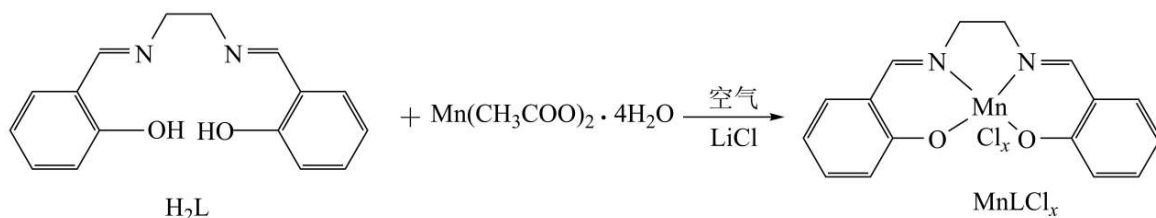


# 有机物制备综合实验专练

1. (2025·四川·高考真题) 双水杨醛缩乙二胺 ( $H_2L$ ,  $M_r = 268$ ) 的锰配合物 ( $MnLCl_x$ ) 常用作有机氧化反应的催化剂。某化学课外小组制备了该配合物并确定其组成。

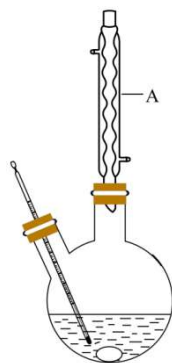
## I. $MnLCl_x$ 配合物的制备

制备原理:



实验步骤:

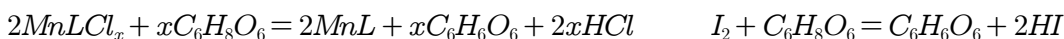
实验装置如图所示(省略夹持和加热等装置)。将反应物用乙醇溶解,在空气中,65~70℃反应30分钟。反应结束后,经冷却、结晶、过滤、洗涤、干燥,获得产物。



## II. $MnLCl_x$ 配合物中 $x$ 的测定

- ①移取 20.00 mL  $3.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $MnLCl_x$  溶液置于锥形瓶中,加入 10.00 mL  $0.03000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的维生素 C ( $C_6H_8O_6$ ) 溶液充分混合,放置 3~4 分钟。
- ②往上述锥形瓶中加入 5 滴 1% 的淀粉溶液,立即用  $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $I_2$  标准溶液滴定至终点。平行测定三次,消耗标准溶液的平均体积为 20.20 mL。

上述测定过程所涉及的反应如下:



回答下列问题:

- (1) 制备过程中,仪器 A 的名称是 \_\_\_\_\_,最适宜的加热方式为 \_\_\_\_\_ (填标号)。

A. 酒精灯                  B. 水浴                  C. 油浴

- (2) 制备过程中,空气的作用是 \_\_\_\_\_。

- (3) 步骤①中,“10.00 mL 维生素 C 溶液”应用 \_\_\_\_\_ (填标号) 量取。

a. 烧杯          b. 量筒          c. 移液管

- (4) 步骤①中,加入维生素 C 溶液后,“放置 3~4 分钟”,时间不宜过长的原因是 \_\_\_\_\_。

(5) 步骤②中,  $I_2$  标准溶液应置于\_\_\_\_\_ (填“酸式”或“碱式”) 滴定管; 滴定接近终点时, 加入半滴  $I_2$  标准溶液的操作过程是\_\_\_\_\_。

(6) 若滴定时过量, 将引起测定结果\_\_\_\_\_ (填“偏大”“偏小”或“不变”)。

(7) 根据实验数据,  $MnLCl_x$  中  $x =$ \_\_\_\_\_ (保留整数)。

**【答案】**

(1) 球形冷凝管  $B$

(2) 将  $Mn^{2+}$  氧化

(3)  $c$

(4) 防止时间过长维生素  $C$  被氧化, 影响后续测定结果

(5) 酸式 微微转动酸式滴定管的活塞, 使溶液悬在滴定管口, 形成半滴, 用锥形瓶内壁将其沾落, 再以洗瓶用少量蒸馏水冲洗锥形瓶壁将  $I_2$  的标准溶液冲入

(6) 偏小

(7) 1

**【详解】**在本题中, 第一步制备  $MnLCl_x$  时, 将反应物溶于乙醇, 根据图中仪器可以看出, 实验过程中使用了球形冷凝管, 因为制备过程中在  $65\sim 70^\circ\text{C}$  反应 30 分钟, 根据反应温度可以知道,  $65\sim 70^\circ\text{C}$  的反应温度应该采取水浴加热的方式进行加热; 从反应方程式可以看出, 锰元素的价态从  $Mn(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中的 +2 价到  $MnLCl_x$  有明显的升高 (根据  $H_2L$  推断  $L$  为 -2 价,  $MnLCl_x$  则要高于原本的 +2 价), 可知空气的作用是将  $Mn^{2+}$  氧化; 在测定过程中, 量取  $10.00\text{mL}$  维生素  $C$  溶液, 因为体积精确到小数点后两位, 所以应该使用移液管量取; 因为维生素  $C$  具有较强的还原性, 放置时间过长会被氧化, 所以放置 3~4 分钟, 避免影响后续的测定结果; 测定时,  $I_2$  的标准溶液具有一定的氧化性, 所以应该置于酸式滴定管, 需要注意的是, 最后接近滴定终点时, 要半滴滴定, 加入半滴的操作应该是微微转动酸式滴定管的活塞, 使溶液悬在滴定管口, 形成半滴, 用锥形瓶内壁将其沾落, 再以洗瓶用少量蒸馏水冲洗锥形瓶壁将  $I_2$  的标准溶液冲入; 因为  $c_{\text{标}} \times v_{\text{标}} = c_{\text{测}} \times v_{\text{测}}$ , 滴定过量时, 消耗的标准溶液体积偏大, 计算得出的与  $I_2$  的标准溶液反应的维生素  $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$  也会变多, 导致计算出的与维生素  $C$  反应的  $MnLCl_x$  变少, 最终测定的结果就会偏小。

(1) 根据图中仪器可以看出, 实验过程中使用了球形冷凝管, 所以  $A$  的名称是球形冷凝管; 在  $65\sim 70^\circ\text{C}$  中反应最适宜的加热方式为水浴加热, 选  $B$ 。

(2) 从  $Mn(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  到  $MnLCl_x$  中锰元素的价态升高, 所以空气的作用是将  $Mn^{2+}$  氧化。

(3) 量取  $10.00\text{mL}$  维生素  $C$  溶液, 因为体积精确到小数点后两位, 所以应该使用移液管量取, 选  $c$ 。

(4) 维生素  $C$  具有较强的还原性, 放置时间过长会被氧化, 所以放置 3~4 分钟, 避免影响后续的测定结果。

(5)  $I_2$  的标准溶液具有一定的氧化性, 所以应该置于酸式滴定管; 需要注意的是, 最后接近滴定终点时, 要半滴滴定避免滴定过量导致结果有误差, 加入半滴的操作应该是微微转动酸式滴定管的活塞, 使溶液悬在滴定管口, 形成半滴, 用锥形瓶内壁将其沾落, 再以洗瓶用少量蒸馏水冲洗锥形瓶壁将  $I_2$  的标准溶液冲入

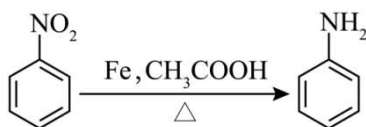
(6) 因为  $c_{\text{标}} \times v_{\text{标}} = c_{\text{测}} \times v_{\text{测}}$ , 滴定过量时, 消耗的标准溶液体积偏大, 因为维生素  $C$  的总量是一定的, 就会导致计算得出的与  $I_2$  的标准溶液反应的维生素  $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$  变多, 从而与维生素  $C$  反应的  $MnLCl_x$  变少, 最终测定的结果就会偏小。

(7) 根据双水杨醛缩乙二胺 ( $H_2L$ ,  $M_r = 268$ ) 和相对原子质量可以计算得出  $M(MnLCl_x) = 55 + (268 - 2) + 35.5x = 321 + 35.5x$ , 移取的  $MnLCl_x$  质量为  $20.00\text{mL} \times 3.5\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1} = 70\text{mg}$ , 维生素  $C$  的物质的量为  $0.01\text{L} \times 0.03000\text{mol/L} = 0.0003\text{mol} = 0.3\text{mmol}$ ,  $I_2$  消耗的维生素  $C$  的物质的量为  $0.01\text{mol/L} \times$

$0.0202L = 0.000202mol = 0.202mmol$ , 所以与  $MnCl_x$  反应的维生素 C 的物质的量为  $0.3mmol - 0.202mmol = 0.098mmol$ , 根据反应的化学计量关系 ( $2mol MnCl_x$  与  $xmol$  维生素 C 反应) 进行计算:

$$\frac{2}{x} = \frac{\frac{70}{321+35.5x}}{0.098}, \text{保留整数解得 } x \approx 1.$$

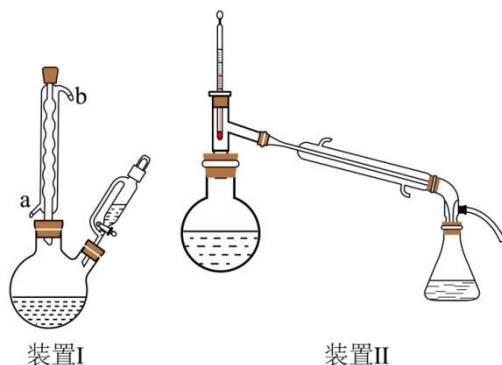
2. (2025·湖南·高考真题) 苯胺是重要的有机化工原料, 其实验室制备原理如下:



相关信息如下:

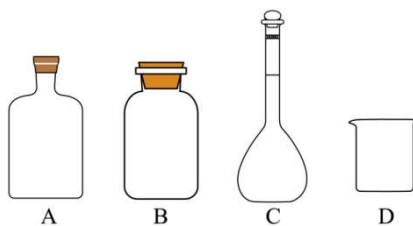
物质	相对分子质量	熔点/°C	沸点/°C	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	溶解性
硝基苯	123	5.9	210.9	1.20	不溶于水, 易溶于乙醚
苯胺	93	-6.3	184.0	1.02	微溶于水, 易溶于乙醚
乙酸	60	16.6	117.9	1.05	与水互溶
乙醚	74	-116.3	34.5	0.71	微溶于水

反应装置 I 和蒸馏装置 II (加热、夹持等装置略) 如下:



实验步骤为:

- ①向装置 I 双颈烧瓶中加入 13.5g 铁粉、25.0mL 水及 1.50mL 乙酸, 加热煮沸 10min;
- ②稍冷后, 通过恒压滴液漏斗缓慢滴入 8.20mL 硝基苯 (0.08mol), 再加热回流 30min;
- ③将装置 I 改成水蒸气蒸馏装置, 蒸馏收集苯胺-水馏出液;
- ④将苯胺-水馏出液用  $NaCl$  饱和后, 转入分液漏斗静置分层, 分出有机层; 水层用乙醚萃取, 分出醚层; 合并有机层和醚层, 用粒状氢氧化钠干燥, 得到苯胺醚溶液;
- ⑤将苯胺醚溶液加入圆底烧瓶 (装置 II), 先蒸馏回收乙醚, 再蒸馏收集 180-185°C 馏分, 得到 5.58g 苯胺。



回答下列问题:

- (1) 实验室保存硝基苯的玻璃容器是\_\_\_\_\_ (填标号)。
- (2) 装置 I 中冷凝管的进水口为\_\_\_\_\_ (填“a”或“b”)。
- (3) 步骤④中将苯胺-水馏出液用  $\text{NaCl}$  饱和的原因是\_\_\_\_\_。
- (4) 步骤④中第二次分液, 醚层位于\_\_\_\_\_层 (填“上”或“下”)。
- (5) 蒸馏回收乙醚时, 锥形瓶需冰水浴的原因是\_\_\_\_\_; 回收乙醚后, 需要放出冷凝管中的冷凝水再蒸馏, 这样操作的原因是\_\_\_\_\_。
- (6) 下列说法正确的是\_\_\_\_\_ (填标号)。
- A. 缓慢滴加硝基苯是为了减小反应速率
- B. 蒸馏时需加沸石, 防止暴沸
- C. 用红外光谱不能判断苯胺中是否含有硝基苯
- D. 蒸馏回收乙醚, 无需尾气处理
- (7) 苯胺的产率为\_\_\_\_\_。

**【答案】**

- (1) A
- (2) a
- (3) 减小苯胺在水中的溶解度, 增加水层的密度
- (4) 上
- (5) 乙醚沸点低      防止冷凝管炸裂
- (6) AB
- (7) 75%

**【详解】**由硝基苯制苯胺过程中, 由于反应比较剧烈, 故硝基苯需从上方缓慢加入; 反应完成后, 改用蒸馏装置, 将苯胺-水蒸馏出, 苯胺在水中有一定的溶解度, 加入  $\text{NaCl}$  固体, 可使溶解在水中的大部分苯胺就以油状物晶体析出, 分液分离出有机层, 水层用乙醚萃取, 分出醚层; 合并有机层和醚层, 加入粒状氢氧化钠干燥, 得到苯胺醚溶液, 再次蒸馏得到苯胺, 据此解答。

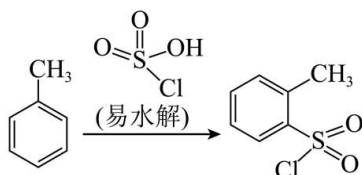
- (1) 选项 A 为细口瓶, 常用于保存液体试剂; 选项 B 为广口瓶, 常用于保存固体试剂; 选项 C 为容积瓶仅用于配制一定物质的量浓度溶液, 不能用于保存试剂; 选项 D 为烧杯, 一般不用于保存试剂, 故答案为 A;
- (2) 为使冷凝水充分冷凝管壁, 保证冷凝效果, 冷凝管中的水流向应为“下进上出”, 故装置 I 中冷凝管的进水口为下口 a;
- (3) 实验中将苯胺-水倒出液  $\text{NaCl}$  饱和的目的是减小苯胺在水中的溶解性, 同时增加水层的密度, 有利于苯胺与水的分层;
- (4) 根据题中信息, 乙醚密度比水小, 因此乙醚层位于分液体系上层;
- (5) 第一空: 乙醚沸点低, 室温下易挥发, 水浴冷却抑制乙醚的挥发;  
第二空: 避免冷凝水残留影响后续高温蒸馏 ( $180-185^\circ\text{C}$  收集苯胺) 时冷凝管的效率 (或防止高温下冷凝管因温差过大破裂);
- (6) A. 采用缓慢滴加的方法可以控制反应速率, 防止反应过于剧烈和引发副反应, A 正确;  
B. 蒸馏时加沸石防暴沸是正确的操作, B 正确;  
C. 红外光谱可区分硝基苯 (含硝基特征峰) 和苯胺 (含氨基特征峰), C 错误;  
D. 乙醚是一种有毒物质, 具有挥发性, 尾气需要处理, D 错误;

故选 AB;

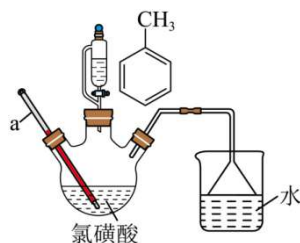
(7) 根据反应原理可知, 0.08mol 硝基苯, 理论上制备 0.08mol 苯胺, 理论产量:  $0.08\text{mol} \times 93\text{g/mol} = 7.44\text{g}$ , 实际产量: 5.58g, 产率:  $\frac{5.58\text{g}}{7.44\text{g}} \times 100\% = 75\%$ 。

3. (2025·重庆·高考真题) 糖精钠是一种甜味剂。某实验小组在实验室利用甲苯氯磺化法按以下五个步骤制备糖精钠(部分操作及反应条件略)。

(1) 步骤 I: 氯磺化



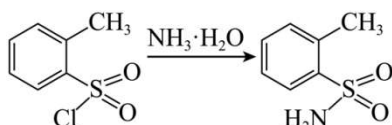
实验装置示意图如图所示(夹持及控温装置略)。



①仪器 a 的名称为\_\_\_\_\_。

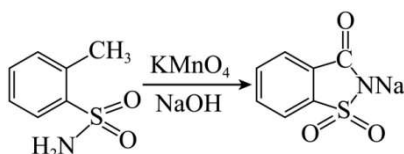
②烧杯中吸收的尾气是\_\_\_\_\_ (填化学式)。

(2) 步骤 II: 氨化



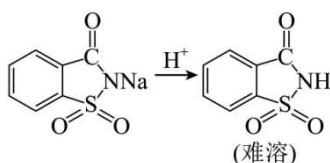
若取邻甲苯磺酰氯 0.3mol, 理论上至少需加入  $15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水\_\_\_\_\_ mL。

(3) 步骤 III: 氧化

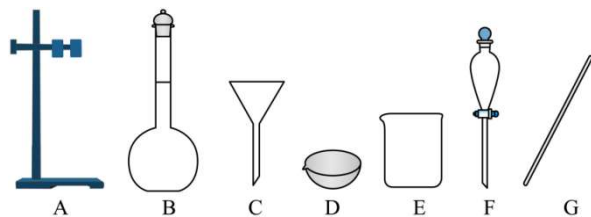


氧化过程中为保证氧化完全, 需加入过量的  $\text{KMnO}_4$ 。反应完成后, 向其中滴加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液将过量的  $\text{KMnO}_4$  转化成  $\text{MnO}_2$ 。观察到现象为\_\_\_\_\_时, 停止加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液, 其离子方程式为\_\_\_\_\_。

