

有机计算解题技巧

山东省博兴县第一中学

(256500)

穆玉鹏

在高考中,有机化学计算是考查的重点,是教学大纲和高考考试说明的基本要求,是高中学生必须具备的能力之一.现将有机计算题的解法技巧归结如下,供大家参考.

一、确定有机物分子式

1. 守恒法

例1 0.1 mol 某烃与 1 mol 过量氧气混合,充分燃烧后,通过足量的过氧化钠固体,固体增重 15 g,从过氧化钠中逸出的全部气体在标准状况下为 16.8 L.求该烃的分子式.

解析 此题若用化学方程式一步一步进行解答很麻烦,因最后逸出气体不仅包括烃燃烧后剩余的 O_2 ,也包括烃燃烧产物 CO_2 、 H_2O 与 Na_2O_2 反应放出的 O_2 .若利用质量守恒,则能迅速求解.

本题中,烃的质量 + 1 mol O_2 质量 + 反应前 Na_2O_2 质量 = 反应后固体混合物质量 + 逸出气体质量.

设 0.1 mol 某烃质量为 x ,据质量守恒有:

$$x + 32 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol} = 15 \text{ g} + 16.8 \text{ L} \div 22.4 \text{ L/mol} \times 32 \text{ g/mol}$$

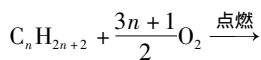
解得: $x = 7 \text{ g}$

因此该烃的相对分子质量为 70,于是很容易求得烃的分子式为 C_5H_{10} .

2. 差量法

例2 标准状况下 10 毫升某气态烷烃跟 80 毫升过量的氧气混合,通入一个容积为 90 毫升的密闭容器中点火爆炸后,恢复到原状态,测得的压强为原来的 55.56%.求烷烃的分子式?

解析 根据反应前后压强变化,通过差量法解题求有机物分子式



1 mol

10 mL

$nCO_2 + (n+1)H_2O(\text{液态}) \quad \Delta n \text{ 减少}$

$$1 + \frac{3n+1}{2} - n(\text{mol})$$

$$(10 + 80) \cdot (1 - 55.56\%) \text{ mL}$$

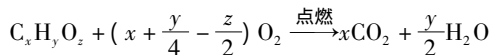
$$\frac{1}{10} = \frac{\frac{n+3}{2}}{40} \quad n=5 \text{ 所以 烷烃分子式为 } C_5H_{12}$$

3. 燃烧通式法

例3 某气态烃有机物标准状况下密度为 1.34 克/升,取 1.50 克该有机物在足量的氧气中燃烧.将所得气体通过装有浓 H_2SO_4 的洗气瓶后再通过碱石灰干燥管,结果洗气瓶和干燥管分别增重 0.9 克和 2.2 克,测得尾气中除氧气外无其它物质,求该有机物的分子式?

解析 根据有机物燃烧化学方程式(通式)的有关计算求分子式

摩尔质量 $M = 1.34 \text{ g/L} \times 22.4 \text{ L/mol} = 30 \text{ g/mol}$



$$30 \text{ g} \quad \quad \quad x \text{ mol} \quad \frac{y}{2} \text{ mol}$$

$$1.50 \text{ g} \quad \quad \quad \frac{2.2}{44} \text{ mol} \quad \frac{0.9}{18} \text{ mol}$$

$$\frac{30}{1.5} = \frac{x}{0.05} \quad x=1$$

$$\frac{3.0}{1.5} = \frac{\frac{y}{2}}{0.05} \quad y=2$$

►混合物中氧的质量分数为 8%,则此混合物中氢的质量分数是().

A. 78% B. 22% C. 14% D. 13%

巩固练习2 取 V L 乙醛蒸汽和乙炔混合气,使其完全燃烧,则最少需要同温同压下 O_2 体积(L)为().

A. 2V B. 2.5V C. 3V D. 无法计算

巩固练习3 等质量的甲醇、乙醇、乙二醇和丙

三醇完全燃烧后,求生成 H_2O 的量由多到少的顺序是().

巩固练习4 乙醛和乙炔组成的混合物中,碳的质量分数为 72%,求氧元素的质量分数.

