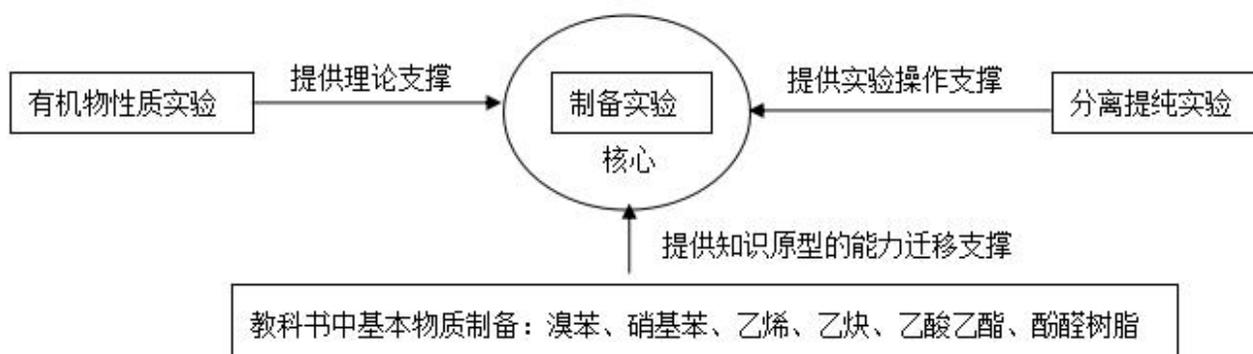


有机化学制备实验题的解答策略方法

吉林市万信中学校 朱殿飞

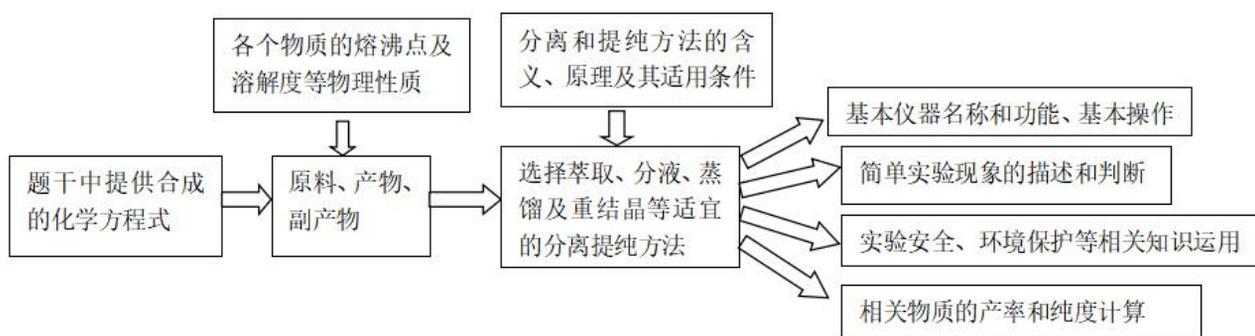
有机实验在高考中频频出现，主要涉及到有机物的制备、有机物官能团性质实验探究、有机物的提取、产品的分离提纯、仪器的识别和使用方法、产率的计算等。有机实验以教材中的基本实验为依托，以有机物的制备实验的核心，结合有机物的性质、有机物的分离提纯等，考查学生对知识的掌握、试题的分析能力，知识的迁移能力和思维能力，通过有机实验能全面考查学生的核心素养。



高考试题分布	高考真题
2012	【2012·江苏化学卷 21】 【实验化学】 【2012·海南化学卷 17】 【2012·新课程理综化学卷 28】
2013	【2013·新课标卷 II 26】
2014	【2014·全国大纲版理综化学卷 29】 【2014·全国理综 I 化学卷 26】 【2014·浙江理综化学卷 28】
2015	【2015 江苏化学】 【实验化学】
2016	【2016 年高考上海卷六】
2018	【2018 江苏化学】 【实验化学】

2019	<p>【2019 新课标 II 28】</p> <p>【2019 新课标 III 27】</p> <p>【2019 天津 9】</p> <p>【2019 江苏】 【实验化学】</p>
------	---