(4) 步骤 IV: 酸化



将步骤 III 所得溶液进行酸化, 经过滤得糖精。过滤需用到下列的仪器有\_\_\_\_\_。



(5) 步骤 V: 成盐



加热反应体系, 过程中产生大量气体, 该气体为 \_\_\_\_\_ (填化学式)。待  $\text{NaHCO}_3$  反应完全, 趁热过滤。由滤液获得糖精钠产品的过程中, 冷却结晶之后的操作步骤还有 \_\_\_\_\_。

【答案】

(1) 温度计  $\text{HCl}$

(2) 40

(3) 溶液紫色褪去  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$

(4) ACEG

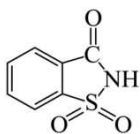
(5)  $\text{CO}_2$  过滤、干燥

【详解】(1) 步骤 I 氯磺化的反应物易水解, 水解生成的氯化氢极易溶于水, 可用水来吸收, 由装置图可知, a 为温度计, 故答案为: 温度计;  $\text{HCl}$ ;

(2) 由方程式可知, 邻甲基磺酰氯与氨水为 1:1 进行反应, 0.3mol 邻甲基磺酰氯中消耗的氨水为 0.3mol, 加入 15mol/L 的氨水, 充分反应后, 消耗 20 毫升的氨水, 同时产生 0.3mol 的氯化氢, 氯化氢与氨水中中和反应, 消耗的氨水为 0.3mol, 即 20 毫升, 所以一共需要消耗  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的体积为 40mL, 故答案为: 40;

(3) 氧化过程中为保证氧化完全, 需要加入过量的  $\text{KMnO}_4$ , 反应完全后, 向其中滴加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  以除去过量  $\text{KMnO}_4$  溶液,  $\text{KMnO}_4$  溶液被消耗, 则反应完全的现象是溶液紫色褪去, 该溶液为碱性, 则  $\text{KMnO}_4$  被还原成二氧化锰, 根据氧化还原规律, 得出离子方程式为:  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ , 故答案为: 溶液紫色褪去;  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ ;

(4) 过滤需要烧杯, 漏斗, 玻璃棒, 铁架台等, 故需要的仪器为: ACEG;



(5) 能水解生成羧基, 与  $\text{NaHCO}_3$  反应, 产生大量的二氧化碳气体, 当  $\text{NaHCO}_3$  完全反应, 趁热过滤, 冷却结晶的后续操作是过滤, 干燥, 故答案为:  $\text{CO}_2$ ; 过滤, 干燥。

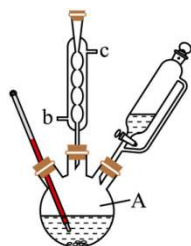
4. (2025·云南·高考真题) 三氟甲基亚磺酸锂 ( $M_r=140$ ) 是我国科学家通过人工智能设计开发的一种锂离子电池补锂剂, 其合成原理如下:



实验步骤如下:

I. 向 A 中加入 3.5g  $\text{NaHCO}_3$ 、5.2g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和 20.0mL 蒸馏水, 搅拌下逐滴加入 2.1mL (3.3g) 三氟甲磺

酰氯 ( $M_r=168.5$ ), 有气泡产生 (装置如图, 夹持及加热装置省略)。80°C 下反应 3h 后, 减压蒸除溶剂得浅黄色固体。



II. 向上述所得固体中加入 10.0mL 四氢呋喃 (THF), 充分搅拌后, 加入无水  $Na_2SO_4$ , 振荡, 抽滤、洗涤。将所得滤液减压蒸除 THF, 得黏稠状固体。加入适量乙醇进行重结晶。

III. 将所得三氟甲基亚磺酸钠和 3.0mL THF 加入圆底烧瓶中, 搅拌溶解后逐滴加入足量浓盐酸, 析出白色固体。抽滤、洗涤。

IV. 将滤液转入圆底烧瓶中, 加入 2.0mL 蒸馏水和过量  $LiOH$ 。室温搅拌反应 1h 后, 减压蒸除溶剂, 得粗产品。加入适量乙醇进行重结晶, 得产品 1.1g。

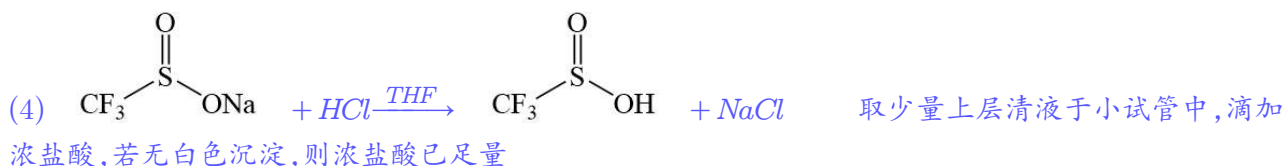
已知: THF 是一种有机溶剂, 与水任意比互溶。

回答下列问题:

- (1) 仪器 A 的名称为 \_\_\_\_\_, 冷凝管中冷却水应从 \_\_\_\_\_ (填“b”或“c”) 口通入。
- (2) 步骤 I 反应中有气泡产生, 其主要成分为 \_\_\_\_\_。
- (3) 步骤 II 中第一次洗涤的目的是 \_\_\_\_\_。
- (4) 步骤 III 中发生反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_, 判断加入浓盐酸已足量的方法为 \_\_\_\_\_。
- (5) 步骤 IV 中加入蒸馏水的作用是 \_\_\_\_\_。
- (6) 三氟甲基亚磺酸锂的产率为 \_\_\_\_\_ (保留至 0.01%)。

【答案】

- (1) 三颈烧瓶      b
- (2) 二氧化碳
- (3) 将吸附在滤渣上的产品尽可能全部转入滤液中, 提高产率



(5) 作为溶剂, 溶解后加快反应速率

(6) 40.12%

【详解】向 A 中加入 3.5g  $NaHCO_3$ 、5.2g  $Na_2SO_3$  和 20.0mL 蒸馏水, 搅拌下逐滴加入 2.1mL (3.3g) 三氟甲基亚磺酰氯 ( $M_r=168.5$ ), 生成了三氟甲基亚磺酸钠, 硫酸钠和氯化氢, 碳酸氢钠与氯化氢反应生成二氧化碳, 所以有气泡产生, 80°C 下反应 3h 后, 减压蒸除溶剂得浅黄色固体。向上述所得固体中加入 10.0mL 四氢呋喃 (THF), 充分搅拌后, 加入无水  $Na_2SO_4$ , 可促进硫酸钠结晶析出, 振荡, 抽滤, 除去硫酸钠, 洗涤可将吸附在滤渣上的产品尽可能全部转入滤液中, 提高产率。将所得滤液减压蒸除 THF, 得黏稠状固体。加入适量乙醇进行重结晶。将所得三氟甲基亚磺酸钠和 3.0mL THF 加入圆底烧瓶中, 搅拌溶解后

逐滴加入足量浓盐酸,发生的化学方程式为:  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{ONa} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{THF}} \text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH} + \text{NaCl}$ ,析出白色固体。抽滤、洗涤。将滤液转入圆底烧瓶中,加入2.0mL蒸馏水和过量LiOH,水可作为溶剂,溶解后加快反应速率,室温搅拌反应1h后,减压蒸除溶剂,得粗产品。加入适量乙醇进行重结晶,得产品1.1g,据此解答。

(1)由图可知,A为三颈烧瓶,中间为冷凝管,为了提高冷凝效果,冷却水从b口通入,c口流出,故答案为:三颈烧瓶;b;

(2)向A中加入3.5gNaHCO<sub>3</sub>、5.2gNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>和20.0mL蒸馏水,搅拌下逐滴加入2.1mL(3.3g)三氟甲磺酰氯(M<sub>r</sub>=168.5),生成了三氟甲基亚磺酸钠,硫酸钠和氯化氢,碳酸氢钠与氯化氢反应生成二氧化碳,所以有气泡产生,故答案为:二氧化碳;

(3)A中反应生成了三氟甲基亚磺酸钠,硫酸钠和氯化氢等,上述所得固体中加入10.0mL四氢呋喃(THF),充分搅拌后,加入无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,可促进硫酸钠结晶析出,振荡,抽滤除去硫酸钠等固体、洗涤,洗涤可将吸附在滤渣上的产品尽可能全部转入滤液中,提高产率,故答案为:将吸附在滤渣上的产品尽可能全部转入滤液中,提高产率;

(4)由分析可知,将所得三氟甲基亚磺酸钠和3.0mLTHF加入圆底烧瓶中,搅拌溶解后逐滴加入足量浓

盐酸,发生的化学方程式为:  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{ONa} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{THF}} \text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH} + \text{NaCl}$ ,析出白色固体,所以判断加入盐酸已足量的方法为:取少量上层清液于小试管中,滴加浓盐酸,若无白色沉淀,则浓盐酸已

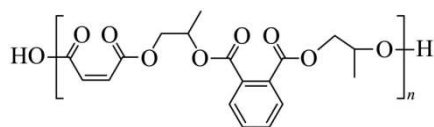
足量,故答案为:  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{ONa} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{THF}} \text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH} + \text{NaCl}$ ;取少量上层清液于小试管中,滴加浓盐酸,若无白色沉淀,则浓盐酸已足量;

(5)将滤液转入圆底烧瓶中,加入2.0mL蒸馏水和过量LiOH,水可作为溶剂,溶解后加快反应速率,故答案为:作为溶剂,溶解后加快反应速率;

(6)已知向A中加入3.5gNaHCO<sub>3</sub>、5.2gNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、2.1mL(3.3g)三氟甲磺酰氯(M<sub>r</sub>=168.5),三氟甲磺酰氯量不足,以三氟甲磺酰氯计算理论产量为:  $\frac{140 \times 3.3}{168.5} \text{g}$ ,氟甲基亚磺酸钠的产率为  $\frac{1.1 \text{g}}{\frac{140 \times 3.3}{168.5} \text{g}} \times 100\% \approx$

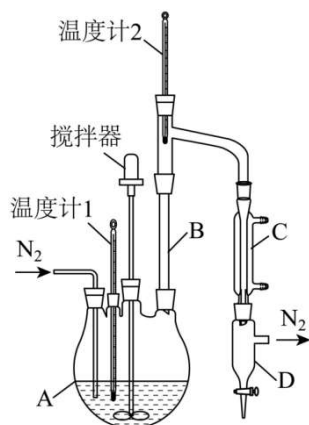
40.12%,故答案为:40.12%。

5. (2025·山东·高考真题)如下不饱和聚酯可用于制备玻璃钢。



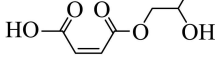
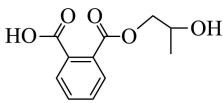
实验室制备该聚酯的相关信息和装置示意图如下(加热及夹持装置略):

原料	结构简式	熔点/°C	沸点/°C
顺丁烯二酸酐		52.6	202.2
邻苯二甲酸酐		130.8	295.0
1,2-丙二醇		-60.0	187.6



实验过程：

①在装置A中加入上述三种原料，缓慢通入 $N_2$ 。搅拌下加热，两种酸酐分别与1,2-丙二醇发生醇解反

应，主要生成  和 。然后逐步升温至190~200℃，醇解产物发生缩聚反应生成聚酯。

②缩聚反应后期，每隔一段时间从装置A中取样并测量其酸值，直至酸值达到聚合度要求(酸值：中和1克样品所消耗KOH的毫克数)。

回答下列问题：

(1)理论上，原料物质的量投料比 $n$ (顺丁烯二酸酐)： $n$ (邻苯二甲酸酐)： $n$ (1,2-丙二醇) \_\_\_\_\_。

(2)装置B的作用是\_\_\_\_\_；仪器C的名称是\_\_\_\_\_；反应过程中，应保持温度计2示数处于一定范围，合理的是\_\_\_\_\_ (填标号)。

A. 55~60℃                      B. 100~105℃                      C. 190~195℃

(3)为测定酸值，取 $ag$ 样品配制250.00mL溶液。移取25.00mL溶液，用 $cmol \cdot L^{-1}KOH$ -乙醇标准溶液滴定至终点，重复实验，数据如下：

序号	1	2	3	4	5
滴定前读数/mL	0.00	24.98	0.00	0.00	0.00
滴定后读数/mL	24.98	49.78	24.10	25.00	25.02

应舍弃的数据为\_\_\_\_\_ (填序号)；测得该样品的酸值为\_\_\_\_\_ (用含 $a, c$ 的代数式表示)。若测得酸值高于聚合度要求，可采取的措施为\_\_\_\_\_ (填标号)。

A. 立即停止加热    B. 排出装置D内的液体

C. 增大 $N_2$ 的流速

(4)实验中未另加催化剂的原因是\_\_\_\_\_。

**【答案】**

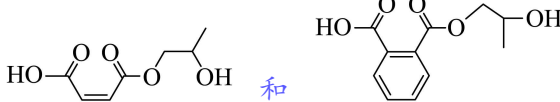
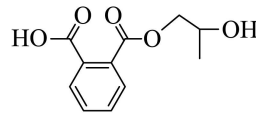
(1)1:1:2

(2) 导气,同时将顺丁烯二酸酐、苯二甲酸酐、1,2-丙二醇以及醇解反应的产物冷凝回流到装置A中,但是不会将水蒸气冷凝 (直形) 冷凝管 B

(3)2、3  $\frac{14000c}{a} \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  C

(4) 醇解产物电离出的氢离子可催化缩聚反应

【详解】根据题中信息可知,本实验分为两个阶段,先由3种原料发生醇解反应,然后醇解产物再发生缩聚反应得到聚酯,两个阶段控制的温度不同。当测得样品的酸值达到合理要求后,缩聚反应完成。

(1) 由聚酯的结构简式可知,  和  按物质的量之比1:1发生缩聚反应生成该聚酯,而顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐分别与1,2-丙二醇以物质的量之比1:1发生醇解反应,因此,理论上,原料物质的量投料比  $n(\text{顺丁烯二酸酐}):n(\text{邻苯二甲酸酐}):n(1,2\text{-丙二醇})=1:1:2$ 。

(2) 装置A中3种原料在加热的条件下发生反应,由于这些原料有一定的挥发性,若这些原料的蒸气随氮气一起流出,则原料的利用率减小,从而导致产品的产率减小,因此,需要冷凝回流装置,装置B为空气冷凝管,其作用是导气,同时将顺丁烯二酸酐、苯二甲酸酐、1,2-丙二醇以及醇解反应的产物冷凝回流到装置A中,但是不会将水蒸气冷凝;仪器C的名称是冷凝管,其可以将反应生成的水蒸气冷凝为水;根据3种原料的沸点可知,反应过程中,应保持温度计2示数处于一定范围,即高于水的沸点、低于原料的沸点,防止原料流失,合理的是100~105℃,故选B。

(3) 由表中数据可知,5次滴定消耗标准溶液的体积分别为24.98mL、24.80mL、24.10mL、25.00mL、25.02mL,第2、3两次实验的数据的误差明显偏大,故应舍弃的数据为2、3;用合理的3次实验的数据求平均值为25.00mL,25.00mL  $\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ —乙醇标准溶液中含有KOH的质量为  $25.00\text{mL} \times 10^{-3} \text{L} \cdot \text{mL}^{-1} \times \text{cmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 56000 \text{mg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1400c \text{mg}$ ,因此,测得该样品的酸值为  $\frac{1400c \text{mg}}{ag \times \frac{25.00\text{mL}}{250.00\text{mL}}} = \frac{14000c}{a} \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

若测得酸值高于聚合度要求,说明样品中所含的羧基数目较多,还有一部分单体没有发生充分发生缩聚反应,或者聚合程度不够。因此,可采取的措施为(填标号)

A. 随着酸值降低,聚合物分子量逐渐增大。酸值高于聚合度要求,说明缩聚反应还不完全,应继续反应,因此选项A立即停止加热不符合题意;

B. 装置D中收集到的液体为  $\text{H}_2\text{O}$ ,可根据  $\text{H}_2\text{O}$  的量估算缩聚反应进行的程度,反应结束前不需排出装置D内的  $\text{H}_2\text{O}$ ,且此措施不会影响聚酯反应的平衡,选项B不符合题意;

C. 反应初期,需缓慢通入  $\text{N}_2$ ,若  $\text{N}_2$  通入速度过快会导致反应物丙-1,2-二醇随  $\text{N}_2$  带出而损失;反应后期,则可增大  $\text{N}_2$  流速带出反应装置A中因缩聚反应而生成的  $\text{H}_2\text{O}$ ,并使缩聚反应向继续生成聚酯的方向进行,从而使产品达到聚合度要求。因此选项C符合题意

综上所述,选C。

(4) 醇解产物可以电离出氢离子,电离出的氢离子可催化缩聚反应。

6. (2025·黑吉辽蒙卷·高考真题) 某实验小组采用如下方案实现了对甲基苯甲酸的绿色制备。

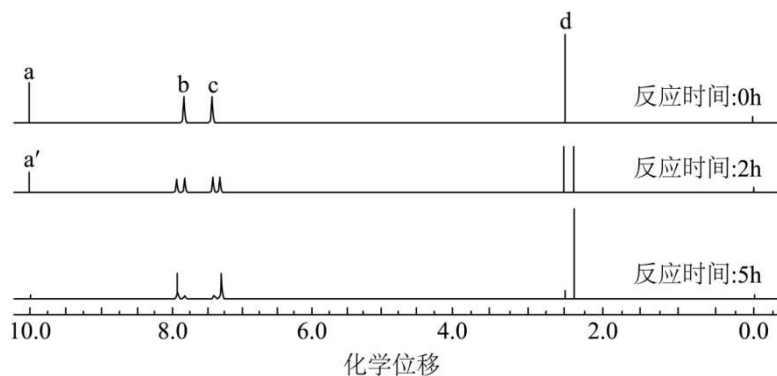


步骤:

