

浅谈有机物分子式的确定方法

贵州省福泉中学 550500 刘国庆

有机物分子式的确定,即确定有机物分子里所含元素的种类及各原子数目,方法有很多种。现通过实例将常见的确定有机物分子式的思维方

法总结如下。

有机物分子式的确定流程如图1。

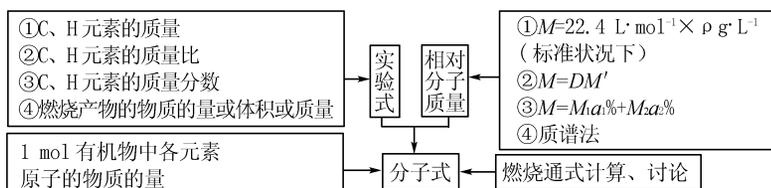


图1

一、商余法(适用于烃类分子式的求法)

依据烃类分子式通项公式:烷烃(C_nH_{2n+2}), 烯烃和环烷烃(C_nH_{2n}), 炔烃和二烯烃(C_nH_{2n-2}), 苯和苯的同系物(C_nH_{2n-6}), 可以看出这些烃类物质的分子中都有一个共同的部分为 C_nH_{2n} , 这部分的式量为 $14n$, 因此用烃的相对分子质量除以 14 就可以得到分子所含碳原子数即 n 值, 再根据余数就可以求得烃的分子式。其规律为:

$M_r/14$ 能除尽, 可推知为烯烃或环烷烃

$M_r/14$ 余数为 2, 可推知为烷烃

$M_r/14$ 差 2, 可推知为二烯烃或炔烃

$M_r/14$ 差 6, 可推知为苯或苯的同系物

例 1 某烃的相对分子质量为 128, 求该烃可能的分子式。

解析 $128/14$ 等于 9, 余数为 2。分子式可能为烷烃 C_9H_{20} 或 $C_{10}H_8$ 。

二、“1 mol”法

依据题目中给出的条件, 确定有机物的元素组成后, 直接推算出 1 mol 该有机物中各元素原子的物质的量, 从而得到分子中的各原子个数, 即可确定分子式。若给出一定条件下该有机气体的密度(或相对密度)及各元素的质量分数或质谱图, 则求算分子式的途径为: 密度(或相对密度)或质谱法 \rightarrow 摩尔质量 \rightarrow 1 mol 该有机气体中各元素原子的物质的量 \rightarrow 分子式。

例 2 有机物 X 是一种重要的有机合成中间体, 用于制造塑料、涂料和黏合剂等高聚物。为研究 X 的组成与结构, 进行了有关测试, 其有机物 X

的质谱图如图 2。

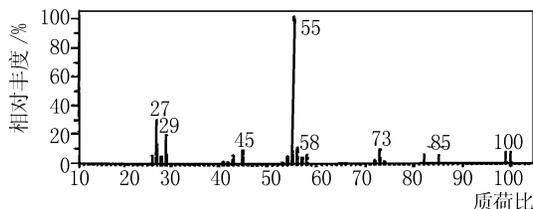


图 2

(1) 有机物 X 的相对分子质量是_____;

(2) 将 10.0 g X 在足量 O_2 中充分燃烧, 并使其产物依次通过足量的无水 $CaCl_2$ 和 KOH 浓溶液, 发现无水 $CaCl_2$ 增重 7.2 g, KOH 浓溶液增重 22.0 g, 求 X 的分子式。

解析 (1) 寻找到质谱图中的最大质荷比即为 X 的相对分子质量, 所以 X 的相对分子质量为 100。

(2) $10.0 \text{ g X 的物质的量 } n(X) = \frac{m}{M} = \frac{10.0 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 0.1 \text{ mol}$, 完全燃烧生成水的质量是 7.2 g (无水 $CaCl_2$ 增重 7.2 g), 生成的水的物质的量 $n(H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{7.2 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.4 \text{ mol}$, 生成二氧化碳的质量是 22.0 g (KOH 浓溶液增重 22.0 g), $n(CO_2) = \frac{m}{M} = \frac{22.0 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0.5 \text{ mol}$ 故可以得出 1 mol X 分子中含有 5 mol 碳原子 8 mol 氢原子, 同时根据 X 的相对分子质量是 100, 求出 X 中的氧原子个数: $\frac{100 - 5 \times 12 - 8}{16} = 2$ 故 X 的分子式为 $C_5H_8O_2$ 。

三、最简式法

根据有机物中各元素的质量分数(或元素的质量比)求出有机物的最简式,再根据有机物的相对分子质量和最简式确定其分子式。求算分子式的途径为:由元素的种类和含量求出分子组成中各元素的原子个数之比(最简式),然后结合该有机物的摩尔质量(或相对分子质量)求有机物的分子式。