有机实验题的全局思维流程图

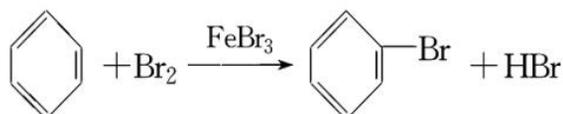


一.物质的制备反应原理

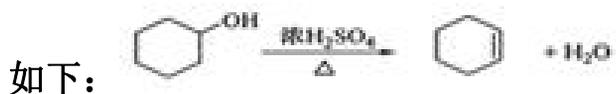
写出有机化学实验的反应方程式，一般是写出主反应方程式，有时会让写出副反应的反应方程式。有时也会考查副产物的结构简式。

例 1: 某化学课外小组用下图装置制取溴苯。先向分液漏斗中加入苯和液溴，再将混合液慢慢滴入反应器 A 中。写出 A 中反应的化学方程式_____。

	苯	溴	溴苯
密度/g · cm ⁻³	0.88	3.10	1.50
沸点/°C	80	59	156
水中溶解度	微溶	微溶	微溶



例 2: 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

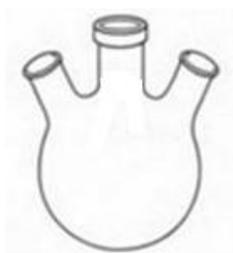


本实验中最容易产生的副产物的结构简式为_____。



二.仪器的识别

1.三颈烧瓶：



两颈烧瓶：



2.蒸馏烧瓶：



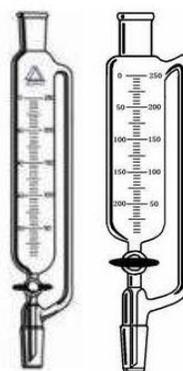
3.分液漏斗：



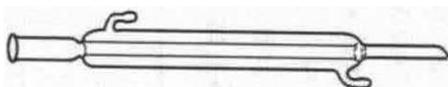
4.滴液漏斗：



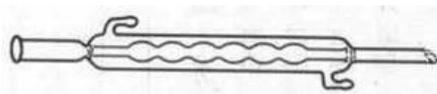
恒压滴液漏斗：



5.冷凝管---直形冷凝管:



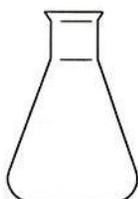
球形冷凝管:



蛇形冷凝管:



6.锥形管:



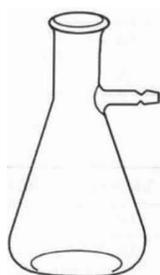
7.牛角管:



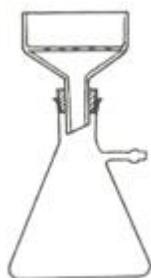
8.布氏漏斗:



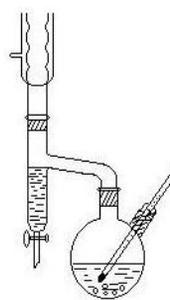
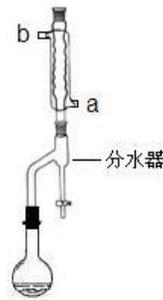
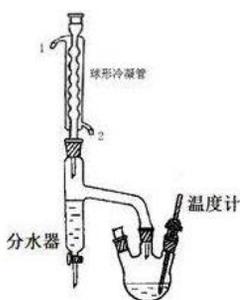
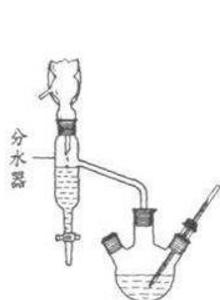
9.吸滤瓶 (抽滤瓶):



抽滤:

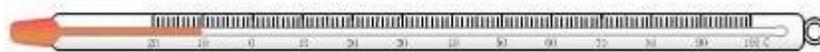


10.分水器:



作用：将水及时从反应体系中分离出去，使平衡向正向移动，提高反应物转化率

反应达平衡的标志：分水器中水面的高度不再变化



11.温度计：

12.常见的实验装置

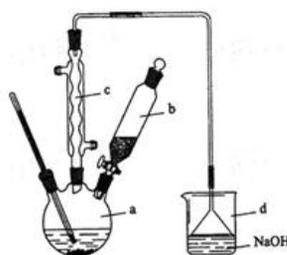


三. 仪器规格的选择

一般试题中主要是考查蒸馏烧瓶的规格，可按照蒸馏烧瓶的容积是反应液体体积的二倍选择。

例如：

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

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，有白雾产生，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

