能将沸石加至将近沸腾的液体中，那样溶液猛烈暴沸，液体易冲出瓶口，要等沸腾的液体冷却后再加。

由于醇在浓硫酸、加热条件下可发生分子内消去反应生成烯，也可发生分子间脱水反应生成醚，所以另一副产物为分子间脱水生成的 C1CCC(CC1)OCC2CCCCC2。

分液漏斗上口塞子和活塞，为磨口处理，为确保实验中密合不漏液，使用前有两处需检漏。分液时，下层液体从漏斗颈放出，上层液体需从上口倒出。由于实验中制得的环己烯密度小于水，故分液后应从上口倒出。

无水氯化钙是常用的中性干燥剂，具有干燥作用（或除水除醇），本题实验中可用来吸收产物中的水分。

环己烯的沸点较低，一般采用常压蒸馏的方法分离得到粗产品。可知不需要的仪器有吸滤瓶、球形冷凝管。

$$\text{环己烯的产率} = 10 \text{ g} \div \left(20 \text{ g} \times \frac{82}{100} \right) \times 100\% = 61\%。$$



知识链接

1. 应用蒸馏法和分馏法进行物质的分离