例3 某烃中碳氢两种元素的质量比为3:1,该烃对氢气的相对密度为8,试求该烃的分子式。

解析 烃分子中C、H原子个数比:

$$N(\text{C}) : N(\text{H}) = \frac{3}{12} : \frac{1}{1} = 1 : 4 \text{ 则此烃的最简式}$$

为 CH_4 , 设其分子式为: $(\text{CH}_4)_n$ 。

又因为其摩尔质量为:

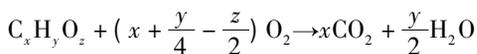
$$M = 8 \times 2 \text{ g/mol} = 16 \text{ g/mol}$$

$$(12 \times 1 + 1 \times 4)n = 16 \text{ 所以 } n = 1$$

该分子式为: $(\text{CH}_4)_1$, 即 CH_4 。

四、燃烧通式法

根据有机物完全燃烧反应的通式及反应物和生成物的质量或物质的量或体积关系,利用原子个数守恒求出1 mol 有机物所含C、H、O原子的物质的量,从而求出分子式。如烃和烃的含氧衍生物的通式可设为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ($z=0$ 为烃) 燃烧通式为



例4 有机物A蒸气的质量是相同状况下同体积乙醇蒸气的2倍。1.38 g A完全燃烧后,若将燃烧产物通过碱石灰,碱石灰的质量增加3.06 g;若将燃烧产物通过浓硫酸,浓硫酸的质量增加1.08 g。试求有机物A的分子式。

解析 该有机物A的摩尔质量为:

$$M_r = 2 \times 46 \text{ g/mol} = 92 \text{ g/mol}$$

1.38 g 有机物A的物质的量为:

$$n(\text{A}) = \frac{1.38 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}} = 0.015 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.08 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.06 \text{ mol}$$

$$\text{故 } n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 0.12 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{(3.06 - 1.08) \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0.045 \text{ mol}$$

$$\text{故 } n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0.045 \text{ mol}$$

1.38 g 该有机物中:

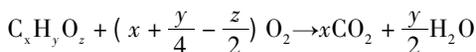
$$m(\text{C}) = M(\text{C}) \times n(\text{C}) = 12 \text{ g/mol} \times 0.045 \text{ mol} = 0.54 \text{ g}$$

$$m(\text{H}) = M(\text{H}) \times n(\text{H}) = 1 \text{ g/mol} \times 0.12 \text{ mol} = 0.12 \text{ g}$$

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 0.54 \text{ g} + 0.12 \text{ g} < 1.38 \text{ g}$$

由此可知有机物A中除含有碳元素、氢元素外,还含有氧元素。

$$m(\text{O}) = 1.38 \text{ g} - 0.54 \text{ g} - 0.12 \text{ g} = 0.72 \text{ g}$$



$$1 \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \frac{y}{2}$$

$$0.015 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad 0.045 \text{ mol} \quad 0.06 \text{ mol}$$

$$x = 0.045 \text{ mol} \times 1 / 0.015 \text{ mol} = 3$$

$$y = 0.06 \text{ mol} \times 2 / 0.015 \text{ mol} = 8$$

$$z = 0.72 \text{ g} \div 16 \text{ g/mol} \div 0.015 \text{ mol} = 3$$

故该有机物的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 。

五、列方程组法

若已知有机物中含有C、H或C、H、O元素,则可直接设该有机物的分子式为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$,依据题设条件列方程组解得 x 、 y 、 z 即可得到该有机物的分子式(当 $z=0$ 该有机物不含氧元素)。

例5 0.2 mol 某有机物和0.5 mol O_2 在密闭容器中燃烧后的产物为 CO 、 CO_2 和 H_2O (g)。产物通过浓硫酸后,浓硫酸增重10.8 g,再通过灼热的 CuO ,充分反应后, CuO 的质量减轻了3.2 g;最后剩余气体通过碱石灰被完全吸收,碱石灰的质量增加了17.6 g。试求该有机物的分子式。

解析 燃烧产物通过浓 H_2SO_4 后,浓 H_2SO_4 增重10.8 g 即为水的质量,即 $m(\text{H}_2\text{O}) = 10.8 \text{ g}$;有机物燃烧产物中含有 CO ,说明氧气量不足;产物通过灼热的 CuO , CuO 质量减轻了3.2 g,由化学方程式



结合差量法可知消耗了 $m(\text{CO}) = 5.6 \text{ g}$,碱石灰质量增加既包括有机物燃烧生成的 $m(\text{CO}_2)$,也包括 CO 被 CuO 氧化所生成的 $m(\text{CO}_2)$,可知总的 CO_2 质量为17.6 g。即 $n(\text{CO}_2\text{总})$ 等于0.2 mol 有机物中所含 $n(\text{C})$ 。

$$m(\text{CO}_2) = 17.6 \text{ g} - \frac{5.6 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} \times 44 \text{ g/mol} = 8.8 \text{ g}$$