【解析】混合液体积共有约： $15+4=19\text{ml}$ ，液体体积不低于三颈瓶体积的 $1/3$ ，不超过 $2/3$ ，以 $1/2$ 为最好， $19\times 2=38\text{ml}$ ，故三颈瓶的体积最合适的是 50ml ，选 B

四.药品的加入顺序和用量

1. 加入顺序：这种试题一般是有浓硫酸，考虑到浓硫酸的稀释，要将浓硫酸加入水中，同理只要是试剂中有浓硫酸，浓硫酸都不是第一个加入的，其位置在第二或第三个位置上加入。

例如：制备乙酸乙酯：乙醇-浓硫酸-乙酸

制备硝基苯：浓硝酸-浓硫酸-苯

2. 药品的用量：如果反应是可逆反应，总是通过加入便宜易得的药品，使平衡正向移动，提高另一种试剂的转化率。

例如：制备乙酸乙酯时使用过量的乙醇提高乙酸的转化率。

再如：制备乙酸异戊酯时，使用过量的乙酸，提高异戊醇的转化率

五.实验条件的控制

1.加热的控制

(1) 直接加热

(2) 水浴加热-控温水浴加热。

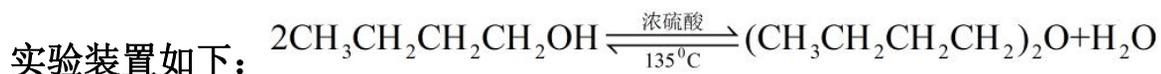
例如硝基苯的制备， 50°C - 60°C 加热酚醛树脂的制备，沸水浴加热

(3) 反应液温度的控制：促进反应正常进行，避免温度过高发生副反应。

2. 蒸馏时温度计温度的控制：根据实验题目所给的数据表，认识实验中所涉及物质的沸点，选择蒸馏时所需的温度。

例如：正丁醚是一种无色透明液体，具有类似水果的气味，微有刺激性。

常用作有机反应的溶剂和有机合成原料。实验室制备正丁醚的反应和主要



反应物和产物的相关数据如下：

	相对分子质量	沸点/ $^\circ\text{C}$	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	水中溶解性
正丁醇	74	117.2	0.8109	微溶
正丁醚	130	142.0	0.7704	几乎不溶

(6) 步骤⑤中，加热蒸馏时应收集_____（填选项字母）左右的馏分。

- a. 100°C b. 117°C c. 135°C d. 142°C

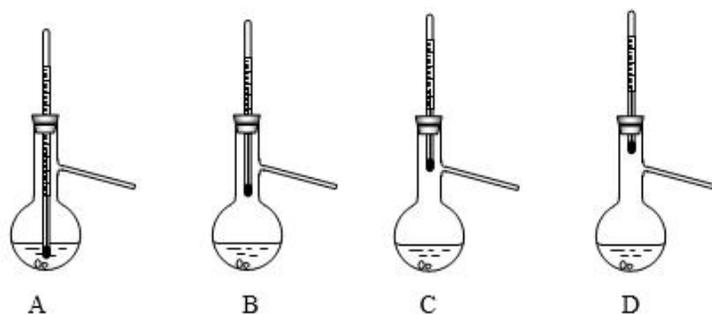
【解析】步骤⑤中，加热蒸馏是为了获得正丁醚，所以应收集 142°C 左右的馏分。

注意：蒸馏时，温度计的水银球位置应在蒸馏烧瓶的支管口处。

如果水银球的位置偏高，则产物中混有高沸点的杂质。

如果水银球的位置偏低，则产物中混有低沸点的杂质。

例如：粗产品蒸馏提纯时，下列装置中温度计位置正确的是_____，可能会导致收集到的产品中混有低沸点杂质的装置是_____。

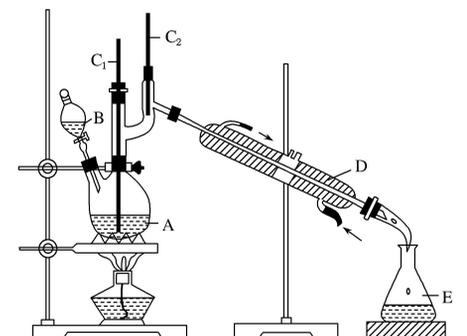


- 对于熔点相对较低的有机物，温度不宜太低，以免有机物凝固，堵塞导管。
- 防暴沸加入碎瓷片或沸石。如果反应开始了，忘记加碎瓷片，应停止反应，待反应液冷却了加入碎瓷片再进行反应。