参考答案: 1. C 2. B

3. 乙醇 甲醇 乙二醇 丙三醇

4. 19.56%.

(收稿日期: 2013-09-12)

$$\text{分子量} = 30 \quad 1 \times 12 + 1 \times 2 + 16 \times z = 30 \quad z = 1$$

∴ 分子式 CH_2O

4. 最简式法

例4 某有机物组成中含碳 54.5%, 含氢 9.1%, 其余为氧. 又知其蒸气在标况下的密度为 3.94 g/L, 试求其分子式.

解析 有机物分子中 C、H、O 原子个数比: $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 54.5\% / 12 : 9.1\% / 1 : 36.4\% / 16 = 2:4:1$ 最简式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 设分子式为: $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$.

又因为其摩尔质量为: $22.4 \text{ L/mol} \times 3.94 \text{ g/L} = 88 \text{ g/mol}$

故其分子式为: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

5. 单位物质的量法

例5 某化合物由碳、氢两种元素组成, 其中含碳的质量分数为 85.7%, 在标准状况下体积为 11.2 L, 此化合物的质量为 14 g, 求此化合物的分子式.

解析 此烃的摩尔质量为

$$\text{Mr} = 14 \text{ g} \div \frac{11.2 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 28 \text{ g/mol}$$

1 mol 此烃中碳原子和氢原子的物质的量分别为:

$$n(\text{C}) = 28 \text{ g} \times 85.7\% \div 12 \text{ g/mol} = 2 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = 28 \text{ g} \times 14.3\% \div 1 \text{ g/mol} = 4 \text{ mol}$$

所以 1 mol 此烃中含 2 mol C 和 4 mol H

即此烃的分子式为 C_2H_4

6. 商余法

例6 某有机物 A 的相对分子质量为 128, 若 A 是烃, 则它的分子式可能是 ____ 或 _____. 若 A 为烃的含氧衍生物(分子中含 2 个氧原子), 分子式可为 ____.

解析 $128/14$ 等于 9, 余数为 2. 若为烃类, 分子式可能为烷烃 C_9H_{20} 或 C_{10}H_8 ; 若为烃的含氧衍生物且分子中含 2 个氧原子, 相对分子质量在烃的基础上减去 32 即在 C_9H_{20} 的基础上减去 2 个 CH_4 , 即得 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$.

7. 十字交叉法

例7 相同状况下 9 升甲烷与 6 升某烯烃混合, 所得混合气体的密度等于相同条件下氧气的密度, 计算该烯烃的分子式.

解析 相同条件下 $\frac{\rho_{\text{混合气}}}{\rho_{\text{O}_2}} = \frac{\overline{\text{Mr}}_{\text{混合气}}}{\text{Mr}_{\text{O}_2}}$ (密度之比等于分子量之比)

$$\overline{\text{Mr}}_{\text{混合气}} = \text{Mr}_{\text{O}_2} = 32 \text{ (依据题意)}$$

$$\text{Mr}_{(\text{CH}_4)} = 16$$

烯烃 $\text{Mr} = 14n$

(C_nH_{2n})

$$\begin{array}{ccc} 16 & & 14n - 32 \\ & \searrow \quad \nearrow & \\ & 32 & \\ & \nwarrow \quad \searrow & \\ 14n & & 16 \end{array} = \frac{9}{6} \cdot \frac{14n - 32}{16} = \frac{9}{6};$$

$n = 4$ 烯烃的分子式为 C_4H_8

8. 区间法

例8 常温下, 在密闭容器中混有 2 mL 气态烷烃和 13 mL O_2 点燃爆炸, 生成的只是气态产物, 除去 CO_2 和 H_2O 后, 又在剩余物中加入 6 mL O_2 , 再进行爆炸重新得到的也只是气态产物, 除得到 CO_2 外, 还剩余 O_2 , 试确定该烃的分子式.

解析 设烷烃的分子式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 1 mL 完全燃烧时耗 O_2 为 $(3n+1)/2$ mL, 2 mL 完全燃烧时耗 O_2 为 $(3n+1)$ mL.