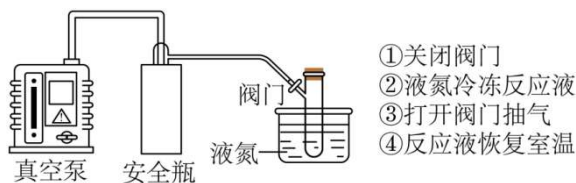
- I. 向反应管中加入 0.12g 对甲基苯甲醛和 1.0mL 丙酮,光照,连续监测反应进程。
- II. 5h 时,监测结果显示反应基本结束,蒸去溶剂丙酮,加入过量稀 NaOH 溶液,充分反应后,用乙酸乙酯洗涤,弃去有机层。
- III. 用稀盐酸调节水层 pH=1 后,再用乙酸乙酯萃取。
- IV. 用饱和食盐水洗涤有机层,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,过滤,蒸去溶剂,得目标产物。

回答下列问题:

- (1) 相比 KMnO<sub>4</sub> 作氧化剂,该制备反应的优点为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ (答出 2 条即可)。
- (2) 根据反应液的核磁共振氢谱 (已去除溶剂 H 的吸收峰,谱图中无羧基 H 的吸收峰) 监测反应进程如下图。已知峰面积比 a:b:c:d=1:2:2:3, a:a'=2:1。反应 2h 时,对甲基苯甲醛转化率约为 \_\_\_\_\_ %。



- (3) 步骤 II 中使用乙酸乙酯洗涤的目的是 \_\_\_\_\_。
- (4) 步骤 III 中反应的离子方程式为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
- (5) 用同位素示踪法确定产物羧基 O 的来源。丙酮易挥发,为保证 <sup>18</sup>O<sub>2</sub> 气氛,通 <sup>18</sup>O<sub>2</sub> 前,需先使用“循环冷冻脱气法”排出装置中 (空气中和溶剂中) 的 <sup>16</sup>O<sub>2</sub>,操作顺序为:① → ② → \_\_\_\_\_ → \_\_\_\_\_ → \_\_\_\_\_ (填标号),重复后四步操作数次。



同位素示踪结果如下表所示,则目标产物中羧基 O 来源于醛基和 \_\_\_\_\_。

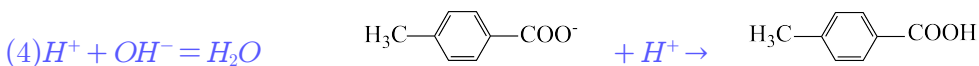
反应条件	质谱检测目标产物相对分子质量
太阳光, <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , 室温, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , 5h	138
太阳光, 空气, 室温, CH <sub>3</sub> C <sup>18</sup> OCH <sub>3</sub> , 5h	136

**【答案】**

(1) 原料廉价易得 不生成对苯二甲酸

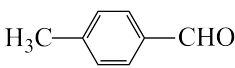
(2) 50

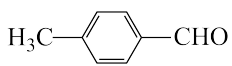
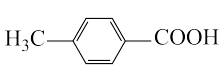
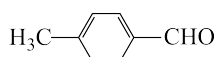
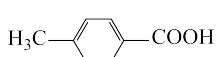
(3) 除去剩余的对甲基苯甲醛

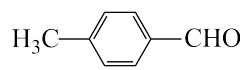


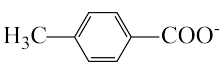
(5) ③      ①      ④      氧气

【详解】0.12g 对甲基苯甲醛和 1.0mL 丙酮在有空气存在、光照条件下反应,反应基本结束后,蒸去溶剂丙酮,加入过量稀 NaOH 溶液,充分反应后,用乙酸乙酯洗涤,弃去有机层,然后用稀盐酸调节水层 pH=1 后,再用乙酸乙酯萃取,用饱和食盐水洗涤有机层,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,过滤,蒸去溶剂,得目标产物。

(1) KMnO<sub>4</sub> 作氧化剂时可将  氧化为对苯二甲酸,即有副反应发生,该制备反应在有空气存在、光照条件下发生时,以空气中氧气为氧化剂,既绿色环保,又没有对苯二甲酸生成,所以反应的优点可填:不生成对苯二甲酸(副反应少);原料廉价易得;原子经济性高(污染物少);条件温和(使用了可再生能源);

(2) 起始 0h 时只有  , 5h 时只有  , a:a' = 2:1, 则 2h 时反应液中既有  又有  , 且两者物质的量之比为 1:1, 即对甲基苯甲醛转化率约为 50%;

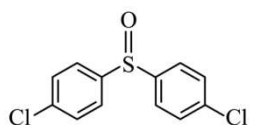
(3) 蒸去溶剂丙酮后,加入过量稀 NaOH 溶液将对甲基苯甲酸转化为对甲基苯甲酸钠进入水层,则充分反应后,用乙酸乙酯洗涤的目的是除去未反应完的  ;

(4) 步骤 II 加入过量稀 NaOH 溶液将对甲基苯甲酸转化为对甲基苯甲酸钠,步骤 III 中加稀盐酸调节水层 pH=1 反应的离子方程式为:  $H^+ + OH^- = H_2O$ 、 + H<sup>+</sup> →  ;

(5) 丙酮易挥发,为保证 <sup>18</sup>O<sub>2</sub> 气氛,通 <sup>18</sup>O<sub>2</sub> 前,需先使用“循环冷冻脱气法”排出装置中(空气中和溶剂中的 <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, 即反应液中有 <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, 冷冻可排走一部分溶解的 <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, 然后打开阀门抽气,一段时间后,再关闭阀门,待反应液恢复室温后,再冷冻反应液,即“循环冷冻脱气法”,所以操作顺序为:① → ② → ③ → ① →

④(填标号),重复后四步操作数次;  的相对原子质量为 136,太阳光,空气,室温, CH<sub>3</sub>C<sup>18</sup>OCH<sub>3</sub>, 5h 得到的物质相对分子质量为 136,为  ,而太阳光, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, 室温, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 5h 得到的物质相对分子质量为 138,说明目标产物中羧基 O 来源于醛基和空气中的氧气。

7. (2025·浙江·高考真题) 某研究小组探究 AlCl<sub>3</sub> 催化氯苯与氯化亚砷(SOCl<sub>2</sub>) 转化为化合物 Z

() 的反应。实验流程为:

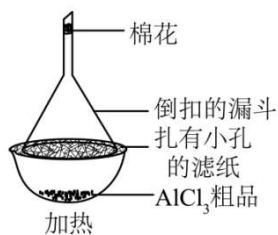


已知:

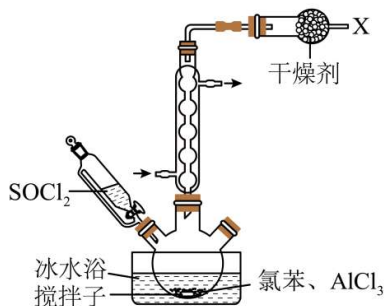
- ① 实验在通风橱内进行。
- ② SOCl<sub>2</sub> 遇水即放出 SO<sub>2</sub> 和 HCl; AlCl<sub>3</sub> 易升华。
- ③ 氯苯溶于乙醚,难溶于水; Z 易溶于乙醚,难溶于水;乙醚不易溶于水。

请回答:

(1) 在无水气氛中提纯少量 AlCl<sub>3</sub> 的简易升华装置如图所示,此处漏斗的作用是\_\_\_\_\_。



(2) 写出下图中干燥管内可用的酸性固体干燥剂\_\_\_\_\_ (填1种)。



(3) 步骤 I, 下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

- A. 氯苯试剂可能含有水, 在使用前应作除水处理
- B. 三颈烧瓶置于冰水浴中, 是为了控制反应温度
- C. 因实验在通风橱内进行, X 处无需连接尾气吸收装置
- D. 反应体系中不再产生气泡时, 可判定反应基本结束

(4) 步骤 II, 加入冰水的作用是\_\_\_\_\_。

(5) 步骤 III, 从混合物  $M_2$  中得到 Z 粗产物的所有操作如下, 请排序\_\_\_\_\_ (填序号)。

- ①减压蒸馏    ②用乙醚萃取、分液    ③过滤    ④再次萃取、分液, 合并有机相    ⑤加入无水  $Na_2SO_4$  干燥剂吸水

(6)  $AlCl_3$  可促进氯苯与  $SOCl_2$  反应中  $S-Cl$  键的断裂, 原因是\_\_\_\_\_。

**【答案】**

(1)  $AlCl_3$  蒸汽遇冷的漏斗内壁凝华为  $AlCl_3$  固体, 收集  $AlCl_3$

(2)  $P_2O_5$ 、硅胶

(3) ABD

(4) 除去混合物中的  $SOCl_2$ 、 $AlCl_3$ , 实现有机相与无机相的分离, 同时降低反应的速率

(5) ②④⑤③①

(6)  $AlCl_3$  易与  $Cl^-$  形成络合物  $[AlCl_4]^-$ , 促使  $SOCl_2$  反应中  $S-Cl$  键的断裂

**【详解】** 本题为实验探究题, 让氯苯、 $SOCl_2$  混合在冰水浴中  $AlCl_3$  催化作用下进行反应生成化合物 Z, 充分反应后加入适量的冰水以除去  $SOCl_2$  和  $AlCl_3$ , 然后加入乙醚进行多次萃取分离出有机相, 并合并有机相, 向有机相中加入无水  $Na_2SO_4$  进行出水, 过滤除去  $Na_2SO_4$  晶体后, 进行减压蒸馏就可得到比较纯净的 Z 的粗产品, 据此分析解题。

(1) 已知  $AlCl_3$  易升华, 即受热之后变为蒸汽, 遇冷之后又凝华为固体, 故在无水气氛中提纯少量  $AlCl_3$  的简易升华装置中漏斗的作用是:  $AlCl_3$  蒸汽遇冷的漏斗内壁凝华为  $AlCl_3$  固体, 收集  $AlCl_3$ , 故答案为:  $AlCl_3$  蒸汽遇冷的漏斗内壁凝华为  $AlCl_3$  固体, 收集  $AlCl_3$ ;

(2) 酸性干燥剂一般用于干燥酸性或中性气体, 常见的酸性固体干燥剂有五氧化二磷或硅胶等, 它可以

吸收水分,此处干燥剂是为了防止空气中水蒸气进入,可使用  $P_2O_5$ 、硅胶,故答案为:  $P_2O_5$ 、硅胶;

(3)A. 由题干信息可知,  $SOCl_2$  遇水即放出  $SO_2$  和  $HCl$ , 氯苯试剂可能含有水,故在使用前应作除水处理, A 正确;

B. 由题干信息可知,  $AlCl_3$  易升华,故三颈烧瓶置于冰水浴中,是为了控制反应温度, B 正确;

C. 由(2)题干信息可知, X 处装入干燥剂起到干燥作用,而未能吸收尾气,故因实验在通风橱内进行, X 处仍需连接尾气吸收装置以增加实验的安全性和环保性, C 错误;

D. 已知氯苯和  $SOCl_2$  在  $AlCl_3$  催化作用下生成 Z 和  $HCl$ , 即反应过程中能够产生难溶于有机物的  $HCl$  气泡,则可知反应体系中不再产生气泡时,可判定反应基本结束, D 正确;

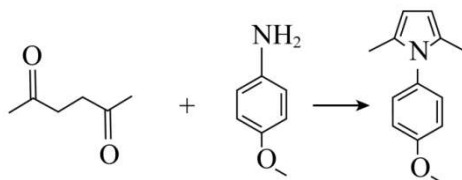
故答案为: ABD;

(4)由分析可知,步骤 I 所得 M1 中含有 Z、氯苯和  $SOCl_2$ 、 $AlCl_3$  等,结合题干信息可知,  $SOCl_2$  遇水即放出  $SO_2$  和  $HCl$ , 且  $AlCl_3$  易溶于水而难溶于有机物,故步骤 II 中加入冰水的作用是除去混合物中的  $SOCl_2$ 、 $AlCl_3$ , 同时冰水可以降低反应速率;故答案为: 除去混合物中的  $SOCl_2$ 、 $AlCl_3$ , 实现有机相与无机相的分离,同时降低反应的速率;

(5)由分析可知,步骤 II 得到的混合物 M2 中含有 Z、氯苯,结合题干信息: 氯苯溶于乙醚,难溶于水; Z 易溶于乙醚,难溶于水;乙醚不易溶于水,步骤 III 从混合物 M2 中得到 Z 粗产物的所有操作为: 用乙醚萃取、分液,再次萃取、分液,合并有机相,加入无水  $Na_2SO_4$  干燥剂吸水,过滤出  $Na_2SO_4$  晶体,即得到氯苯和 Z 的混合,在进行减压蒸馏,故答案为: ②④⑤③①;

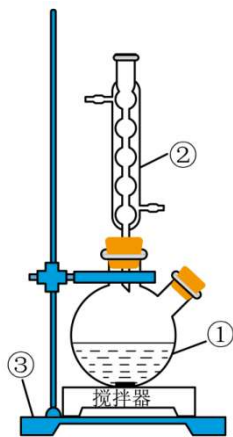
(6)已知  $AlCl_3$  易与  $Cl^-$  形成络合物  $[AlCl_4]^-$ , 故  $AlCl_3$  可促进氯苯与  $SOCl_2$  反应中  $S-Cl$  键的断裂,故答案为:  $AlCl_3$  易与  $Cl^-$  形成络合物  $[AlCl_4]^-$ , 促使  $SOCl_2$  反应中  $S-Cl$  键的断裂。

8. (2024·新课标卷·高考真题) 吡咯类化合物在导电聚合物、化学传感器及药物制剂上有着广泛应用。一种合成 1-(4-甲氧基苯基)-2,5-二甲基吡咯(用吡咯 X 表示)的反应和方法如下:



己-2,5-二酮 4-甲氧基苯胺 吡咯 X

实验装置如图所示,将 100 mmol 己-2,5-二酮(熔点:  $-5.5^\circ\text{C}$ , 密度:  $0.737\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 与 100 mmol 4-甲氧基苯胺(熔点:  $57^\circ\text{C}$ ) 放入①中,搅拌。



待反应完成后,加入 50% 的乙醇溶液,析出浅棕色固体。加热至  $65^\circ\text{C}$ , 至固体溶解,加入脱色剂,回流 20

min,趁热过滤。滤液静置至室温,冰水浴冷却,有大量白色固体析出。经过滤、洗涤、干燥得到产品。

回答下列问题:

- (1)量取己-2,5-二酮应使用的仪器为\_\_\_\_\_ (填名称)。
- (2)仪器①用铁夹固定在③上,③的名称是\_\_\_\_\_ ;仪器②的名称是\_\_\_\_\_ 。
- (3)“搅拌”的作用是\_\_\_\_\_ 。
- (4)“加热”方式为\_\_\_\_\_ 。
- (5)使用的“脱色剂”是\_\_\_\_\_ 。
- (6)“趁热过滤”的目的是\_\_\_\_\_ ;用\_\_\_\_\_ 洗涤白色固体。
- (7)若需进一步提纯产品,可采用的方法是\_\_\_\_\_ 。

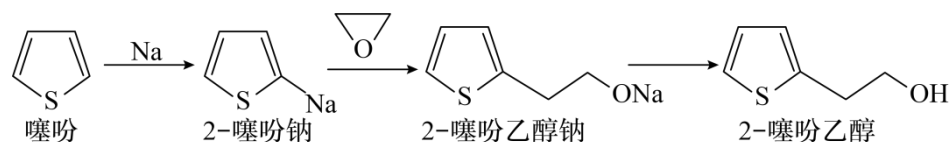
【答案】

- (1)量筒
- (2)铁架台 球形冷凝管
- (3)使固液充分接触,加快反应速率
- (4)水浴加热
- (5)活性炭
- (6)除去不溶性杂质,避免固体产物析出 50%的乙醇溶液
- (7)重结晶

【详解】将100 mmol己-2,5-二酮(熔点:  $-5.5^{\circ}\text{C}$ ,密度:  $0.737\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )与100 mmol 4-甲氧基苯胺(熔点:  $57^{\circ}\text{C}$ )放入两颈烧瓶中,利用球形冷凝管进行冷凝回流提高原料利用率,通过搅拌来提高反应速率,反应完成后,加入50%的乙醇溶液,析出浅棕色固体(即含杂质的产品),加热至  $65^{\circ}\text{C}$ ,至固体溶解,加入脱色剂(脱色剂为不溶于水和乙醇等溶剂的固体,如:活性炭),回流20min,趁热过滤,使产品尽可能多地进入滤液,滤液静置至室温,冰水浴冷却,有大量白色固体析出,经过滤、洗涤、干燥得到产品。

- (1)己-2,5-二酮的摩尔质量为  $114\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,根据题中所给数据可知,所需己-2,5-二酮的体积为  $\frac{100\times 10^{-3}\text{mol}\times 114\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.737\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}\approx 15.47\text{cm}^3=15.5\text{mL}$ ,所以选用量筒。
- (2)③为铁架台;仪器②用于冷凝回流,为球形冷凝管。
- (3)己-2,5-二酮的熔点为  $-5.5^{\circ}\text{C}$ ,常温下为液体,4-甲氧基苯胺的熔点为  $57^{\circ}\text{C}$ ,常温下为固体,搅拌可使固液反应物充分接触,加快反应速率。
- (4)由题给信息“加热至  $65^{\circ}\text{C}$ ”可知,应用水浴加热,这样便于控制温度,且受热更均匀。
- (5)“脱色剂”的作用是吸附反应过程中产生的有色物质,结合题中信息,加入脱色剂后回流,趁热过滤,保留滤液,即脱色剂为不溶于水和乙醇等溶剂的固体,所以可以选用活性炭作脱色剂。
- (6)由题给信息可知,产品吡咯X为白色固体,加热至  $65^{\circ}\text{C}$ 可溶解在50%的乙醇溶液中,所以需趁热过滤,除去不溶性杂质,避免固体产物析出;由加入50%的乙醇溶液,析出浅棕色固体(即含杂质的产品)可知,常温下产品不溶于50%的乙醇溶液,所以为减少溶解损失,洗涤时可用50%的乙醇溶液。
- (7)由产品的分离提纯过程可知,若需进一步提纯,可采用的方法为重结晶。