5. 产物是否要蒸出

(1) 如果产物的沸点较低，则边反应边蒸出。

例如：正丁醛是一种化工原料。某实验小组利用如下装置合成正丁醛。



反应物和产物的相关数据列表如下：

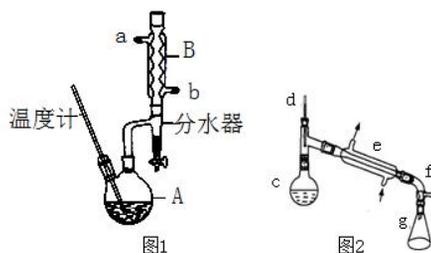
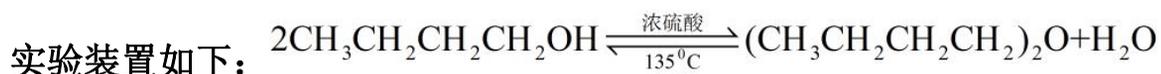
	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	水中溶解性
正丁醇	117.2	0.8109	微溶
正丁醛	75.7	0.8017	微溶

【解析】正丁醛沸点 75.7°C ，是反应体系中沸点最低的物种，边反应边将正丁醛蒸出，促进反应正向进行，将正丁醛及时蒸出，防止其被氧化。

(2) 如果产物的沸点较高，则使用分水器将水蒸出，使平衡正向移动。

例如：正丁醚是一种无色透明液体，具有类似水果的气味，微有刺激性。

常用作有机反应的溶剂和有机合成原料。实验室制备正丁醚的反应和主要



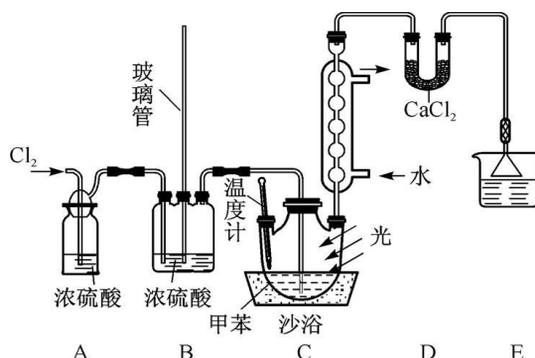
反应物和产物的相关数据如下

	相对分子质量	沸点/°C	密度/(g·cm ⁻³)	水中溶解性
正丁醇	74	117.2	0.8109	微溶
正丁醚	130	142.0	0.7704	几乎不溶

【解析】正丁醚沸点 142.0°C，是反应体系中除浓硫酸外，沸点最高的物种，若边反应边将正丁醚蒸出，则正丁醇被大量蒸出，平衡将向逆向移动。所以反应器中使用分水器，将水及时分离出去促使平衡将向正向移动，提高正丁醇的转化率。

6. 有的有机物极易水解，实验过程中要严格控制条件，防止水蒸气进入反应体系，防止有机物水解。

例如：氯化亚苄($C_6H_5-CHCl_2$ ，沸点206 °C)是合成药物的中间体，合成氯化亚苄的装置如下图所示。



装置D的作用是_____；

【解析】防止水蒸气进入三口烧瓶

7. 冷凝管的作用

- (1) 竖直放置的球形冷凝管，作用是冷凝回流，防止有机物蒸出而损失。
- (2) 斜放的冷凝管作用是使有机物蒸气冷凝液化。

冷凝管在使用时要先通冷水，再加热反应装置。冷凝管永远要下口进

水，上口出水。实验结束时先停止加热，再停止通冷水。

六. 产品的提纯

有机化学实验中，产品的提纯是重要考点。

1. 产品为液态通常产品精制的步骤是：

水洗：洗去易溶性的有机物和无机物，如乙酸、乙醇、硫酸、硝酸

碱洗：进一步洗去残余的酸、溴和NO₂等

水洗：洗去碱和生成的盐

干燥：除水，一般用无水氯化钙、无水碳酸钠、无水硫酸钠、无水硫酸镁等

蒸馏：除去没有反应的有机物。

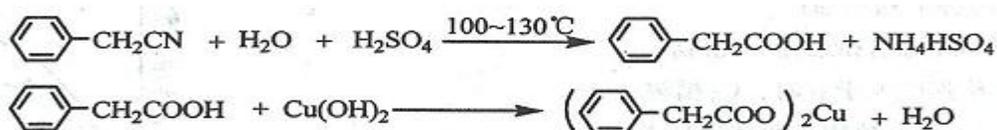
例如：实验室用液溴和苯反应制取溴苯，得到粗溴苯后，要用如下操作精制：①蒸馏；②水洗；③用干燥剂干燥；④用 10% 的 NaOH 溶液洗；⑤水洗，正确的操作顺序是 ()