由题意可知 $13 < 3n+1 < 13+6$, 即 $4 < n < 6$

所以 $n=5$ 分子式为 C_5H_{12}

9. 讨论法

例9 吗啡是严格查禁的毒品, 吗啡分子中含碳 71.58%, 氢 6.67%, 氮 4.91%, 其余为氧元素. 已知吗啡相对分子质量不超过 300, 试求吗啡的分子式?

解析 该题初看起来条件不足无从下手, 但仔细分析题意就会发现吗啡的分子量不超过 300, 氮原子的百分含量最小, 原子个数最少. 根据有机物中原子个数为正整数的特点, 不妨先设吗啡分子中氮原子数为 1, 由题意可知吗啡的分子量为: $14/4.91\% = 285 < 300$, 如果氮原子数大于 1, 很显然吗啡的分子量会超过 300 不符合题意. 因此可以确定吗啡的分子量为 285, 该分子中所含 N、C、H、O 个数分别为: $N(\text{N}) = 1$, $N(\text{C}) = 285 \times 71.58\% \div 12 = 17$, $N(\text{H}) = 285 \times 6.67\% \div 1 = 19$, $N(\text{O}) = 285 \times 16.84\% \div 16 = 3$. 故吗啡的分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$.

10. 设一法

例10 吗啡和海洛因都是严格查禁的毒品.

(1) 吗啡中含碳 0.7158(质量分数, 下同)、氢 0.0667、氮 0.0491, 其余为氧. 已知其相对分子质量不超过 300, 试求:

①吗啡的相对分子质量; ②吗啡的分子式.

(2) 已知海洛因是吗啡的二乙酸酯, 试求:

①海洛因的相对分子质量; ②海洛因的分子式.

解析 (1) 由吗啡中各元素的含量和相对分子质量, 可以断定吗啡分子中所含 N 原子数最少, 设吗啡分子中含有 1 个 N 原子, 则:

$$\text{Mr}(\text{吗啡}) = 14.0/0.0491 = 285 < 300$$

符合题意;若吗啡分子中含有 2 个 N 原子,则:

$$Mr(\text{吗啡}) = 28.0 / 0.0491 = 570 > 300$$

不符合题意.吗啡分子中含有 2 个以上的 N 原子更不可能,可见吗啡分子中只含有一个 N 原子,且吗啡的相对分子质量为 285.

吗啡分子中所含 C、H、O 原子个数分别为:

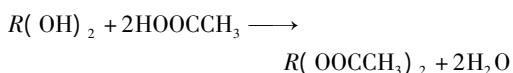
$$N(\text{C}) = 285 \times 0.7158 \div 12.0 = 17.0$$

$$N(\text{H}) = 285 \times 0.0667 \div 1.00 = 19.0$$

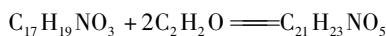
$$N(\text{O}) = 285(1.0000 - 0.7158 - 0.0667 - 0.0491) \div 16.0 = 3.00$$

吗啡的分子式为: $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$.

(2) 生成二乙酸酯的反应可表示为:



显然,海洛因分子比吗啡分子多了 2 个 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 基团,则海洛因的分子式为:



海洛因的相对分子质量为:

$$Mr(\text{海洛因}) = 12 \times 21 + 1 \times 23 + 14 \times 1 + 16 \times 5 = 369.$$

答案: (1) ①285; ② $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$.

(2) ①369; ② $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$

二、有机物燃烧的计算

1. CH_x 法

例 11 质量相等的下列物质完全燃烧时耗氧量最大的是().

A. C_6H_6 B. C_2H_6 C. C_3H_8 D. C_7H_{12}

解析 12 g C 燃烧耗氧气 1 mol, 12 g H_2 燃烧耗氧气 3 mol; 即等质量的 C 和 H 燃烧耗氧: $\text{H} > \text{C}$. 把烃分子式改写为 CH_x 形式, 式中 x 值越大烃分子中 H 质量分数越大, 烃燃烧耗氧量越大.

A. C_6H_6 — CH B. C_2H_6 — CH_3
C. C_3H_8 — $\text{CH}_{8/3}$ D. C_7H_{12} — $\text{CH}_{12/7}$

所以, 耗氧量最大是 C_2H_6 .