9. (2023·辽宁·高考真题)2-噻吩乙醇 ( $M_r=128$ )是抗血栓药物氯吡格雷的重要中间体,其制备方法如下:



- I. 制钠砂。向烧瓶中加入 300mL 液体 A 和 4.60g 金属钠,加热至钠熔化后,盖紧塞子,振荡至大量微小钠珠出现。
- II. 制噻吩钠。降温至 10°C,加入 25mL 噻吩,反应至钠砂消失。
- III. 制噻吩乙醇钠。降温至 -10°C,加入稍过量的环氧乙烷的四氢呋喃溶液,反应 30min。
- IV. 水解。恢复室温,加入 70mL 水,搅拌 30min;加盐酸调 pH 至 4~6,继续反应 2h,分液;用水洗涤有机相,二次分液。
- V. 分离。向有机相中加入无水  $MgSO_4$ ,静置,过滤,对滤液进行蒸馏,蒸出四氢呋喃、噻吩和液体 A 后,得到产品 17.92g。

回答下列问题:

(1) 步骤 I 中液体 A 可以选择\_\_\_\_\_。

- a. 乙醇      b. 水      c. 甲苯      d. 液氨



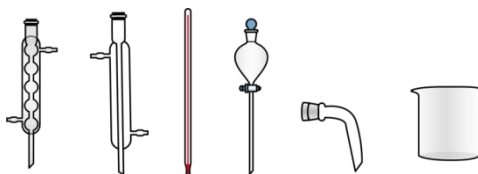
(2) 噻吩沸点低于吡咯( )的原因是\_\_\_\_\_。

(3) 步骤 II 的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(4) 步骤 III 中反应放热,为防止温度过高引发副反应,加入环氧乙烷溶液的方法是\_\_\_\_\_。

(5) 步骤 IV 中用盐酸调节 pH 的目的是\_\_\_\_\_。

(6) 下列仪器在步骤 V 中无需使用的是\_\_\_\_\_ (填名称):无水  $MgSO_4$  的作用为\_\_\_\_\_。



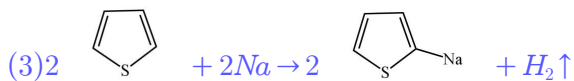
(7) 产品的产率为\_\_\_\_\_ (用 Na 计算,精确至 0.1%)。

**【答案】**

(1)c



(2) 中含有 N 原子,可以形成分子间氢键,氢键可以使熔沸点升高



(4) 将环氧乙烷溶液沿烧杯壁缓缓加入,此过程中不断用玻璃棒进行搅拌来散热

(5) 将 NaOH 中和,使水解平衡正向移动,有利于水解完全

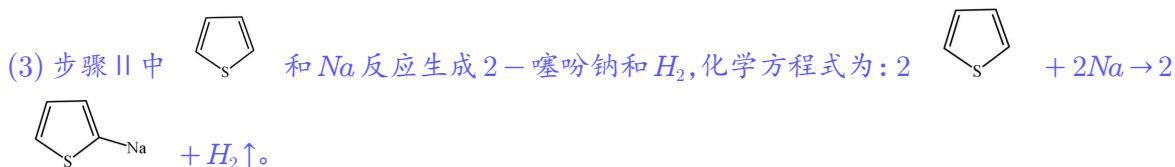
(6) 球形冷凝管和分液漏斗      除去水

(7) 70.0%

**【详解】**(1) 步骤 I 制钠砂过程中,液体 A 不能和 Na 反应,而乙醇、水和液氨都能和金属 Na 反应,故选 c。



(2) 噻吩沸点低于吡咯( )的原因是: 中含有 N 原子,可以形成分子间氢键,氢键可以使熔沸点升高。



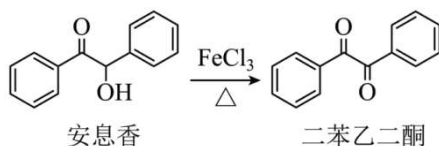
(4) 步骤 III 中反应放热, 为防止温度过高引发副反应, 加入环氧乙烷溶液的方法是: 将环氧乙烷溶液沿烧杯壁缓缓加入, 此过程中不断用玻璃棒进行搅拌来散热。

(5) 2-噻吩乙醇钠水解生成 2-噻吩乙醇的过程中有  $\text{NaOH}$  生成, 用盐酸调节  $\text{pH}$  的目的是将  $\text{NaOH}$  中和, 使水解平衡正向移动, 有利于水解完全。

(6) 步骤 V 中的操作有过滤、蒸馏, 蒸馏的过程中需要直形冷凝管不能用球形冷凝管, 无需使用的是球形冷凝管和分液漏斗; 向有机相中加入无水  $\text{MgSO}_4$  的作用是: 除去水。

(7) 步骤 I 中向烧瓶中加入 300mL 液体 A 和 4.60g 金属钠,  $\text{Na}$  的物质的量为  $\frac{4.60\text{g}}{23\text{g/mol}} = 0.2\text{mol}$ , 步骤 II 中  $\text{Na}$  完全反应, 根据方程式可知, 理论上可以生成 0.2mol 2-噻吩乙醇, 产品的产率为  $\frac{17.92\text{g}}{0.2\text{mol} \times 128\text{g/mol}} \times 100\% = 70.0\%$ 。

10. (2023·新课标卷·高考真题) 实验室由安息香制备二苯乙二酮的反应式如下:

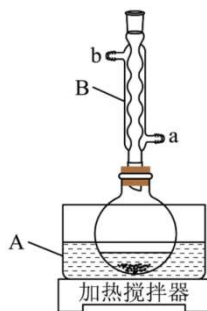


相关信息列表如下:

物质	性状	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	溶解性
安息香	白色固体	133	344	难溶于冷水 溶于热水、乙醇、乙酸
二苯乙二酮	淡黄色固体	95	347	不溶于水 溶于乙醇、苯、乙酸
冰乙酸	无色液体	17	118	与水、乙醇互溶

装置示意图如下图所示, 实验步骤为:

- ①在圆底烧瓶中加入 10mL 冰乙酸、5mL 水及 9.0g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 边搅拌边加热, 至固体全部溶解。
- ②停止加热, 待沸腾平息后加入 2.0g 安息香, 加热回流 45~60min。
- ③加入 50mL 水, 煮沸后冷却, 有黄色固体析出。
- ④过滤, 并用冷水洗涤固体 3 次, 得到粗品。
- ⑤粗品用 75% 的乙醇重结晶, 干燥后得淡黄色结晶 1.6g。



回答下列问题:

- (1) 仪器 A 中应加入 \_\_\_\_\_ (填“水”或“油”) 作为热传导介质。
- (2) 仪器 B 的名称是 \_\_\_\_\_; 冷却水应从 \_\_\_\_\_ (填“a”或“b”) 口通入。
- (3) 实验步骤②中, 安息香必须待沸腾平息后方可加入, 其主要目的是 \_\_\_\_\_。
- (4) 在本实验中,  $FeCl_3$  为氧化剂且过量, 其还原产物为 \_\_\_\_\_; 某同学尝试改进本实验: 采用催化量的  $FeCl_3$  并通入空气制备二苯乙二酮。该方案是否可行 \_\_\_\_\_? 简述判断理由 \_\_\_\_\_。
- (5) 本实验步骤①~③在乙酸体系中进行, 乙酸除作溶剂外, 另一主要作用是 \_\_\_\_\_。
- (6) 若粗品中混有少量未氧化的安息香, 可用少量 \_\_\_\_\_ 洗涤的方法除去 (填标号)。若要得到更高纯度的产品, 可用重结晶的方法进一步提纯。  
 a. 热水            b. 乙酸            c. 冷水            d. 乙醇
- (7) 本实验的产率最接近于 \_\_\_\_\_ (填标号)。  
 a. 85%            b. 80%            c. 75%            d. 70%

【答案】

- (1) 油
- (2) 球形冷凝管      a
- (3) 防暴沸
- (4)  $FeCl_2$       可行      空气可以将还原产物  $FeCl_2$  又氧化为  $FeCl_3$ ,  $FeCl_3$  可循环参与反应
- (5) 抑制氯化铁水解
- (6) a
- (7) b

【详解】在圆底烧瓶中加入 10 mL 冰乙酸, 5 mL 水, 及  $9.0g FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 加热至固体全部溶解, 停止加热, 待沸腾平息后加入 2.0g 安息香, 加热回流 45—60min, 反应结束后加入 50 mL 水, 煮沸后冷却, 析出黄色固体, 即为二苯乙二酮, 过滤, 用冷水洗涤固体三次, 得到粗品, 再用 75% 乙醇重结晶, 干燥后得到产品 1.6g, 据此解答。

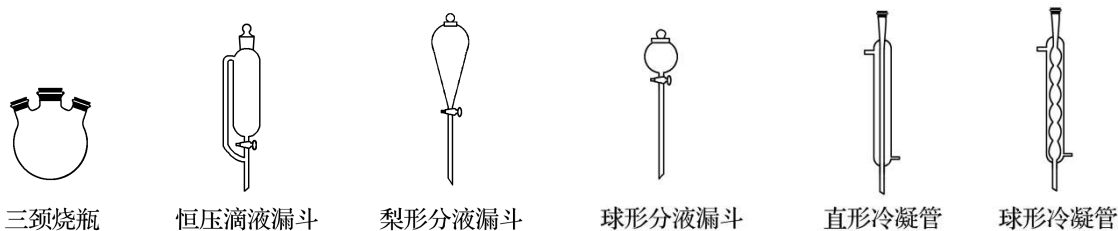
- (1) 该实验需要加热使冰乙酸沸腾, 冰乙酸的沸点超过了  $100^\circ C$ , 应选择油浴加热, 所以仪器 A 中应加入油作为热传导介质, 故答案为: 油;
- (2) 根据仪器的结构特征可知, B 为球形冷凝管, 为了充分冷却, 冷却水应从 a 口进, b 口出, 故答案为: 球形冷凝管; a;
- (3) 步骤②中, 若沸腾时加入安息香, 会暴沸, 所以需要沸腾平息后加入, 故答案为: 防暴沸;
- (4)  $FeCl_3$  为氧化剂, 则铁的化合价降低, 还原产物为  $FeCl_2$ , 若采用催化量的  $FeCl_3$  并通入空气制备二苯乙二酮, 空气可以将还原产物  $FeCl_2$  又氧化为  $FeCl_3$ ,  $FeCl_3$  可循环参与反应, 故答案为:  $FeCl_2$ ; 可行; 空气可以将还原产物  $FeCl_2$  又氧化为  $FeCl_3$ ,  $FeCl_3$  可循环参与反应;

- (5) 氯化铁易水解,所以步骤①~③中,乙酸除做溶剂外,另一主要作用是抑制氯化铁水解;
- (6) 根据安息香和二苯乙二酮的溶解特征,安息香溶于热水,二苯乙二酮不溶于水,所以可以采用热水洗涤粗品除去安息香,故答案为:*a*;
- (7) 由于安息香( $C_{14}H_{12}O_2$ )与二苯乙二酮( $C_{14}H_{10}O_2$ )的相对分子质量相差不大,因此二苯乙二酮的理论产量与安息香近似相等约为2.0g。则产率约为  $\frac{1.6g}{2.0g} \times 100\% = 80\%$ ,故答案为:*b*。

## 析考点

### 1. 有机物制备实验的仪器装置

#### (1) 常用仪器



三颈烧瓶

恒压滴液漏斗

梨形分液漏斗

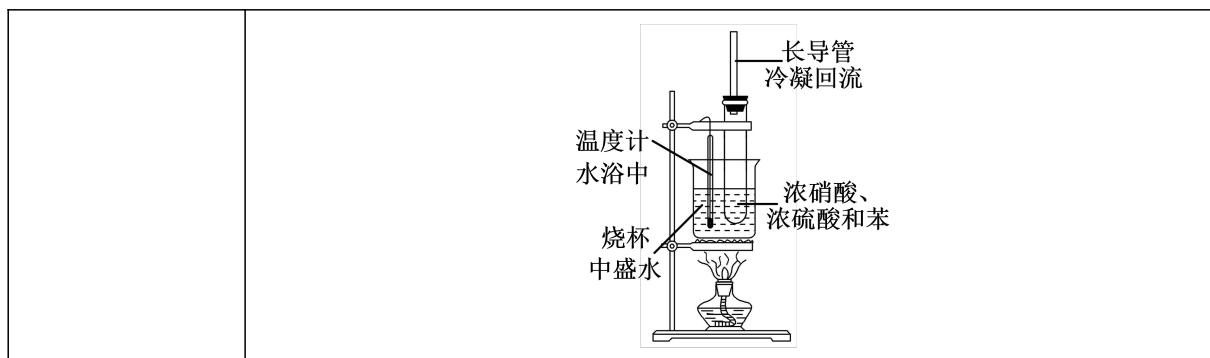
球形分液漏斗

直形冷凝管

球形冷凝管

#### 2. 熟悉三类有机物的制备系统

<p>乙酸乙酯的酯化</p>	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{H}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
<p>溴苯的制备</p>	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr} \uparrow$
<p>硝基苯的制备</p>	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HO}-\text{NO}_2 \xrightarrow[50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



### 3、常见操作

#### (1) 加热：

加热方法的选择	酒精灯的火焰温度一般在 400~500℃，所以需要温度不太高的实验都可用酒精灯加热，例如乙酸乙酯的制取、石油的蒸馏等实验等。若温度要求更高，可选用酒精喷灯或电炉加热。
	除上述加热方式外还可以根据加热的温度要求选择水浴、油浴、沙浴加热，水浴加热的温度不超过 100℃。

(2) 冷凝回流：有机物易挥发，因此在反应中通常要采用冷凝回流装置，以减少有机物的挥发，提高原料的利用率和产物的产率。如图 1、图 3 中的冷凝管，图 2 中的长玻璃管 B 的作用都是冷凝回流。

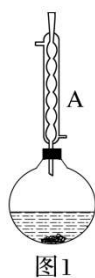


图 1

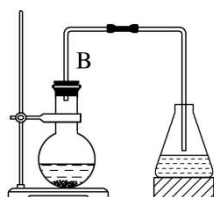


图 2 溴苯制取

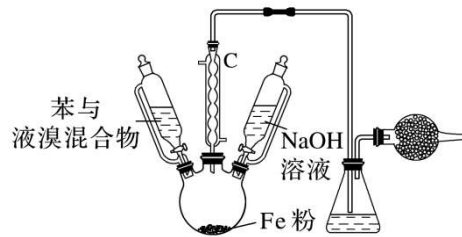
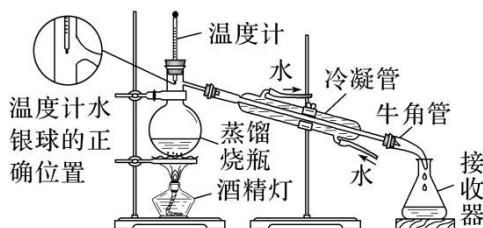


图 3 溴苯制取

(3) 蒸馏：利用有机物沸点的不同，用蒸馏方法可以实现分离。



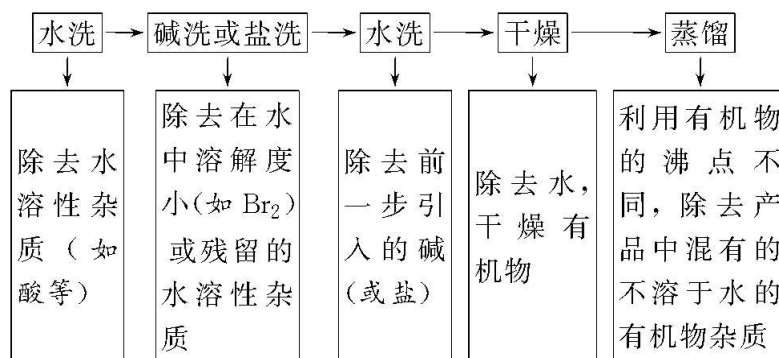
#### (4) 其他注意问题：

温度计水银球的位置	若要控制反应温度，温度计的水银球应插入反应液中； 若要选择收集某温度下的馏分，则温度计的水银球应放在蒸馏烧瓶支管口附近。
冷凝管的选择	球形冷凝管由于气体与冷凝水接触时间长，具有较好的冷凝效果，但必须竖直放置；所以一般蒸馏装置须用直形冷凝管，直形冷凝管既能用于冷凝回流，又能用于冷凝收集馏分。
冷凝管的进出水方向	下口进上口出。

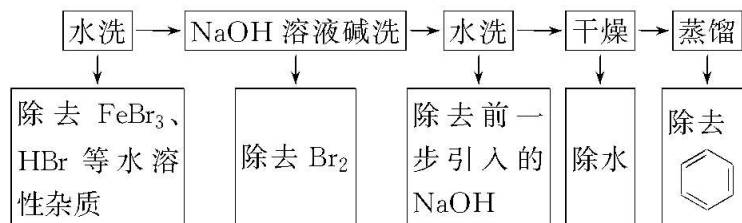
防暴沸	加沸石或碎瓷片,防止溶液暴沸,若开始忘加沸石,需冷却后补加。
常见的用于干燥有机物的药品	无水氯化钙、无水硫酸镁、无水硫酸钙、无水碳酸钾等;