A. ①②③④⑤ B. ②④⑤③① C. ④②③①⑤ D. ②④①⑤③

【解析】粗溴苯中含有 Br₂、FeBr₃、HBr 和苯等杂质，先水洗除去 FeBr₃、HBr，再碱洗除去未反应的 FeBr₃ 和未除净的 HBr，再水洗除去过量的碱和生成的盐 (NaBr、NaBrO) 等，再用无水氯化钙干燥除去水份，过滤，再进行蒸馏除去未反应的苯，提到纯净的溴苯。故选 B

2. 产品为固态通常产品精制的方法是：重结晶

例如：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：



已知：苯乙酸的熔点为 76.5 °C，微溶于冷水，溶于乙醇。

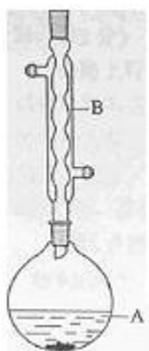
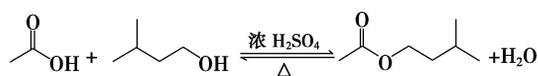
提纯粗苯乙酸的方法是：_____

【解析】粗苯乙酸中可能含有NH₄HSO₄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。

七.产品产率的计算

$$\text{产率} = \frac{\text{产品的实际产量}}{\text{产品的理论产量}} \times 100\%$$

例如：乙酸异戊酯是组成蜜蜂信息素质的成分之一，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：



	相对原子质量	密度/ (g · cm ⁻³)	沸点/°C	水中溶解性
异戊醇	88	0.813	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 的异戊醇，6.0 g 的乙酸、数滴浓硫酸和 2~3 片碎瓷片，开始缓慢加热 A，回流 50 分钟，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硫酸镁固体，静置片刻，过滤除去硫酸镁固体，进行蒸馏纯化，收集 140~143 °C 馏分，得乙酸异戊酯 3.9 g。回答下列问题：

(7) 本实验的产率是：_____

A.30%

B.40%

C.50%

D.60%

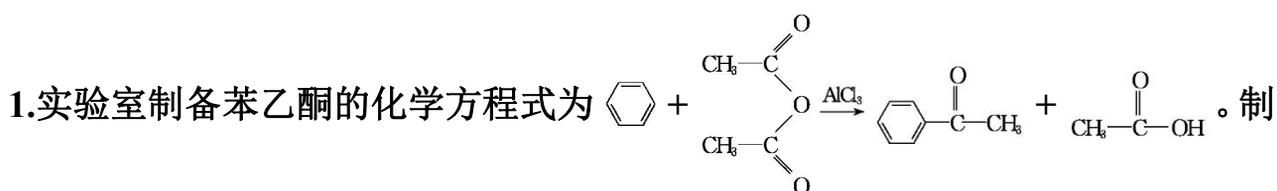
【解析】乙酸的物质的量为： $n = \frac{6.0\text{g}}{60\text{g/mol}} = 0.1\text{mol}$ ，异戊醇的物质的量为：

$n = \frac{4.4\text{g}}{88\text{g/mol}} = 0.05\text{mol}$ ，由于乙酸和异戊醇是按照 1:1 进行反应，所以乙酸过量，生成乙酸异戊酯的量要按照异戊醇的物质的量计算，即理论上生成 0.05mol 乙酸异戊酯；实际上生成的乙酸异戊酯的物质的量为

$= \frac{3.9\text{g}}{130\text{g/mol}} = 0.03\text{mol}$ ，所以实验中乙酸异戊酯的产率为：

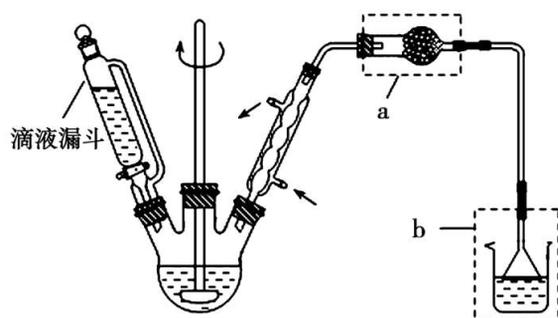
$\frac{0.03\text{mol}}{0.06\text{mol}} \times 100\% = 50\%$ ，故答案为：C；