2. 变式法

例 12 下列各组物质中各有两组分, 两组分各取 1 mol, 在足量氧气中燃烧, 两者消耗氧的量不相同的是().

A. 乙烯和乙醇 B. 乙炔和乙醛
C. 乙烷和乙酸甲酯 D. 乙醇和乙酸

解析 将烃的含氧衍生物的分子式的书写形式进行变化, 如乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 乙醛 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 甲酸乙酯 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{CO}_2$, 式中“ H_2O ”“ CO_2 ”部分不消耗.

答选 D.

三、混和物组成成份的确定

1. 极值法

例 13 C_8H_{18} 经多步裂化, 最后完全转化为 C_4H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 CH_4 五种气体的混合物. 该混合物的平均相对分子质量可能是().

A. 28 B. 30 C. 38 D. 40

解析 依题意, C_8H_{18} 裂化的可能性有以下四种: $\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$, 或 $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$, 或 $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_4$, 或 $\rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$. 归纳各种产物的物质的量必须在 3 mol ~ 4 mol 之间, 根据质量守恒定律便知平衡相对分子质量在 28.5 ~ 38 之间, 故 B、C 符合题意, 答选 B、C.

2. 平均值法

例 14 20 mL 两气态烃组成的混合物, 跟足量 O_2 混合后完全燃烧, 当产物通过浓 H_2SO_4 体积减少 30 mL, 然后通过碱石灰体积减少 40 mL (气体体积均在同温同压下测得), 问: 这种混合物的组成可能有几种?

解析 $N(\text{C}) = 0.04 \text{ L} / 0.02 \text{ L} = 2$, $N(\text{H}) = 0.03 \text{ L} \times 2 / 0.02 \text{ L} = 3$, 即该烃分子式为 C_2H_3 . 此烃中必含 C_2H_2 , 其组成可能为 C_2H_2 和 C_2H_4 或 C_2H_2 和 C_2H_6 .

另外, 有时也利用平均相对分子质量来确定其可能的组成. 若两混合气态烃, 平均相对分子质量小于或等于 26, 则该烃中必含有甲烷.

3. 中间值法

例 15 有两种饱和一元醇组成的混合物 0.9172 g, 该混合物跟足量钠反应生成 22.4 mL 氢气 (标准状况), 则两种醇的分子式分别为().

A. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ B. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ CH_3OH
C. CH_3OH $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ D. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

解析 $2\text{ROH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{RONa} + \text{H}_2 \uparrow$

故混合醇的物质的量为:

$$\frac{0.0224 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times 2 = 0.02 \text{ mol}$$

$$\text{其平均分子量为: } \frac{0.9172}{0.02} = 45.86$$

说明混合物是由分子量大于 45.86 的醇和分子量小于 45.86 的醇所组成, 由此推断答案只能是 B、C.

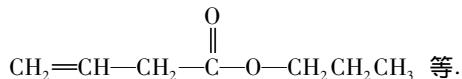
4. 奇偶数法

例 16 已知某有机物 A 的式量为 128.

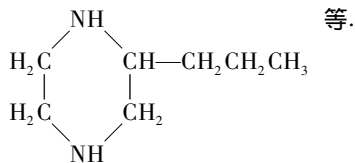
(1) 若 A 物质中只含有碳、氢、氧三种元素, 且 A 分子中含有一个酯的结构 (— COO —), 则 A 的分子式为____, 结构简式为____ (任写出一种).

(2) 若 A 物质中只含有碳、氢、氮三种元素,且 A 分子中氮原子数目最少,则 A 的分子式为____,若 A 分子中有一个由氮原子和其他碳原子形成的六元环,则 A 的结构简式为____(任写一种).