#### 4. 提纯有机物的常用步骤

(1) 有机制备实验有反应物转化率低、副反应多等特点,制得的产物中常混有杂质(无机物与有机物),根据目标产物与杂质的性质差异,可用如下方法分离提纯:



如苯与液溴发生取代反应后,产物为棕褐色,混合物中含有目标产物溴苯、有机杂质苯、无机杂质  $Br_2$ 、 $FeBr_3$ 、 $HBr$  等,提纯溴苯可用如下工艺流程:



#### (2) 常见有机物分离提纯试剂及操作

混合物(括号内为杂质)	试剂	方法
乙烷(乙烯)、甲烷(乙烯)	溴水	洗气
乙烯( $SO_2$ 、 $CO_2$ )	$NaOH$ 溶液	洗气
乙炔( $H_2S$ )	$CuSO_4$ 溶液或 $NaOH$ 溶液	洗气
溴苯(溴)	$NaOH$ 溶液	分液
硝基苯(硝酸、硫酸)	$NaOH$ 溶液	分液
硝基苯( $NO_2$ )	$NaOH$ 溶液	分液
乙酸乙酯(乙酸、乙醇)	饱和 $Na_2CO_3$ 溶液	分液
苯(苯甲酸)	$NaOH$ 溶液	分液
苯(苯酚)	$NaOH$ 溶液	分液
苯(甲苯)、苯(乙苯)	酸性 $KMnO_4$ 溶液、 $NaOH$ 溶液	分液
苯酚(苯甲酸)	$NaOH$ 溶液	分液
溴乙烷(溴)	$NaHSO_3$ 或 $NaOH$ 溶液	分液
溴乙烷(乙醇)	$H_2O$	分液
溴苯(苯)	--	蒸馏

硝基苯(苯)	--	蒸馏
乙醇(水)	CaO	蒸馏
乙醇(乙酸)	NaOH溶液	蒸馏
乙酸(乙醇)	酸性KMnO <sub>4</sub> 溶液	蒸馏
乙酸(乙醛)	酸性KMnO <sub>4</sub> 溶液	蒸馏
乙醛(乙酸)	NaOH溶液	蒸馏
淀粉(NaCl溶液)	半透膜	渗析法
肥皂(甘油)	NaCl溶液	盐析
提纯苯甲酸	--	重结晶、升华法

## 5. 有机物产率计算公式

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

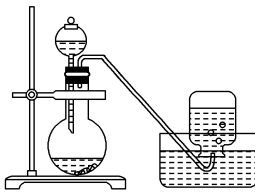
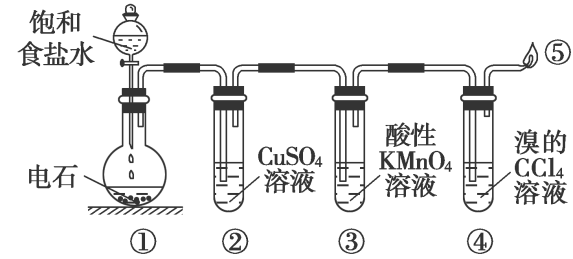
## 6. 回归教材: 乙烯和乙炔的实验室制法

### (1) 乙烯的实验室制法

反应原料	乙醇和浓硫酸	
实验原理	主反应	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (消去反应)
	副反应	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[140^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (取代反应) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} 6\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + 9\text{H}_2\text{O}$
制气类型	“液+液 $\xrightarrow{\Delta}$ 气”型(铁架台、酒精灯、石棉网、圆底烧瓶、温度计、导管、集气瓶、水槽)	
实验装置		
净化装置	浓 NaOH 溶液(或碱石灰)	
收集装置	排水法	
注意事项	<p>①加入药品的顺序:在烧杯中先加入 5 mL 95% 的乙醇,然后滴加 15 mL 浓硫酸,边滴加边搅拌,冷却备用(相当于浓硫酸的稀释)。因此加入药品的顺序:碎瓷片 → 无水乙醇 → 浓硫酸。</p> <p>②反应条件: 170°C、浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (加热混合液时,温度要迅速升高并稳定在 170°C)。</p> <p>③浓硫酸的作用:催化剂和脱水剂。</p> <p>④因为参加反应的反应物都是液体,所以要向烧瓶中加入碎瓷片,避免液体受热时发生暴沸。</p> <p>⑤温度计的位置:温度计的水银球要插入反应混和液的液面以下,但不能接触瓶底,以便控制反应温度为 170°C,因为需要测量的是反应物的温度。</p> <p>⑥在制取乙烯的反应中,浓硫酸不但是催化剂、脱水剂,也是氧化剂,在反应过程中易</p>	

	<p>将乙醇氧化,最后生成 <math>CO_2</math>、<math>C</math> (因此试管中液体变黑),而浓硫酸本身被还原成 <math>SO_2</math>,故制得的乙烯中混有 <math>CO_2</math>、<math>SO_2</math>、乙醚等杂质,必须通过浓 <math>NaOH</math> 溶液 (或碱石灰) 后,才能收集到比较纯净的乙烯。</p> <p>⑦若实验时,已开始给浓硫酸跟乙醇的混合物加热一段时间,忘记加碎瓷片,应先停止加热,冷却到室温后,在补加碎瓷片。</p>
--	--

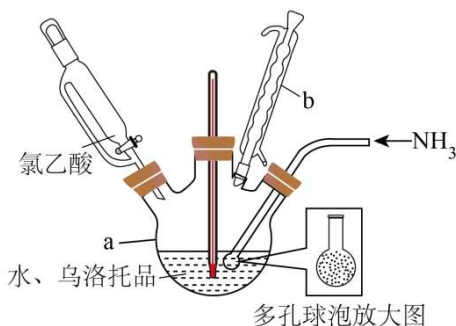
## (2) 乙炔的实验室制法

反应原料	电石 (主要成分 $CaC_2$ 、含有杂质 $CaS$ 、 $Ca_3P_2$ 等)、饱和食盐水	
实验原理	主反应	$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 \uparrow + Ca(OH)_2$ (不需要加热)
	副反应	$CaS + 2H_2O == Ca(OH)_2 + H_2S \uparrow$ $Ca_3P_2 + 6H_2O == 3Ca(OH)_2 + 2PH_3 \uparrow$
制气类型	“固 + 液 $\longrightarrow$ 气”型 (如图 1) [圆底烧瓶、分液漏斗、导气管、试管、水槽]	
实验装置		
净化装置	通过盛有 $NaOH$ 溶液或 $CuSO_4$ 溶液的洗气瓶除去 $H_2S$ 、 $PH_3$ 等杂质	
收集装置	排水法或向下排空气法	
注意事项	<p>①电石与水反应剧烈,为得到平稳的乙炔气流,可用饱和氯化钠溶液代替水,并用分液漏斗控制滴加饱和氯化钠溶液的速率,让饱和氯化钠溶液慢慢地滴入。</p> <p>② <math>CaC_2</math> 和水反应剧烈并产生泡沫,为防止产生的泡沫涌入导管,应在导管口塞入少许棉花 (图示装置中未画出)。</p> <p>③生成的乙炔有臭味的原因:由于电石中含有可以与水发生反应的杂质 (如 <math>CaS</math>、<math>Ca_3P_2</math> 等),使制得的乙炔中往往含有 <math>H_2S</math>、<math>PH_3</math> 等杂质,将混合气体通过盛有 <math>NaOH</math> 溶液或 <math>CuSO_4</math> 溶液的洗气瓶可将杂质除去。</p> <p>④制取乙炔不能用启普发生器或具有启普发生器原理的实验装置,原因是:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>碳化钙吸水性强,与水反应剧烈,不能随用、随停。</li> <li>反应过程中放出大量的热,易使启普发生器炸裂。</li> <li>反应后生成的石灰乳是糊状,堵住球形漏斗和底部容器之间的空隙,使启普发生器失去作用。</li> </ol>	
归纳总结	<p>乙炔性质验证的实验方法:</p>  <p>装置①发生的反应为 <math>CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow</math>。</p> <p>装置②中 <math>CuSO_4</math> 溶液的作用:除去杂质,如 <math>CuSO_4 + H_2S == CuS \downarrow + H_2SO_4</math>。</p> <p>装置③中酸性 <math>KMnO_4</math> 溶液褪色,证明乙炔能发生氧化反应。</p>	

装置④中溴的四氯化碳溶液褪色, 反应为  $CH \equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2CHBr_2$ , 证明乙炔能发生加成反应。

装置⑤处现象: 有明亮的火焰并有浓烟产生, 证明乙炔可燃且含碳量高。

11. (2026·重庆·一模) 实验室用氯乙酸 ( $ClCH_2COOH$ ) 和  $NH_3$  作反应物, 在乌洛托品 [结构简式为  $(CH_2)_6N_4$ ] 催化下, 加热到  $60 \sim 70^\circ C$  之间, 制取氨基乙酸 ( $H_2NCH_2COOH$ ), 其装置如下图所示。



已知:

①部分物质的物理性质:

物质	沸点	溶解性
氯乙酸	$189^\circ C$	可溶于水、乙醇
乌洛托品	$263^\circ C$	可溶于水、乙醇

②氨基乙酸熔点  $231^\circ C$ , 常温下为白色晶体,  $292^\circ C$  分解。

(1) 仪器 *a* 的名称是 \_\_\_\_\_; 多孔球泡的作用是 \_\_\_\_\_。

(2) 此实验加热的方法是 \_\_\_\_\_; 温度控制在  $60 \sim 70^\circ C$  的原因是 \_\_\_\_\_。

(3) 该实验过程中, 若 *pH* 过低, 乌洛托品、\_\_\_\_\_ (填化学式) 均会与  $H^+$  结合, 难以生成关键中间体; 因此 *pH* 控制在  $7 \sim 8$ , 使氨基乙酸以内盐 ( $H_3N^+CH_2COO^-$ ) 形式存在, 有利于后续分离。请写出生成内盐的化学方程式 \_\_\_\_\_。

(4) 起始时, 在仪器 *a* 中加入  $0.1 \text{ mol}$  氯乙酸充分反应, 反应结束后, 待冷却至室温, 向反应器中加入无水乙醇, 静置 2 小时, 过滤, 用乙醇水溶液洗涤滤饼 2~3 次, 再重结晶, 得到  $5.85 \text{ g}$  白色晶体。

①重结晶的目的是 \_\_\_\_\_。

②该实验制取氨基乙酸的产率为 \_\_\_\_\_ %。

【答案】

(1) 四颈烧瓶 充分吸收氨气, 防倒吸

(2) 水浴加热 温度过低, 反应速率慢, 氨基乙酸产率低; 温度过高,  $NH_3$  挥发逸出

(3)  $NH_3$   $ClCH_2COOH + 2NH_3 \xrightarrow[60 \sim 70^\circ C]{\text{乌洛托品}} H_3N^+CH_2COO^- + NH_4Cl$

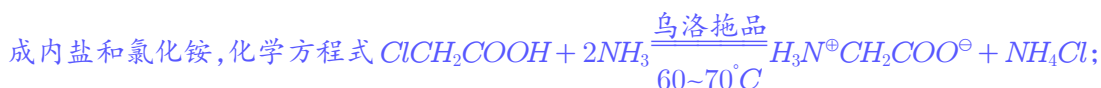
(4) 除去氨基乙酸中的杂质, 提高产品纯度 78

【详解】在四颈烧瓶中加入水、 $(CH_2)_6N_4$ ，滴加氯乙酸( $ClCH_2COOH$ )并通入 $NH_3$ 制取 $H_2NCH_2COOH$ ，据此分析：

(1) 仪器a的名称是四颈烧瓶；多孔球泡的作用是增大气体与液体接触面积，充分吸收氨气，同时可以防倒吸；

(2) 此实验加热到 $60\sim 70^\circ C$ 之间，故加热的方法是水浴加热；温度控制在 $60\sim 70^\circ C$ 的原因是温度过低，反应速率慢，氨基乙酸产率低；温度过高， $NH_3$ 挥发逸出；

(3) 该实验过程中，若pH过低，乌洛托品、 $NH_3$ (具有碱性)均会与 $H^+$ 结合，难以生成关键中间体；因此pH控制在7~8，使氨基乙酸以内盐( $H_3N^+CH_2COO^-$ )形式存在，有利于后续分离。氯乙酸与氨反应生成内盐和氯化铵，化学方程式

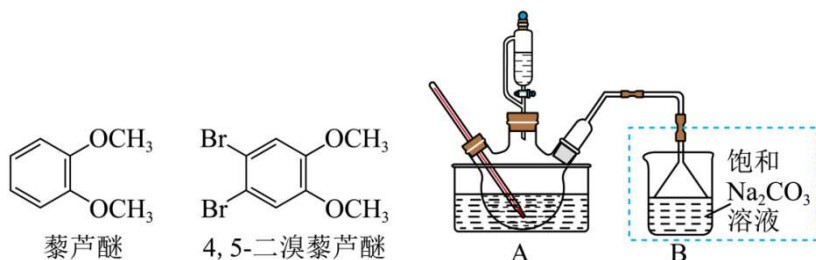


(4) ①重结晶的目的是除去氨基乙酸中的杂质，从而提高产品纯度；

②由结构可得关系式：氯乙酸( $ClCH_2COOH$ )~氨基乙酸( $H_2NCH_2COOH$ )，产率为 $\frac{m(\text{实际})}{m(\text{理论})} \times 100\% =$

$$\frac{m(\text{实际})}{n(\text{氨基乙酸}) \times M(\text{氨基乙酸})} = \frac{m(\text{实际})}{n(\text{氯乙酸}) \times M(\text{氨基乙酸})} = \frac{5.85\text{ g}}{0.1\text{ mol} \times 75\text{ g/mol}} \times 100\% = 78\%。$$

12. (2026·云南·一模)4,5-二溴藜芦醚( $M_r = 296$ )是一种重要的医药中间体。实验室常用藜芦醚( $M_r = 138$ )和 $Br_2$ ( $M_r = 160$ )制备4,5-二溴藜芦醚。藜芦醚和4,5-二溴藜芦醚的结构及实验装置如图(夹持及搅拌装置省略)。



实验步骤如下：

- I. 向三颈圆底烧瓶中加入 $2.3\text{ g}$ 藜芦醚和 $10.0\text{ mL}$ 四氯化碳，搅拌溶解并冷却至 $0^\circ C$ 。
- II. 保持温度 $0\sim 5^\circ C$ ，快速搅拌下，逐滴加入溴的 $CCl_4$ 溶液( $5.4\text{ g} Br_2$ 溶解于 $5.0\text{ mL} CCl_4$ )，持续搅拌，充分反应 $2\text{ h}$ 。
- III. 将反应混合物转入分液漏斗中，依次用亚硫酸钠溶液、10%氢氧化钠溶液和水洗涤，分液。有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤、洗涤。
- IV. 将滤液减压蒸除溶剂后，得粗产品。加入适量乙醇溶解，经一系列操作后，得产品 $3.7\text{ g}$ 。

回答下列问题：

- (1) 步骤I中称取藜芦醚所需的定量仪器为\_\_\_\_\_。
- (2) 步骤II中保持温度 $0\sim 5^\circ C$ 的目的是\_\_\_\_\_；反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (3) 装置B的作用为\_\_\_\_\_。
- (4) 步骤III中用亚硫酸钠溶液洗涤的作用为\_\_\_\_\_，洗涤静置后，有机相从分液漏斗的\_\_\_\_\_ (填“上”或“下”)口放出。
- (5) 步骤IV中“一系列操作”包括\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、过滤、洗涤、干燥。

(6) 4,5-二溴藜芦醚的产率为\_\_\_\_\_ (列出计算式即可)。

【答案】

(1) 托盘天平

(2) 防止反应放热导致温度过高,避免溴挥发和副反应发生,提高目标产物的选择性与产率



(3) 吸收反应生成的  $\text{HBr}$  气体,防止倒吸

(4) 除去过量的液溴 下

(5) 蒸发浓缩 (或加热浓缩) 冷却结晶

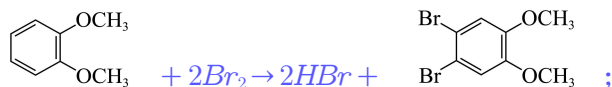
(6)  $\frac{3.7 \times 60}{296} \times 100\%$

【详解】该实验以藜芦醚为原料,在四氯化碳溶剂中与溴发生取代反应制备 4,5-二溴藜芦醚;先将原料溶解并冷却至  $0^\circ\text{C}$ ,再在  $0\sim 5^\circ\text{C}$  下逐滴加入溴的四氯化碳溶液进行反应,之后依次用亚硫酸钠、氢氧化钠溶液和水洗涤有机相以除去未反应的溴和副产物,经干燥、减压蒸除溶剂得到粗产品,最后用乙醇重结晶得到纯品,同时用饱和碳酸钠溶液吸收反应中逸出的  $\text{HBr}$  气体,避免污染空气。

(1) 称取  $2.3\text{ g}$  固体试剂,需要使用托盘天平;

(2) 步骤 II 中保持温度  $0\sim 5^\circ\text{C}$  的目的是防止反应放热导致温度过高,避免溴挥发和副反应发生,提高目标

产物的选择性与产率;  与  $\text{Br}_2$  发生取代反应生成 , 反应方程式为



(3) 装置 B 中盛有饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,用于吸收反应生成的  $\text{HBr}$  气体,防止其逸出污染空气,倒扣的漏斗可防止倒吸;