八. 典例分析



备过程中还会发生 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOAlCl}_2 + \text{HCl} \uparrow$ 等副反应。

主要实验装置如图所示：



主要实验步骤：

(I) 合成

在三颈烧瓶中加入 20 g 无水氯化铝和 30 mL 无水苯。为避免反应液升温过快，边搅拌边慢慢滴加 6 mL 乙酸酐和 10 mL 无水苯的混合液，控制滴加速率，使反应液缓缓进入三颈烧瓶中。滴加完毕后加热回流 1 h。

(II)分离与提纯

- ①边搅拌边慢慢滴加一定量浓盐酸与冰水混合液，分离得到有机层；
- ②水层用苯萃取，分液；
- ③将①②所得有机层合并，洗涤、干燥、蒸去苯，得到苯乙酮粗产品；
- ④蒸馏粗产品得到苯乙酮。

回答下列问题：

- (1)仪器 a 的名称为_____；装置 b 的作用为_____。
 - (2)合成过程中要求无水操作，理由是_____。
 - (3)若将乙酸酐和苯的混合液一次性倒入三颈烧瓶中，可能导致_____(填字母)。
A. 反应太剧烈 B. 液体太多搅不动
C. 反应变缓慢 D. 副产物增多
 - (4)分离与提纯操作中②的目的是_____。该操作中_____(填“能”或“不能”)改用乙醇萃取，原因是_____。
 - (5)分液漏斗使用前须_____并洗净备用。分离上下层液体时，应先_____，然后打开活塞放出下层液体，上层液体从上口倒出。
 - (6)粗产品蒸馏提纯时，下列装置中温度计位置正确的是_____(填字母)，可能会导致收集到的产品中混有低沸点杂质的装置是_____。
2. 常温下对甲基苯甲醚为无色液体，具有紫罗兰的香气，可由对甲基苯酚与甲醇在浓硫酸催化作用下制取，反应装置(部分夹持装置已略去)如图所示：

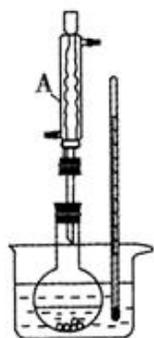


图 1

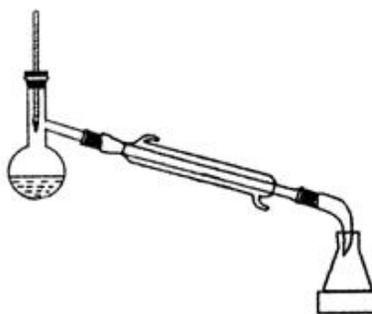


图 2



可能用到的数据如下：

物质 物理性质	甲醇	对甲基苯酚	对甲基苯甲醚
熔点/℃	-97	34.7	-32.1
沸点/℃	64.7	202	177
密度/(g·cm ⁻³)	0.79	1.03	0.969
水溶性	易溶	难溶	不溶

- I. 合成反应：在图 1 的烧瓶中先加入几片碎瓷片，再依次加入 10.8g 对甲基苯酚、10mL 甲醇，最后加入 2mL 浓硫酸，控制反应温度为 60℃(水浴加热)进行反应。
- II. 产物提纯：①将反应混合液冷却后加入足量饱和碳酸钠溶液，充分反应后转移至分液漏斗中，静置分液；②将有机层转移至图 2 烧瓶中，加热，控制温度为 100℃进行蒸馏，待蒸馏结束后，向烧瓶内剩余液体中加入足量无水氯化钙，然后趁热过滤，并将所得液体再次进行蒸馏，收集 177℃左右馏分，蒸馏结束后，称量所得馏分为 7.32g。