设有机物的分子式为 $C_xH_yO_z$, 根据 C、H、O 原子守恒, 可以列出以下方程组:

$$0.2x \text{ mol} = \frac{17.6 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0.4 \text{ mol}$$

$$0.2y \text{ mol} = 2 \times \frac{10.8 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 1.2 \text{ mol}$$

$$0.2z \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} \times 2 = \frac{10.8 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} + \frac{5.6 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} + 2 \times \frac{8.8 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 1.2 \text{ mol}$$

所以 $x=2, y=6, z=1$ 。

因此, 该有机物的分子式为 C_2H_6O 。

六、平均值法

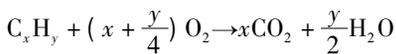
有机混合物, 通常设有机混合物的平均分子式 $C_xH_yO_z$ (当为混合烃时 $z=0$ 该有机物不含氧元素), 再结合化学方程式及其他条件求出有机混合物中的平均碳原子数、平均氢原子数、平均氧原子数等, 最后利用平均值的含义确定混合物可能的分子式。

平均值的特征: $N(C_{小}) \leq N(\bar{C}) \leq N(C_{大})$; $N(H_{小}) \leq N(\bar{H}) \leq N(H_{大})$; $N(O_{小}) \leq N(\bar{O}) \leq N(O_{大})$ 。

例6 两种气态烃组成的混合气体 0.1 mol 完全燃烧得 0.16 mol CO_2 和 3.6 g H_2O , 下列说法正确的是()。

- A. 混合气体中一定有甲烷
- B. 混合气体中一定是甲烷和乙烯
- C. 混合气体中一定没有乙烷
- D. 混合气体中一定有乙炔

解析 $n(H_2O) = \frac{3.6 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.2 \text{ mol}$



1							
	x		$\frac{y}{2}$				

0.1 mol 0.16 mol 0.2 mol

$$x = 0.16 \text{ mol} \times 1/0.1 \text{ mol} = 1.6 \quad y = 0.2 \text{ mol} \times$$

$$2/0.1 \text{ mol} = 4$$

则混合烃的平均分子式为 $C_{1.6}H_4$, 由碳原子数平均值的特征可知: $N(C_{小}) \leq N(\bar{C}) \leq N(C_{大})$; 混合烃中必然有一种烃的碳原子数小于 1.6, 则只有甲烷 (CH_4) 符合条件 A, 正确。而与甲烷混

合的另一种烃必须满足碳原子数大于 1.6, 氢原子数必须等于 4 (由于混合烃的氢原子数平均值为 4, 且甲烷中的氢原子数为 4), 符合此条件的烃有 C_2H_4 、 C_3H_4 。B 选项中没有考虑到 CH_4 和 C_3H_4 混合的情况, 故不正确。C 选项中 C_2H_6 不符合氢原子数为 4 的条件, 故一定没有 C_2H_6 , 正确。D 选项中 C_2H_2 氢原子数为 2 不符合氢原子数为 4 的条件, 故混合气体中一定没有 C_2H_2 。

综上所述, 该题的正确答案为 A 和 C。

巧用平均值法快速判断:

(1) 若 $\bar{M} < 26$ (烷、炔相混) 则一定有 CH_4 。

(2) 若 $\bar{M} < 28$ (烷、烯相混) 则一定有 CH_4 。

(3) 若平均分子式中, $1 < N(C) < 2$, 则一定有 CH_4 。

(4) 若平均分子式中, $1 < N(H) < 4$, 则一定有 C_2H_2 。

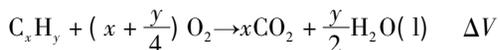
七、差量法

化学方程式中常隐含有质量差量、体积差量、物质的量差量等差量, 若将“差量”看作化学方程式最右端的一项, 将已知量与化学方程式中的相对应差量列成比例, 其解题步骤与按化学方程式解题步骤一样。

例7 10 mL 某种气态烃在 50 mL 的氧气里充分燃烧, 得到液态水和 35 mL 的混合气体 (所有气体是在同温同压下测得) 该气态烃可能是()。

- A. 甲烷
- B. 乙烷
- C. 丙烷
- D. 丙烯

解析



1	$x + \frac{y}{4}$	x			$(1 + \frac{y}{4})$
---	-------------------	-----	--	--	---------------------

10	$10(x + \frac{y}{4})$				$10 + 50 - 35 = 25$
----	-----------------------	--	--	--	---------------------

$$10 \times (1 + \frac{y}{4}) = 1 \times 25 \quad \text{解之 } y = 6。$$

$$10(x + \frac{y}{4}) \leq 50 \quad (\text{因烃充分燃烧}) \quad \text{解之 } x \leq 3.5。$$

综上所述, 该题的正确答案为 B 和 D。

有机物分子式的确定方法还有很多, 笔者就不一一赘述了, 期望本文对学习有机化学的学生有所帮助, 起到抛砖引玉的作用, 如有不妥之处, 敬请各位同仁批评指导。 (收稿日期: 2018-02-15)