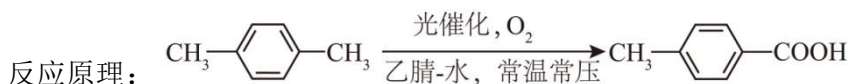
(4) 亚硫酸钠具有还原性,可将未反应的  $\text{Br}_2$  还原为  $\text{Br}^-$ ,从而除去有机相中的残留溴;四氯化碳密度大于水,有机相在下层,因此从分液漏斗的下口放出;

(5) 粗产品用乙醇溶解后,需通过蒸发浓缩 (或加热浓缩)、冷却结晶,再经过滤、洗涤、干燥得到纯品;

(6) 由题,  $n(\text{藜芦醚}) = \frac{2.3\text{ g}}{138\text{ g/mol}} = \frac{1}{60}\text{ mol}$ ,  $n(\text{Br}_2) = \frac{5.4\text{ g}}{160\text{ g/mol}} = \frac{27}{800}\text{ mol}$ , 则藜芦醚不足,按其计算

理论产量:  $m(\text{理论}) = \frac{1}{60}\text{ mol} \times 296\text{ g/mol} = \frac{296}{60}\text{ g}$ , 因此产率为  $\frac{3.7\text{ g}}{\frac{296}{60}\text{ g}} \times 100\% = \frac{3.7 \times 60}{296} \times 100\%$ 。

13. (2026·四川绵阳·二模) 光催化技术是利用太阳能驱动化学反应的前沿方向。某课题组采用以下工艺,通过光催化水产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 而启动反应,再利用  $\text{O}_2$  将对二甲苯选择性氧化为对甲基苯甲酸。



实验步骤:

I. 在  $100^\circ\text{ mL}$  的双颈圆底烧瓶中,加入少量二氧化钛纳米管粉末、 $10^\circ\text{ mmol}$  对二甲苯和  $50^\circ\text{ mL}$  乙腈-水混合溶液 (体积比 4:1)。

II. 连通氧气源,开启冷凝水和磁力搅拌,光照。每隔一定时间,用注射器抽取少量反应液,分析产物组成。一段时间后,终止反应。

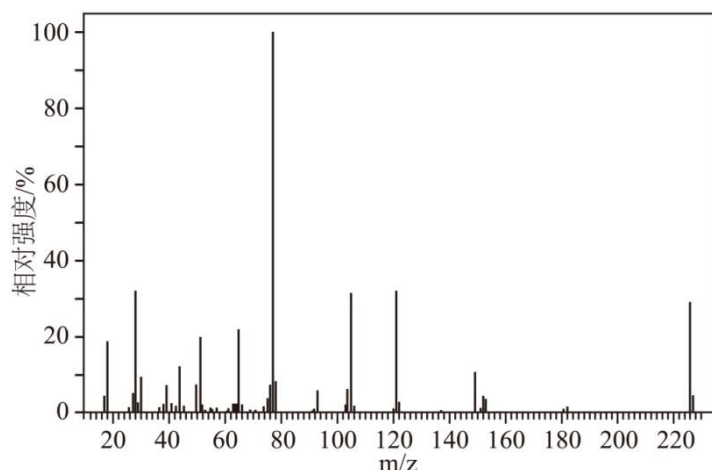
III. 将反应液离心分离出固体催化剂。将上清液转移至圆底烧瓶,蒸除乙腈溶剂。向剩余的水相中加入过量稀  $\text{NaOH}$  溶液,充分反应后,用乙酸乙酯洗涤,弃去有机层,再用稀盐酸酸化至  $\text{pH}=2$ ,析出白色固体。抽滤、洗涤、用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥得产品。

回答下列问题:

- (1) 对比  $\text{KMnO}_4$  作氧化剂,简要阐述本工艺的的优点 \_\_\_\_\_ (答出两点即可)。
- (2) 步骤 I 采用“乙腈-水混合溶液”而不只用乙腈的主要原因是 \_\_\_\_\_。
- (3) 产率随步骤 II 反应时间的变化关系如下表所示,可判断获得对甲基苯甲酸的最佳反应时间为 \_\_\_\_\_,超过反应时间,产率下降的可能原因是 \_\_\_\_\_。

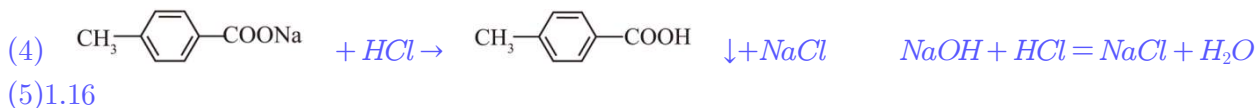
反应时间/h	1	2	3	4	6	8	10	12
对甲基苯甲酸产率/%	18	38	58	75	85	78	70	65

- (4) 步骤 III 中加入  $\text{HCl}$  后,发生反应的化学方程式是 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
- (5) 在最佳反应时间时,理论上可获得对甲基苯甲酸的最大产量为 \_\_\_\_\_ g(结果保留 3 位有效数字)。
- (6) 实验小组获得产品的质谱图,推测产物中是否混有杂质,并说明理由 \_\_\_\_\_。



### 【答案】

- (1) 利用太阳能,节能环保;氧化剂为  $\text{O}_2$ ,污染小;条件更温和,可能实现选择性氧化
- (2) 水是  $(\cdot\text{OH})$  的来源,提供足够的水以产生  $(\cdot\text{OH})$
- (3) 6h 对甲基苯甲酸进一步氧化(或副反应增加)



- (6) 产物中混有杂质。对甲基苯甲酸的相对分子质量为 136,其质荷比最大值应该为  $\frac{m}{z} = 136$ 。图中质荷比最大值为 228,说明存在分子量为 228 的杂质

【详解】本工艺通过光催化水产生羟基自由基  $(\cdot\text{OH})$  而启动反应,再利用  $\text{O}_2$  将对二甲苯选择性氧化为对甲基苯甲酸。实验步骤 I 和 II 充分发生反应,步骤 III 分离产品,上清液含对甲基苯甲酸,加入过量  $\text{NaOH}$  后,发生中和反应生成对甲基苯甲酸钠盐,充分反应后,用乙酸乙酯洗涤,弃去有机层,水层含有对甲基苯甲酸钠盐,再用稀盐酸酸化至  $\text{pH}=2$ ,发生中和反应,生成对甲基苯甲酸,并沉淀析出,再经过抽滤、洗涤、用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥得产品。

- (1)  $\text{KMnO}_4$  是强氧化剂,常需在酸性条件下使用,反应后会产生  $\text{Mn}^{2+}$  等金属废弃物,且氧化过程可能不

够温和。而本工艺利用太阳能驱动(光催化),节能环保;氧化剂为  $O_2$ , 廉价, 无污染, 且光催化条件更温和, 可能实现选择性氧化, 故对比  $KMnO_4$  作氧化剂, 本工艺的优点是利用太阳能, 节能环保; 氧化剂为  $O_2$ , 污染小; 条件更温和, 可能实现选择性氧化。

(2) 对二甲苯是有机物, 乙腈是良好的有机溶剂, 能溶解对二甲苯, 但反应需光催化产生羟基自由基 ( $\cdot OH$ ), 水是 ( $\cdot OH$ ) 的来源之一(光催化水分解产生 ( $\cdot OH$ ))。若只用乙腈, 水含量不足, ( $\cdot OH$ ) 生成量少, 反应速率慢。故混合溶液的作用是提供足够的水以产生 ( $\cdot OH$ ), 同时乙腈溶解有机物, 保证反应物充分接触。

(3) 根据表格数据, 产率在反应时间为 6h 时达到最高 (85%), 之后随时间延长产率下降。超过 6h 后, 可能是对甲基苯甲酸进一步氧化(深度氧化为其他产物, 如对苯二甲酸) 或副反应增加(生成其他杂质), 导致目标产物减少。

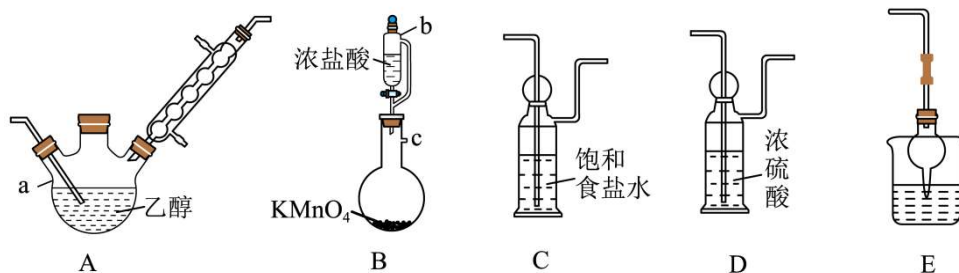
(4) 步骤 III 中, 上清液含对甲基苯甲酸, 加入过量  $NaOH$  后, 发生中和反应生成对甲基苯甲酸钠盐, 充分反应后, 用乙酸乙酯洗涤, 弃去有机层, 水层含有对甲基苯甲酸钠盐, 再用稀盐酸酸化至  $pH=2$ , 发生中

和反应:  $CH_3-C_6H_4-COONa + HCl \rightarrow CH_3-C_6H_4-COOH \downarrow + NaCl$ ; 同时, 过量的  $NaOH$  也会与  $HCl$  反应:  $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ 。

(5) 10 mmol 对二甲苯理论生成 10 mmol 对甲基苯甲酸, 对甲基苯甲酸 ( $C_8H_8O_2$ ) 的摩尔质量为 136g/mol, 则理论上, 对甲基苯甲酸质量 =  $0.01mol \times 136g/mol = 1.36g$ , 实际产量 = 理论产量  $\times$  产率 =  $1.36g \times 85\% = 1.156g \approx 1.16g$ 。

(6) 产物中混有杂质。对甲基苯甲酸的相对分子质量为 136, 其质荷比最大值应该为  $\frac{m}{z} = 136$ 。图中质荷比最大值为 228, 说明存在分子量为 228 的物质, 说明含有杂质。

14. (2026·河北沧州·一模) 三氯乙醛 ( $CCl_3CHO$ ) 在医药领域作为一种重要的药物前体, 可用于合成多种药物。某研究小组人员利用下列仪器制备三氯乙醛(加热和夹持装置已略去)。



已知:

①  $CCl_3CHO$  易溶于水和乙醇, 易被  $HClO$  氧化生成  $CCl_3COOH$ 。

②

物质	$CCl_3CHO$	$CCl_3COOH$	$CH_3CH_2Cl$
沸点/ $^{\circ}C$	97.8	198	12.3

回答下列问题:

(1) 装置 A 中仪器 a 的名称为 \_\_\_\_\_; 装置 E 中球形干燥管的作用为 \_\_\_\_\_。

(2) 实验装置从左到右的连接顺序为 \_\_\_\_\_ (填大写字母, 装置可重复使用)。

(3) 控制温度  $80\sim 90^{\circ}C$ , 装置 A 的加热方式为 \_\_\_\_\_ (填序号), 仪器 a 内生成  $CCl_3CHO$  的化学方程式为 \_\_\_\_\_。

①油浴 ②热水浴 ③沙浴

(4) 反应结束后,测得产物  $CCl_3CHO$  中混有  $CCl_3COOH$ 、 $CH_3CH_2Cl$  杂质,生成杂质  $CH_3CH_2Cl$  反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_,从产物中提纯  $CCl_3CHO$  的方法是 \_\_\_\_\_。

(5) 测定粗产品中  $CCl_3CHO$  (含有  $CCl_3COOH$ 、 $CH_3CH_2Cl$  杂质) 含量:

i. 产品预处理准确称取样品 0.40 g 于碘量瓶中,加入 20.00 mL 0.1 mol/L  $NaOH$  标准溶液,振荡 5 min;补加 10.00 mL 0.1 mol/L  $NaOH$  溶液,40°C 水浴反应 10 min。

ii. 碘氧化反应冷却至室温,加入 10 mL 10%  $H_2SO_4$  酸化;加入 30.00 mL 0.1 mol/L  $I_2$  标准溶液,避光放置 15 min。

iii. 滴定剩余碘用 0.1 mol/L  $Na_2S_2O_3$  标准溶液滴定至淡黄色;加入 2 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失 (共消耗  $Na_2S_2O_3$  标准溶液体积  $V$  mL)。

(已知:  $CCl_3CHO + OH^- \xrightarrow{40^\circ C} CHCl_3 + HCOO^-$ ;  $HCOO^- + I_2 \rightarrow H^+ + 2I^- + CO_2$ ;  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$ )。

①产品预处理中加入 20.00 mL 0.1 mol/L  $NaOH$  标准溶液,振荡 5 min 的目的是 \_\_\_\_\_;补加 10.00 mL 0.1 mol/L  $NaOH$  溶液,40°C 水浴反应 10 min 的目的是 \_\_\_\_\_。

②粗产品中  $CCl_3CHO$  的质量分数为 \_\_\_\_\_ (列出含  $V$  的代数式即可)。

**【答案】**

(1) 三颈烧瓶 防倒吸

(2)  $BCDA(D)E$

(3) ②  $CH_3CH_2OH + 4Cl_2 \xrightarrow{80\sim 90^\circ C} CCl_3CHO + 5HCl$

(4)  $CH_3CH_2OH + HCl \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2Cl + H_2O$  蒸馏

(5) 确保  $CCl_3COOH$  完全中和 保证  $CCl_3CHO$  完全转化为  $HCOO^-$

$$\frac{(3.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-5} V) \times 147.5}{0.40} \times 100\%$$

**【详解】**先利用装置  $B$  制备氯气,再连接装置  $C$  除去氯气中的  $HCl$ ,再连接装置  $D$  得到干燥的氯气,将干燥的氯气通入装置  $A$  制备三氯乙醛,最后装有碱液的装置  $E$  吸收尾气。

(1) 装置  $A$  中仪器  $a$  的名称为三颈烧瓶;装置  $E$  中球形干燥管的作用为防倒吸。

(2) 实验装置从左到右为氯气的制取装置 → 净化装置 → 制备  $CCl_3CHO$  主反应装置 → 防止水进入主反应装置 → 尾气处理装置,即连接顺序为  $BCDA(D)E$ 。

(3) 控制温度  $80\sim 90^\circ C$ ,装置  $A$  加热方式为热水浴;仪器  $a$  内发生反应的化学方程式为  $CH_3CH_2OH + 4Cl_2 \xrightarrow{80\sim 90^\circ C} CCl_3CHO + 5HCl$ 。

(4) 乙醇与氢卤酸反应生成卤代烃,得到  $CH_3CH_2Cl$  反应的化学方程式为  $CH_3CH_2OH + HCl \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2Cl + H_2O$ ;沸点不同互溶液体之间的分离方法为蒸馏。

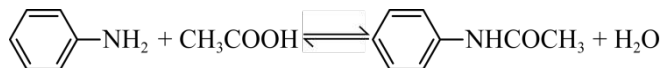
(5) ①产品预处理加入  $NaOH$  溶液的目地为确保具有较强酸性的  $CCl_3COOH$  完全中和;补加  $NaOH$  溶液,再  $40^\circ C$  下反应的目地为保证三氯乙醛完全转化为甲酸根;

②碘单质分为两部分反应:一部分与三氯乙醛转化后的甲酸根反应,另一部分与  $Na_2S_2O_3$  反应,根据  $CCl_3CHO \sim HCOO^- \sim I_2$ 、 $I_2 \sim 2S_2O_3^{2-}$ ,则粗产品中三氯乙醛的质量分数为

$$\frac{(0.1\text{mol/L} \times 30.00 \times 10^{-3}\text{L} - \frac{1}{2} \times 0.1\text{mol/L} \times V \times 10^{-3}\text{L}) \times 147.5\text{g/mol}}{0.40\text{g}} \times 100\% =$$

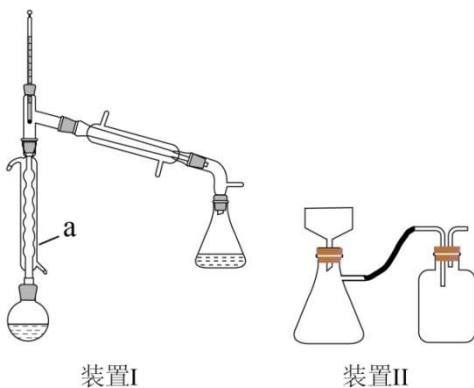
$$\frac{(3.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-5}V) \times 147.5}{0.40} \times 100\%。$$

15. (2026·湖南株洲·一模) 冰醋酸法是实验室制备乙酰苯胺的经典方案, 核心原理为加热时苯胺与冰醋酸发生酰化反应, 反应可逆, 需通过回流促进反应发生。其实验室制备原理如下:



相关信息如下:

物质	相对分子质量	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	密度 /( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	溶解性
苯胺	93	-6.3	184.0	1.02	微溶于水, 易溶于乙醇
乙酸	60	16.6	117.9	1.05	与水或乙醇互溶
乙酰苯胺	135	114.3	304	1.21	微溶于冷水, 易溶于热水、乙醇



主要实验步骤:

- ①在圆底烧瓶中加入: 9.3 g 苯胺 (苯胺易被氧化, 实验前最好使用新蒸馏的苯胺)、15.0 mL 冰醋酸、0.2 g 锌粉。使反应液微沸回流, 持续回流 40~60 分钟。
- ②停止加热, 趁热将反应物以细流慢慢倒入盛有 200 mL X 的烧杯中, 边倒边搅拌, 防止局部过热导致产物结块。静置冷却至室温, 析出晶体。
- ③将冷却后的混合物倒入布氏漏斗, 进行抽滤, 洗涤晶体 2~3 次, 抽干后得到粗产物。
- ④进一步提纯乙酰苯胺粗品, 得到 8.84 g 产品。