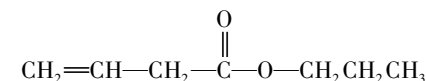
解析 (1) 含有一个酯键的 A 的分子式为 $C_7H_{12}O_2$,其结构有多种,如:



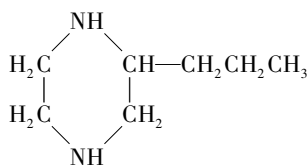
(2) A 的式量为 128 是偶数,决定了 A 分子中氮原子数目是偶数,因为当 A 分子中氮原子数目是奇数时,不论氮原子存在于硝基还是氨基中, A 式量都是奇数.则 A 分子中至少含有 2 个氮原子, A 分子式可为 $C_7H_{16}N_2$,其结构简式有多种,如:



答案: (1) $C_7H_{12}O_2$



(2) $C_7H_{16}N_2$

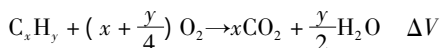


5. 差量法

例 17 a 毫升三种气态烃混合物与足量氧气混合点燃爆炸后,恢复到原来的状态(常温常压)体积缩小 $2a$ 毫升,则三种烃可能是().

- A. CH_4 C_2H_4 C_3H_4 B. C_2H_6 C_3H_6 C_4H_6
C. CH_4 C_2H_6 C_3H_8 D. C_2H_2 C_2H_4 CH_4

解析 设三种烃混合物分子平均组成为 C_xH_y



$$\begin{array}{ccccccc} 1 & x + \frac{y}{4} & & x & & -(\frac{y}{4} + 1) & \\ a & & & & & -2a & \end{array}$$

$$\text{即 } -(\frac{y}{4} + 1) = -2$$

解得 $y = 4$

即混合物平均组成是 H 为 4.

答案应选 A

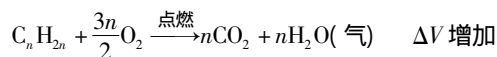
6. 讨论法

例 18 常压 120°C 将 1 升 CO 和某烯烃组成的

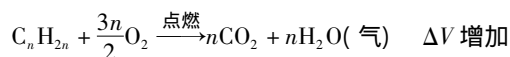
混合气体与 11 升过量的氧气混合,经点燃充分反应,再恢复到原状态时,测得气体的总体积为 12 升,试确定烯烃的分子式及其所占的体积百分含量?

解析 此题如按一般设未知数列方程法求解显然是不可取的解题方法(因为已知条件不充分),所以应对题目做认真剖析找到解题突破口.

依据题意,反应前气体总体积 = 1 升 + 11 升 = 12 升,反应后气体总体积 $V_{\text{后}} = 12$ 升,因此反应前后气体体积不变



利用差量法解题,设烯烃气体体积为 x



$$1 \text{ L} \quad \frac{3n}{2} \text{ L} \quad n \text{ L} \quad n \text{ L}$$

$$n + n - \frac{3n}{2} - 1(\text{L}) = 0.5n - 1(\text{L})$$

$$x \quad x(0.5n - 1)$$



$$2 \text{ L} \quad 1 \text{ L} \quad 2 \text{ L} \quad 2 + 1 - 2(\text{L}) = 1 \text{ L}$$

$$1 - x \quad \frac{1 - x}{2}$$

$\therefore$ 反应前后体积不变

$\therefore \Delta V_{\text{减少}} = \Delta V_{\text{增加}}$

$$\therefore \frac{1 - x}{2} = x(0.5n - 1) \quad x = \frac{1}{n - 1}(\text{L}) \quad (\text{有两个}$$

未知数无确定的解)

讨论: 烯烃为气态

$\therefore n = 2 \quad x = 1$ (不合理, 烯烃气体体积为 1 升, CO 气体体积为 0, 此种情况不会形成反应前后体积不变)

$$\left. \begin{array}{l} n = 3, x = \frac{1}{2} \text{ 烯烃 } C_3H_6 \\ n = 4, x = \frac{1}{3} \text{ 烯烃 } C_4H_8 \end{array} \right\} \text{均合理}$$

$\therefore$ 若烯烃为 C_3H_6 时, 所占体积 50%

烯烃为 C_4H_8 时, 所占体积为

$$\frac{1}{2} \times 100\% = 33.33\%$$

总之, 有机化学计算题主要考查学生思维的敏捷性, 解题时主要靠平时积累的解题方法加上灵活运用来解题.

(收稿日期: 2013 - 12 - 25)