回答下列问题：

(1)仪器 A 的名称为_____。

(2)向图 1 的烧瓶中加入碎瓷片的目的是_____；

采用水浴加热的目的是_____。

(3)产物提纯时，向反应混合液中加入足量饱和碳酸钠溶液的作用是_____

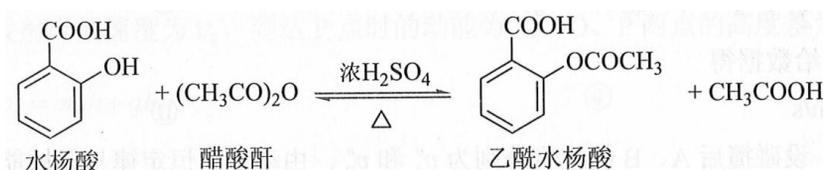
_____；产物提纯时，先控制温度为 100℃进行蒸馏的目的是_____。

(4)加入足量无水氯化钙的目的是_____。

(5)收集到的 177℃左右的馏分主要是_____ (填名称)。

(6)对甲基苯甲醚的产率为_____。

3.乙酰水杨酸（阿司匹林）是目前常用药物之一。实验室通过水杨酸进行乙酰化制备阿司匹林的一种方法如下：



	水杨酸	醋酸酐	乙酰水杨酸
熔点/℃	157~159	-72~-74	135~138
相对密度/(g·cm ⁻³)	1.44	1.10	1.35
相对分子质量	138	102	180

实验过程：在100 mL锥形瓶中加入水杨酸6.9 g及醋酸酐10 mL，充分摇动使固体完全溶解。缓慢滴加0.5 mL浓硫酸后加热，维持瓶内温度在70℃左右，充分反应。稍冷后进行如下操作。

- ①在不断搅拌下将反应后的混合物倒入100 mL冷水中，析出固体，过滤。
- ②所得结晶粗品加入50 mL饱和碳酸氢钠溶液，溶解、过滤。
- ③滤液用浓盐酸酸化后冷却、过滤得固体。

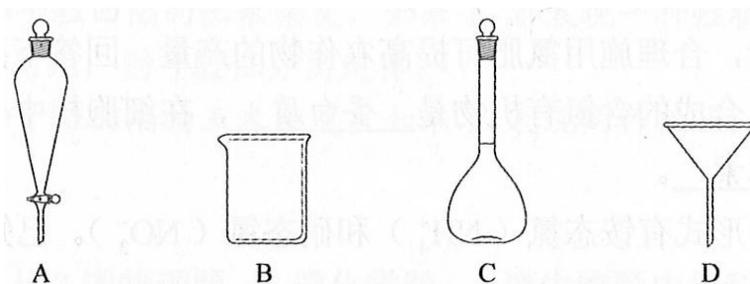
④固体经纯化得白色的乙酰水杨酸晶体5.4 g。

回答下列问题：

(1) 该合成反应中应采用_____加热。(填标号)

A. 热水浴 B. 酒精灯 C. 煤气灯 D. 电炉

(2) 下列玻璃仪器中，①中需使用的有_____ (填标号)，不需使用的
_____ (填名称)。



(3) ①中需使用冷水，目的是_____。

(4) ②中饱和碳酸氢钠的作用是_____，以便过滤除去难溶杂质。

(5) ④采用的纯化方法为_____。

(6) 本实验的产率是_____ %。

答案和解析

1. 【答案】

(1) 干燥管 吸收 HCl 气体

(2) 防止氯化铝水解、防止乙酸酐与水反应生成 CH_3COOH (只答氯化铝水解或乙酸酐与水反应也可)

(3) AD

(4) 把溶解在水中的苯乙酮提取出来以减少损失 不能 乙醇能与水以任意比例互溶

(5) 检漏 打开上口玻璃塞(或使玻璃塞上的凹槽对准漏斗口颈上的小孔)