回答下列问题:

- (1) 装置 I 中 a 的名称 \_\_\_\_\_。
- (2) 反应开始前, 原料混合物中的氢键有  $N-H \cdots N$ 、 $O-H \cdots O$ 、\_\_\_\_\_。
- (3) 锌粉的作用是: ①代替沸石, 防止暴沸; ②\_\_\_\_\_。
- (4) 步骤①中, 温度计保持的最佳温度为 \_\_\_\_\_ $^{\circ}\text{C}$ 。(填标号)

A. 85

B. 95

C. 105

D. 115

判断反应终点的依据是：当温度计示数开始明显大幅下降，未再次升高前，立即停止加热。这样判断的原因是\_\_\_\_\_。

(5) 步骤②中盛有的 200 mL X, X 是\_\_\_\_\_ (填“冷水”、“热水”或“乙醇”)。

(6) 步骤④中进一步提纯乙酰苯胺粗品的方法是\_\_\_\_\_。

(7) 乙酰苯胺的产率为\_\_\_\_\_ (保留一位小数)。

【答案】

(1) 球形冷凝管

(2)  $N-H\cdots O$ 、 $O-H\cdots N$

(3) 锌粉的作用是防止苯胺在反应过程中被氧化。

(4) C 当温度计示数开始下降，说明水已基本蒸完，且乙酸还未大量蒸出。

(5) 冷水

(6) 重结晶

(7) 65.5%

【详解】根据实验原理，圆底烧瓶中，加入 9.3 g 苯胺 (苯胺易被氧化，实验前最好使用新蒸馏的苯胺)、15.0 mL 冰醋酸、0.2 g 锌粉制备乙酰苯胺，使反应液微沸回流，持续回流 40~60 分钟，停止加热，趁热将反应物以细流慢慢倒入盛有 200 mL 冷水的烧杯中，边倒边搅拌，防止局部过热导致产物结块，静置冷却至室温，析出乙酰苯胺晶体，将冷却后的混合物倒入布氏漏斗，进行抽滤，洗涤晶体 2~3 次，抽干后得到粗产物，将冷却后的混合物倒入布氏漏斗，进行抽滤，洗涤晶体 2~3 次，抽干后得到粗产物，经过重结晶进一步提纯乙酰苯胺粗品，得到 8.84 g 产品。

(1) 装置 I 中 a 为球形冷凝管；

(2) 反应开始前，苯胺、冰醋酸中的氢键有  $N-H\cdots N$ 、 $O-H\cdots O$ 、 $N-H\cdots O$ 、 $O-H\cdots N$ ；

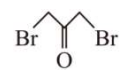
(3) 苯胺易被氧化，锌粉的作用除了代替沸石，防止暴沸，还可以防止苯胺在反应过程中被氧化；

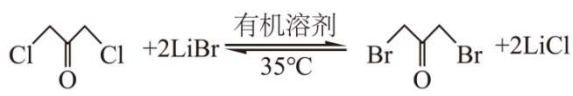
(4) 回流需控制好温度，105°C 比较适宜，不宜过高，超过 110°C 易导致冰醋酸大量挥发，降低产率，故选 C；当温度计示数开始下降，说明水已基本蒸完，且乙酸还未大量蒸出；

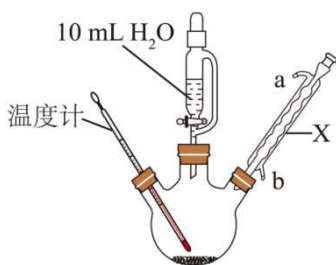
(5) 由于乙酰苯胺微溶于冷水，溶于热水，易溶于乙醇、乙醚，所以洗涤粗品最合适的试剂是用冷水洗，以减少因洗涤造成的损耗，则 X 为冷水；

(6) 进一步提纯乙酰苯胺可采用重结晶的方法；

(7) 9.3 g 苯胺的物质的量为： $\frac{9.3g}{93g/mol} = 0.1mol$ ，15.0 mL 冰醋酸，其密度为  $1.05g \cdot cm^{-3}$ ，其物质的量为： $\frac{15 \times 1.05g}{60g/mol} \approx 0.26mol$ ，二者按 1:1 反应，冰醋酸过量，则理论上生成乙酰苯胺的物质的量 0.1 mol，其质量为： $0.1 mol \times 135 g/mol = 13.5 g$ ，故乙酰苯胺的产率为： $\frac{8.84g}{13.5g} \times 100\% \approx 65.5\%$ 。

16. (2026·四川巴中·一模) 1,3-二溴丙酮 () 是一种淡黄色固体，是重要的医药和有机合成中间

体，其制备原理为：。可利用下图装置制备 1,3-二溴丙酮 (加热装置、夹持装置略去)。



已知： $LiCl$  在不同溶剂中的溶解度如下表。

溶剂	丙酮	一定比例的二氯甲烷、丙酮混合溶剂
溶解度 ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	0.108	0.007

实验步骤如下：

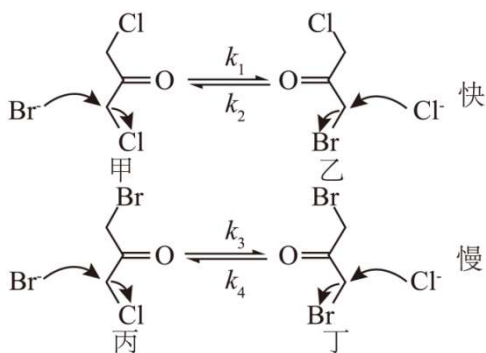
I. 制备。向 100 mL 干燥的三颈烧瓶中依次加入磁搅拌子、 $2.0 \text{ g}$  1,3-二氯丙酮、 $4.8 \text{ g}$   $LiBr$  及 16.0 mL 某有机溶剂，按图安装装置并加热至  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ，打开磁力搅拌器，持续搅拌一段时间后，冷却至室温。

II. 分离。冷却后，继续向三颈烧瓶中缓慢加入 10.0 mL 蒸馏水，再搅拌 1 min。将所得混合物转入分液漏斗，分离出有机层后，再次加入 10.0 mL 二氯甲烷萃取，合并两次有机层液体。经无水硫酸钠干燥，过滤，将滤液浓缩得淡黄色液体粗品，得粗产物  $3.32 \text{ g}$ 。

III. 精制。向所得粗产物中加入 10.0 mL 石油醚，随后置于  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  冰水浴中搅拌 5 min，观察到有大量固体出现。减压抽滤，晾干后得到淡黄色固体  $2.71 \text{ g}$ 。

回答下列问题：

- 仪器 X 的名称为\_\_\_\_\_。
- 步骤 I 中，加入的有机溶剂是\_\_\_\_\_（填“丙酮”或“一定比例的二氯甲烷、丙酮混合溶剂”），理由是\_\_\_\_\_（用平衡移动原理解释）。控制反应温度在  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  的加热方式是\_\_\_\_\_。
- 步骤 II 中，向烧瓶中缓慢加入 10.0 mL 蒸馏水的目的是\_\_\_\_\_。若未将经二氯甲烷萃取后的有机层液体合并到原有机层，会造成 1,3-二溴丙酮的产率\_\_\_\_\_（填“偏大”或“偏小”或“不变”）。
- 1,3-二氯丙酮生成 1,3-二溴丙酮，遵循双分子亲核取代反应机理，反应过程如下（ $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$  表示速率常数）：



由图可知： $k_1$  \_\_\_\_\_（填“>”或“<”或“=”） $k_3$ ，从结构的角度分析原因是\_\_\_\_\_。

- 1,3-二溴丙酮的产率为\_\_\_\_\_%。（保留三位有效数字）

**【答案】**

(1) 球形冷凝管

(2) 一定比例的二氯甲烷、丙酮混合溶剂 在该溶剂中氯化锂的溶解度小,使之析出,从而促进反应朝着正反应方向移动,提高1,3-二溴丙酮的产率 水浴加热

(3) 除去LiBr、LiCl等可溶于水的杂质 偏小

(4) > 第一步反应物分子对称,两个C-Cl键化学环境相同;第二步时中间体中一个Cl已被Br取代,Br原子半径大、空间位阻增大,且给电子效应稍强,使另一个C-Cl键上的碳电子云密度相对较高,不利于亲核取代反应的进行,因此反应速率常数 $k_3$ 降低

(5) 79.7

【详解】1,3-二氯丙酮和溴化锂在二氯甲烷和丙酮的混合溶剂中水浴35℃反应生成1,3-二溴丙酮和氯化锂;然后分离提纯1,3-二溴丙酮。

(1) 仪器X的名称为球形冷凝管;

(2) 步骤1中,加入的有机溶剂是一定比例的二氯甲烷、丙酮混合溶剂,在该溶剂中氯化锂的溶解度小,使之析出,从而促进反应朝着正反应方向移动,提高1,3-二溴丙酮的产率;控制反应温度在35℃的加热方式是水浴加热;

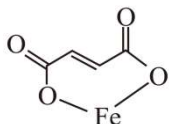
(3) 产物中混有溴化锂等可溶于水的杂质,可通过水洗除去,故加入蒸馏水的目的是除去LiBr、LiCl等可溶于水的杂质;若未将经二氯甲烷萃取后的有机层液体合并到原有机层,会有一部分产物1,3-二溴丙酮损失,造成1,3-二溴丙酮的产率偏小;

(4) 第一步反应物分子对称,两个C-Cl键化学环境相同;第二步时中间体中一个Cl已被Br取代,Br原子半径大、空间位阻增大,且给电子效应稍强,使另一个C-Cl键上的碳电子云密度相对较高,不利于亲核取代反应的进行,因此反应速率常数 $k_3$ 降低,即 $k_1 > k_3$ ;

(5) 1,3-二氯丙酮物质的量为 $n(1,3\text{-二氯丙酮}) = \frac{2.0\text{g}}{127\text{g/mol}} \approx 0.016\text{mol}$ ,  $n(\text{LiBr}) = \frac{4.8\text{g}}{87\text{g/mol}} \approx$

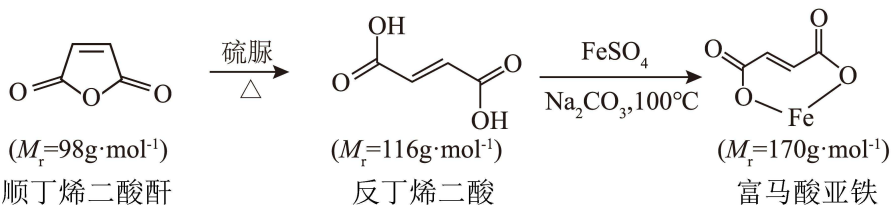
0.055mol,根据方程式可知, $n(1,3\text{-二氯丙酮}):n(\text{LiBr}) = 1:2$ ,则溴化锂过量,所以 $n(1,3\text{-二氯丙酮})$

$= n(1,3\text{-二溴丙酮})$ ,则1,3-二溴丙酮的产率为 $\frac{2.71\text{g}}{\frac{2.0\text{g}}{127\text{g/mol}} \times 216\text{g/mol}} \times 100\% \approx 79.7\%$ 。



17. (2026·陕西渭南·一模) 富马酸亚铁( )是一种治疗缺铁性贫血的药品,可溶于酸性较强的溶液,酸性过低时,容易被氧化。某实验小组制备富马酸亚铁,并对其纯度进行测定。

I. 富马酸亚铁制备



原理: 顺丁烯二酸酐

反丁烯二酸

富马酸亚铁

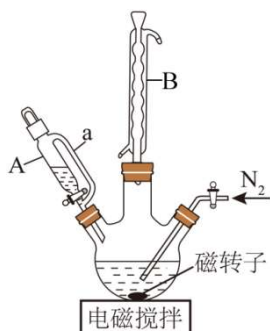
步骤1: 反丁烯二酸的制备

取2.50 g 顺丁烯二酸酐,加水溶解。加入0.1 g 硫脲催化剂,溶液在搅拌下加热煮沸约4 min。经结晶、抽滤、洗涤、沸水浴烘干,得反丁烯二酸2.90 g。

步骤2: 富马酸亚铁的合成

将2.0 g 反丁烯二酸置于三口烧瓶中,加水溶解,从仪器A中加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液调节溶液pH为6.5~6.7。

安装好回流装置(加热装置省略),通入  $N_2$ ,一段时间后从仪器  $B$  上口缓慢加入含  $5.2\text{ g FeSO}_4 \cdot 7H_2O$  的水溶液 (20~30 mL),维持反应温度  $100^\circ\text{C}$ 。最后冷却、抽滤、洗涤、沸水浴烘干,得到富马酸亚铁样品  $2.8\text{ g}$ 。



## II. 产品纯度的测定

准确称取  $0.300\text{ g}$  产品,加入稀  $H_2SO_4$  溶液、加水、3 滴邻二氮菲指示剂(邻二氮菲遇  $Fe^{2+}$  呈红色,遇  $Fe^{3+}$  呈无色),用  $0.100\text{ mol} \cdot L^{-1} Ce(SO_4)_2$  标准溶液滴定至终点 ( $Ce^{4+}$  为黄色,  $Ce^{3+}$  为无色)。多次实验,平均消耗  $Ce(SO_4)_2$  溶液  $15.00\text{ mL}$ 。

回答下列问题:

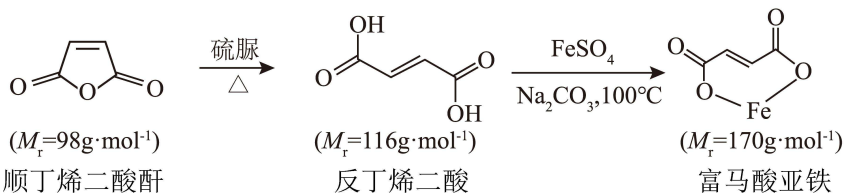
- (1) 制备反丁烯二酸的产率为 \_\_\_\_\_ % (保留三位有效数字)。
- (2) 仪器  $B$  的名称是 \_\_\_\_\_; 仪器  $A$  中连通管  $a$  的作用是 \_\_\_\_\_。
- (3) 加入  $Na_2CO_3$  调节溶液  $pH$  为  $6.5\sim 6.7$  的原因是 \_\_\_\_\_。
- (4) 写出产品中铁元素价态检验的实验方法 \_\_\_\_\_。
- (5) ① 测定产品的纯度时,滴定终点的现象为 \_\_\_\_\_。  
② 中国药典 2020 版规定:产品中富马酸亚铁的含量不得小于  $90.0\%$ ,本实验中制备的富马酸亚铁 \_\_\_\_\_ (填“合格”或“不合格”)。
- (6) 还可用测定吸光度的方法测定产品纯度。即取一定量样品溶解后,加入邻二氮菲显色剂,生成红色配合物,在  $510\text{ nm}$  处测其吸光度,则通过公式  $A = \epsilon \times b \times c$  【 $A$  为溶液的吸光度,  $\epsilon$  为摩尔吸光系数,  $b$  为光通过待测溶液的路径长度(固定值),  $c$  为溶液的浓度】可得  $Fe^{2+}$  浓度,进而计算产品纯度。该方法的原理是 \_\_\_\_\_。

【答案】

- (1)  $98.0\%$
- (2) 球形冷凝管      平衡气压,有利于  $Na_2CO_3$  溶液顺利滴下
- (3) 酸性较强时,富马酸亚铁会溶解,导致产率降低,酸性太弱时,富马酸亚铁会被氧化,导致产品纯度降低
- (4) 取少量产品于试管中,加适量稀硫酸溶解,先滴加几滴  $KSCN$  溶液,溶液无明显现象,再滴加少量新制氯水,溶液变为血红色,证明产品中含有  $Fe^{2+}$
- (5) 当滴入最后半滴  $Ce(SO_4)_2$  标准溶液时,溶液由红色变为无色,且半分钟内不变色      不合格
- (6) 在一定浓度范围内,红色配合物的吸光度  $A$  与  $Fe^{2+}$  的浓度成正比,通过测定吸光度可以计算出  $Fe^{2+}$  的浓度,进而换算成富马酸亚铁的纯度

【详解】首先取  $2.5\text{ g}$  顺丁烯二酸酐,溶解,加入  $0.1\text{ g}$  硫脲催化剂,溶液在搅拌下加热煮沸约  $4\text{ min}$  制得反

丁烯二酸 2.90g, 将 2.0g 反丁烯二酸置于三口烧瓶中, 加水溶解, 从仪器 A (仪器 A 是恒压滴液漏斗, 其中连通管 a 的作用是平衡气压, 有利于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液顺利滴下) 中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调节溶液 pH 为 6.5~6.7, 防止富马酸亚铁溶解, 通入  $\text{N}_2$  一段时间后从 B (球形冷凝管) 上口缓慢加入含  $5.2\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的水溶液 (20~30mL), 维持反应温度  $100^\circ\text{C}$ , 得富马酸亚铁样品 2.8g, 准确称取 0.300g 产品, 加入稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液、加水、3 滴邻二氮菲指示剂 (邻二氮菲遇  $\text{Fe}^{2+}$  呈红色, 遇  $\text{Fe}^{3+}$  呈无色), 用  $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  标准溶液滴定至终点 ( $\text{Ce}^{4+}$  为黄色,  $\text{Ce}^{3+}$  为无色), 结合关系式计算产率, 据此分析解答;



(1) 根据 顺丁烯二酸酐 反丁烯二酸 富马酸亚铁 转化过程, 制备反丁烯二

$$\text{酸的产率} = \frac{\frac{2.9\text{g}}{116\text{g/mol}}}{\frac{2.5\text{g}}{98\text{g/mol}}} \times 100\% = 98.0\%;$$