(6) C AB

【解析】(1) 仪器 a 为干燥管，装置 b 的作用是吸收反应过程中所产生的 HCl 气体；故答案为干燥管；吸收 HCl 气体。(2) 合成过程中要求无水操作，若有水存在，则易发生 $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ， CH_3COOH 与苯不能生成苯乙酮；催化剂氯化铝遇水也会水解，降低催化能力，故答案为防止氯化铝水解、防止乙酸酐与水反应生成 CH_3COOH (只答氯化铝水解或乙酸酐与水反应也可)。(3) A.由信息“为避免反应液升温过快，边搅拌边慢慢滴加 6mL 乙酸酐和 10mL 无水苯的混合液”知，反应物浓度大，反应速率快，导致反应太剧烈，A 有可能；C 不可能；B.最终将全部加入，不可能因为液体太多搅不动，B 不可能；D.产生的 CH_3COOH 浓度大，副产品增多，D 有可能。故答案为 AD。(4) 水层用苯萃取并分液的目的是把溶解在水中的苯乙酮提取出来以减少损失。由于乙醇能与水混溶不分层，所以不能用酒精代替苯进行萃取操作；故答案为把溶解在水中的苯乙酮提取出来以减少损失；不能，乙醇能与水以任意比例互溶。(5) 分液漏斗使用前需进行检漏，振摇后分液漏斗中气压增大，要不断打开活塞进行放气操作，分液时，应该先打开上口玻璃塞（或使塞上的凹槽对准漏斗口上的小孔），然后打开下面的活塞；上层液体从上口倒出，以免污染；故答案为检漏；打开上口玻璃塞(或使玻璃塞上的凹槽对准漏斗口颈上的小孔)。(6) 粗产品蒸馏提纯时，温度计的水银球要放在蒸馏烧瓶支管口处，蒸馏时测蒸汽的温度，漏斗装置中的温度计位置正确的是 C 项，若温度计水银球放在支管口以下

位置，会导致收集的产品中混有低沸点杂质；若温度计水银球放在支管口以上位置，会导致收集的产品中混有高沸点杂质；所以 A、B 项的装置容易导致低沸点杂质混入收集到的产品中，故答案为 C；AB。

2. 【答案】

(1)(球形)冷凝管(1 分)

(2)防暴沸(1 分) 使反应液受热均匀(或易于控制反应温度) (1 分)

(3)除去混合液中的硫酸(1 分) 蒸出混合物中的甲醇、水(1 分)

(4)除去混合液中少量的水(或干燥有机相) (2 分)

(5)对甲基苯甲醚(1 分)

(6)60% (2 分)

【解析】(1)仪器 A 为冷凝管；(2)向烧瓶中加入几片碎瓷片的目的是防止暴沸；采用水浴加热的目的是使反应液受热均匀(或易于控制反应温度)；(3)反应时加入了硫酸，故加饱和碳酸钠溶液除去反应液中的硫酸；产物提纯时，先控制温度为 100℃进行蒸馏的目的是蒸出混合物中的甲醇、水；(4)加入足量无水氯化钙的目的是除去混合液中少量的水；(5)根据题表中数据可知，收集到的 177℃左右的馏分主要为对甲基苯甲醚；(6)由题给反应物的量可知，对甲

基苯酚的物质的量为 0.1mol，甲醇的物质的量为 $\frac{0.79\text{g}/\text{cm}^3 \times 10\text{mL}}{32\text{g}/\text{mol}} \approx 0.247\text{mol}$ ，

故对甲基苯酚和甲醇反应时，甲醇过量，对甲基苯甲醚的理论产量应根据对甲基苯酚的量进行计算。理论上生成对甲基苯甲醚的质量为

$0.1\text{mol} \times 122\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 12.2\text{g}$ ，则对甲基苯甲醚的产率为 $7.32\text{g} \div 12.2\text{g} \times 100\% = 60\%$ 。

3. 【答案】

(1) A

- (2) **BD** 分液漏斗、容量瓶
- (3) 充分析出乙酰水杨酸固体（结晶）
- (4) 生成可溶的乙酰水杨酸钠
- (5) 重结晶
- (6) **60**

【解析】（1）因为反应温度在 70°C ，低于水的沸点，且需维持温度不变，故采用热水浴的方法加热；（2）操作①需将反应物倒入冷水，需要用烧杯量取和存放冷水，过滤的操作中还需要漏斗，则答案为：**B、D**；分液漏斗主要用于分离互不相容的液体混合物，容量瓶用于配制一定浓度的溶液，这两个仪器用不到。（3）反应时温度较高，所以用冷水的目的是使得乙酰水杨酸晶体充分析出；（4）乙酰水杨酸难溶于水，为了除去其中的杂质，可将生成的乙酰水杨酸与碳酸氢钠反应生成可溶性的乙酰水杨酸钠，以便过滤除去杂质；

（5）每次结晶过程中会有少量杂质一起析出，可以通过多次结晶的方法进行纯化，也就是重结晶；（6）水杨酸分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ，乙酰水杨酸分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ，根据关系式法计算得： $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 \sim \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$

$$138 \quad 180$$

$$6.9\text{g} \quad m$$

$m(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = (6.9\text{g} \times 180) / 138 = 9\text{g}$ ，则产率为 $\frac{5.4\text{g}}{9\text{g}} \times 100\% = 60\%$ 。