(2) 由分析可知, 仪器 B 的名称是球形冷凝管, 仪器 A 中连通管 a 的作用是平衡气压, 有利于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液顺利滴下;

(3) 根据题目信息可知, 富马酸亚铁可溶于酸性较强的溶液, 酸性过低时, 容易被氧化, 所以加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调节溶液 pH 为 6.5~6.7, 原因是酸性较强时, 富马酸亚铁会溶解, 导致产率降低, 酸性太弱时, 富马酸亚铁会被氧化, 导致产品纯度降低;

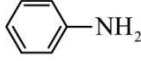
(4) 采用的方法是取少量产品于试管中, 加适量稀硫酸溶解, 先滴加几滴  $\text{KSCN}$  溶液, 溶液无明显现象, 再滴加少量新制氯水, 溶液变为血红色, 证明产品中含有  $\text{Fe}^{2+}$ ;

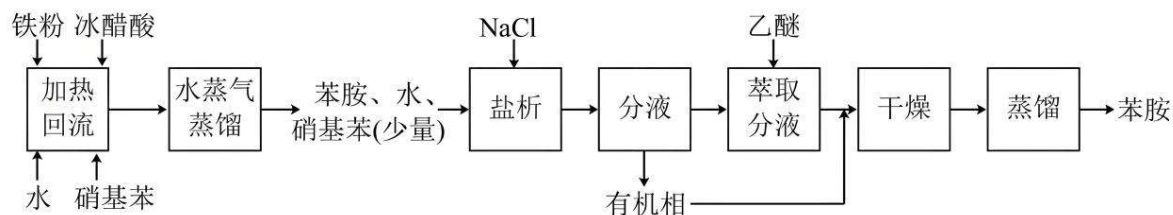
(5) 根据邻二氮菲遇  $\text{Fe}^{2+}$  呈红色, 遇  $\text{Fe}^{3+}$  呈无色, 在测定产品纯度时, 判断滴定终点的现象是当滴入最后半滴  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  标准溶液时, 溶液由红色变为淡黄色, 且半分钟内不变色, 测产品纯度过程中发生的反应是  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ , 达到滴定终点时, 平均消耗  $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  溶液 15.00 mL, 则参加反应的  $n(\text{Ce}^{4+}) = 0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 15 \times 10^{-3}\text{L} = 0.0015\text{mol}$ , 根据方程式进行计算



酸亚铁的物质的量为 0.0015mol, 所以产品的纯度 =  $\frac{0.0015\text{mol} \times 170\text{g/mol}}{0.300\text{g}} \times 100\% = 85\% < 90\%$ , 不合格;

(6) 根据朗伯-比尔定律 ( $A = \epsilon \times b \times c$ ), 在一定浓度范围内, 红色配合物的吸光度 A 与  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度成正比, 通过测定吸光度可以计算出  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度, 进而换算成富马酸亚铁的纯度。

18. (2025·河北·一模) 苯胺 (,  $M = 93\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 是重要的胺类物质之一, 主要用于制造染料、药物、树脂等。实验室常以硝基苯 ( $M = 123\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 为原料合成苯胺, 制备苯胺和提纯苯胺的实验流程如下:



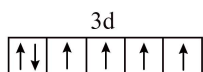


(6)77.4%

【详解】本题围绕以硝基苯为原料合成苯胺的实验展开,包含制备苯胺和提纯苯胺两个主要过程。在制备苯胺过程中,铁粉作为还原剂,将硝基苯还原为苯胺,冰醋酸提供酸性环境,热水浴提供适宜的反应温度,加入氢氧化钠固体用于中和反应生成的酸;在提纯苯胺过程中,用水蒸气蒸馏,利用苯胺与水形成共沸物的性质,将苯胺分离出来;盐析步骤中,加入氯化钠降低苯胺在水中的溶解度,使其从水溶液中析出,同时增大水溶液密度,利于分层;然后分液,用碱石灰干燥,蒸馏得到纯净的苯胺产品。

(1)仪器  $m$  是球形冷凝管;为使冷凝水充满冷凝管,应该下进上出,所以出水口为  $b$ ;

(2) $Fe$  的原子序数为 26,  $Fe^{2+}$  是  $Fe$  失去 2 个电子形成,价层电子排布式为  $3d^6$ ,轨道表示式为



;苯胺由分子构成,属于分子晶体;苯胺和甲苯均为分子晶体且相对分子质量接近,但苯胺分子间可形成氢键,所以苯胺沸点比甲苯高;

(3)当接收器内无油状液体滴下时,说明蒸馏结束;苯胺易和水通过氢键结合形成共沸物,所以水蒸气易带出苯胺;

(4)盐析可使苯胺从水溶液中析出,增大苯胺的产率,  $A$  正确;盐析主要是降低苯胺的溶解度,而不是降低水的极性,  $B$  错误;增大水溶液的密度,有利于分层,便于分离,  $C$  正确;

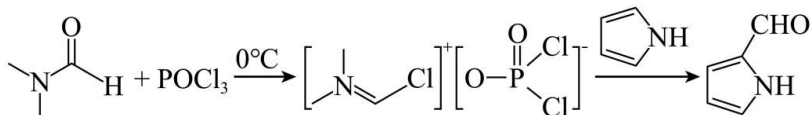
(5)苯胺呈碱性,可选用碱石灰作为干燥剂,碱石灰不与苯胺反应且能吸收水分;

(6) $n(\text{硝基苯}) = \frac{m}{M} = \frac{14g}{123g/mol} \approx 0.114mol$ ,  $n(Fe) = \frac{m}{M} = \frac{16.8g}{56g/mol} = 0.3mol$ ,根据反应物化学计量

数之比可知,  $Fe$  为限量反应物。应根据  $Fe$  的量计算理论产量,理论上  $n(\text{苯胺}) = \frac{0.3mol}{3} = 0.1mol$ ,则

理论上  $m(\text{苯胺}) = 0.1mol \times 93g/mol = 9.3g$ ,则产率 =  $\frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\% = \frac{7.2g}{9.3g} \times 100\% \approx 77.4\%$ 。

19. (2025·云南·模拟预测)2-吡咯甲醛是一种重要的有机合成中间体,其制备原理及实验操作如下(部分装置、条件已省略),请回答相关问题:



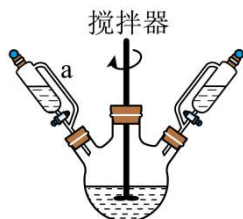
已知:

①  $\text{POCl}_3$  是一种无色、发烟的液体,遇水水解生成酸。

② 二氯甲烷的密度为  $1.325g \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

实验步骤如下:

I. 向 50 mL 配有搅拌磁子的圆底烧瓶中加入 10.0 mL 干燥的  $N,N$ -二甲基甲酰胺(简称  $DMF$ )。将圆底烧瓶用冰水浴冷却至  $0\sim 5^\circ\text{C}$ ,加入三氯氧磷 0.4 mL ( $7.9 \text{ mmol}$ ),撤去冰水浴。



II. 室温搅拌 30 min。将圆底烧瓶再次用冰水浴冷却至  $0\sim 5^\circ\text{C}$ ,缓慢加入吡咯 0.5 mL ( $7.2 \text{ mmol}$ ),撤去冰水浴。

III. 室温搅拌,每隔 10 min 用薄层色谱分析 (TLC) 监测反应进程,反应结束后,将反应液倒入饱和碳酸氢钠溶液中。

IV. 经萃取、洗涤、干燥、蒸馏等操作得到 2-吡咯甲醛 (5.69 mmol)。

回答下列问题:

- (1) 仪器 a 的名称为 \_\_\_\_\_; 冰水浴冷却的作用可能有 \_\_\_\_\_ (答 1 点即可)。
- (2) 加入三氯氧磷后室温搅拌 30 min 的目的是 \_\_\_\_\_; TLC 监测反应进程的原理与 \_\_\_\_\_ (填“蒸馏”“重结晶”或“纸层析”) 类似。
- (3) 反应结束后,将反应液倒入饱和碳酸氢钠溶液的目的在于 \_\_\_\_\_; 用二氯甲烷萃取时,有机相处于 \_\_\_\_\_ (填“上层”或“下层”)。
- (4) 下列有关 2-吡咯甲醛的合成反应说法正确的是 \_\_\_\_\_ (填字母)。  
A. DMF 能与水形成分子间氢键  
B. 第一步反应中  $POCl_3$  作还原剂  
C. 中间体中含有离子键和共价键
- (5) 计算本实验中 2-吡咯甲醛的产率 \_\_\_\_\_ (结果保留两位小数)。

【答案】

- (1) 恒压滴液漏斗 防止反应剧烈放热,升温发生副反应(或减少三氯氧磷的挥发)
- (2) 使三氯氧磷与  $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF) 充分反应 纸层析
- (3) 将三氯氧磷转化为水溶性盐,与产物分离 下层
- (4) AC
- (5) 79.03%

【详解】该实验利用  $N,N$ -二甲基甲酰胺、吡咯与三氯氧磷在三颈烧瓶中反应制备 2-吡咯甲醛。

(1) 仪器 a 的名称为恒压滴液漏斗。冰水浴冷却的作用:反应放热,冰水浴可以控制反应温度,防止反应过于剧烈,或减少三氯氧磷的挥发。

(2) 加入三氯氧磷后室温搅拌 30 min 的目的是使三氯氧磷与 DMF 充分反应,保证反应进行完全。

TLC(薄层色谱)监测反应进程的原理是利用不同物质在固定相和流动相中的分配系数不同而分离,与纸层析类似;蒸馏是利用沸点不同分离,而重结晶是利用溶解度随温度变化不同分离。

(3) 该制备总反应是 DMF 和吡咯在三氯氧磷催化下生成 2-吡咯甲醛和二甲胺,反应结束后,将反应液倒入饱和碳酸氢钠溶液,目的是水解中间体得到产物,并将三氯氧磷及碱性的二甲胺转化为水溶性盐,与目标产物分离。二氯甲烷的密度比水大,下层为有机相。

(4) A. DMF 分子中有醛基,其能与水形成氢键, A 正确;

B. 第一步反应中,分析反应前后元素化合价,没有元素化合价的升降,不是氧化还原反应,  $POCl_3$  不作还原剂, B 错误;

C. 中间体的阴、阳离子间存在离子键,离子内部存在共价键, C 正确;

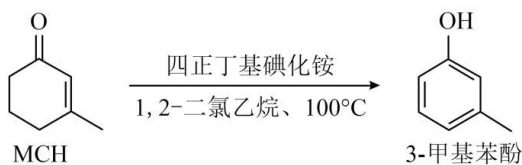
故答案选 AC。

(5) 产率的计算公式为:产率 =  $\frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$ 。由反应可知,吡咯的物质的量为 7.2 mmol,理论上

生成 2-吡咯甲醛的物质的量也为 7.2 mmol,而实际得到 2-吡咯甲醛 5.69 mmol,则产率 =

$$\frac{5.69\text{mmol}}{7.2\text{mmol}} \times 100\% \approx 79.03\%$$

20. (2026·吉林长春·一模) 某实验小组采用如下方案实现了 3-甲基苯酚的绿色制备。



步骤：

I. 向 100 mL 反应瓶中加入 0.9 g 四正丁基碘化铵 (催化剂) 和 1.1 g *MCH*, 装上冷凝管, 抽除装置内的空气并充入氮气, 最后用注射器加入 25.0 mL 1, 2-二氯乙烷。一系列操作后, 连续监测反应进程, 过程中有 *ICl* (有氧化性, 易溶于有机物) 生成。

II. 4 h 时, 监测结果显示反应基本结束, 冷却后加入饱和 *NaHSO<sub>3</sub>* 溶液洗涤, 弃去水层。向剩余有机层加入 10% *NaOH* 溶液萃取, 分液除去有机层。

III. 用 10% *HCl* 溶液酸化所得水层至 *pH* 值约为 4-5, 再用二氯甲烷萃取。

IV. 向所得有机层加入干燥剂干燥, 过滤, 蒸馏除去二氯甲烷, 得到产品。

回答下列问题：

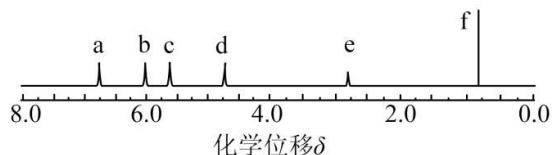
- 步骤 I 中所用冷凝管的作用为 \_\_\_\_\_。
- 步骤 I 中 1, 2-二氯乙烷的作用是溶剂和 \_\_\_\_\_。
- 步骤 I 中一系列操作的顺序为 \_\_\_\_\_ → ③ → \_\_\_\_\_ (填标号)。  
①打开冷却循环水      ②加热至 100°C      ③开启磁力搅拌器
- 步骤 II 中加入饱和 *NaHSO<sub>3</sub>* 溶液的作用是 \_\_\_\_\_。
- 步骤 III 加入 10% *HCl* 溶液发生反应的离子方程式为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
- 步骤 IV 中所用的干燥剂是 \_\_\_\_\_ (填字母)。

A. 胆矾                      B. 碱石灰                      C. 无水硫酸钠

(7) 产品中杂质只有二氯甲烷, 根据产品的核磁共振氢谱 (谱图中无酚羟基 *H* 的吸收峰) 测定其纯度 (纯

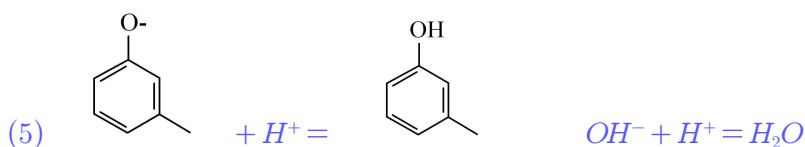
度 =  $\frac{n(\text{目标产物})}{n(\text{杂质}) + n(\text{目标产物})} \times 100\%$ , 其中 *n* 表示物质的量)。已知图中 e 为二氯甲烷的 *H* 吸收峰, 峰面

积比 e:f = 1:6, 据此计算产品的纯度 = \_\_\_\_\_ %。



【答案】

- 冷凝回流
- 作反应物, 在反应中提供氯原子
- ①      ②
- 还原氧化性物质 *ICl*, 防止其氧化目标产物



(6)C

(7)80

【详解】该实验以MCH(3-甲基环己烯酮)为原料,在四正丁基碘化铵催化、1,2-二氯乙烷作溶剂和反应物、100°C条件下反应生成3-甲基苯酚;反应结束后,先用饱和NaHSO<sub>3</sub>溶液除去体系中的氧化性物质ICl,再用NaOH溶液萃取产物使其进入水层;水层经盐酸酸化后,用二氯甲烷萃取得到含产物的有机层;最后经干燥、蒸馏除去溶剂,得到纯品3-甲基苯酚。

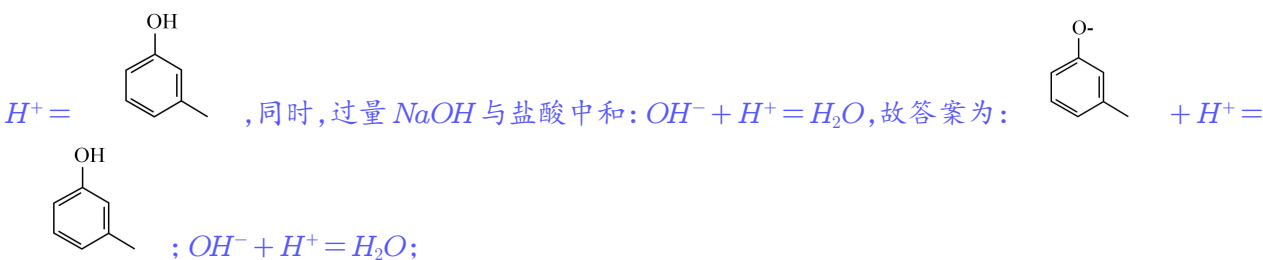
(1)冷凝管的作用是冷凝回流,使1,2-二氯乙烷等易挥发的溶剂和反应物回到反应瓶,提高原料利用率,故答案为:冷凝回流;

(2)除作溶剂外,1,2-二氯乙烷还是反应物,在反应中提供氯原子,参与生成副产物二氯甲烷和ICl等,故答案为:作反应物,在反应中提供氯原子;

(3)实验操作应先打开冷却循环水(①),再开启磁力搅拌器(③),最后加热至100°C(②),顺序为:①→③→②,故答案为:①;②;

(4)NaHSO<sub>3</sub>具有还原性,可将反应中生成的氧化性物质ICl还原为I<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>,防止其氧化目标产物3-甲基苯酚,故答案为:还原氧化性物质ICl,防止其氧化目标产物;

(5)步骤III加入10% HCl溶液,水层中含3-甲基苯酚钠,酸化时发生反应生成苯酚:



(6)产物为酚类,呈弱酸性,不能用碱性干燥剂(如碱石灰);胆矾( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )无干燥能力,因此应选择无水硫酸钠,故答案选C;

(7)由题,e峰对应杂质二氯甲烷( $CH_2Cl_2$ ),每个二氯甲烷分子含有2个氢原子,其峰面积为1,因此可以算出二氯甲烷的物质的量为  $n_{\text{杂质}} = \frac{1}{2} = 0.5$ ;f峰对应目标产物3-甲基苯酚( $C_7H_8O$ )的甲基( $-CH_3$ ),每个3-甲基苯酚分子的甲基上含有3个氢原子,其峰面积为6,因此3-甲基苯酚的物质的量为  $n_{\text{产物}} = \frac{6}{3} = 2$ ,因此纯度为  $\frac{2}{0.5+2} \times 100\% = \frac{2}{2.5} \times 100\% = 80\%$ ,故答案为80。