

有关阿伏加德罗常数 N_A

正误判断知识的归纳与总结

云南省昭通市威信县第一中学 657900 张云书

阿伏加德罗常数正误的判断是高考考查的重点,命题多以选择题形式出现,涉及气体摩尔体积、物质组成和结构、氧化还原反应、电解质溶液、氧化还原反应等方面的知识。

一、 $n = V/22.4$ 的适用条件

气体摩尔体积的计算公式需同时满足两个条件:标准状况和气态物质。有四种题型:一是标准状况下给出的物质不是气态;二是非标准条件下的气态物质;三是无外界条件下的气态物质;四是标准状况下的气态物质。

1. 标准状况下的非气态物质

标准状况下是指温度为 0°C 、压强为 101 kPa 的条件, $22.4\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 就是在此条件下测定的,因研究物质的状态为气态,不是气态物质就不能计算。

2. 非标准状况下的气态物质

题干常设置为“常温常压”,因属于非标准状况,就不能将题中的体积转化为物质的量或其它物理量进行判断。

3. 无外界条件下的气态物质

题中涉及的物质为气态,但没有给出具体的温度和压强,因此作判断时:既要考虑标准状况,也要考虑非标准状况。若题干要判断的结论用“一定是”或“一定不是”或“肯定是”等语气,该选项必定错误。

4. 标准状况下的气态物质

符合气体摩尔体积使用的两个条件,可由 $n = V/22.4$ 直接进行计算,结合微粒个数、质量、得失电子等的计算即可作出判断。

这类题的解题策略是题干必须同时满足“标准状况”和“气态物质”这两个条件。因此,要求学生正确理解和掌握这两个条件的实质:标准状况——是指温度为 0°C 、压强为 101 kPa 的条件;二是标准状况下,物质的状态为气态—— F_2 、 Cl_2 、

H_2 、 N_2 、 O_2 、 O_3 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 CO 、 CO_2 、氨、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、新戊烷、乙烯、丙烯、丁烯、乙炔、丙烯、丁烯、 CH_3Cl 、甲醛。而标准状况下的 I_2 、 P_4 、 SO_3 为固态, Br_2 、 HF 、 H_2O 、 N_2O_4 、己烷、辛烷、苯、甲苯、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 、乙醇、乙醛、盐酸、氨水为液态。

二、物质的组成和结构

涉及物质的组成和结构的试题,均包括两种题型。前者包括:构成分子中原子的数目和特殊微粒中个数的计算。后者包括:特殊结构中微粒数目和共价键数目的计算。

1. 物质的组成

(1) 单质分子中原子数目计算。受思维定势的影响,很多学生总认为“单质”分子都是双原子分子,因此在化学式书写中,常在元素符号右下角加“2”。其实,单质分子既有单原子分子、双原子分子,还有三原子分子、多原子分子等。

解题策略是要求学生记住常见单质的分子式:单原子分子,如氦气(He)、氖气(Ne)、氩气(Ar)等稀有气体;双原子分子,如氟气(F_2)、氯气(Cl_2)、液溴(Br_2)、碘(I_2)、氢气(H_2)、氮气(N_2)、氧气(O_2);三原子分子,如臭氧(O_3);四原子分子,如白磷(P_4);多原子分子,如足球烯(C_{60})。

(2) 微观粒子中粒子个数的计算。微观粒子包括分子、原子、离子、质子、电子、中子、特定粒子的组合体等。 1 mol 粒子的数目即是阿伏加德罗常数。因此,可计算对应粒子的数目。

试题常涉及同位素原子构成的微粒、有机物中同分异构体或同系物间粒子的相关计算等题型。对同位素原子构成的微粒数目的计算,要求学生记住:氢有 ^1_1H 、 ^2_1H 、 ^3_1H 三种同位素原子,还可用 H 、 D 、 T 三种符号表示,与 O 形成 9 种形式的水分子; O 元素有 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 三种同位素,形成 6 种单质分子; Cl 有 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 两种同位素,形成的氯化

物有 H^{35}Cl 、 H^{37}Cl 等 6 种, 计算出的摩尔质量、中子数, 数值均不相同。对同分异构体(或同系物)中或其它相近微粒间相关粒子的数目, 要求学生理解: 同分异构体构成的分子, 相对分子质量相同, 摩尔质量也相同。同系物的分子, 因组成相差 n 个 CH_2 原子团, 相对分子质量相差 $14n$, 摩尔质量、相对分子质量均不相同。

2. 物质的结构

常涉及特殊物质中微粒数目、化学键数目等的计算。

(1) 特殊物质中微粒的数目 一些物质的结构或化学键具有特殊性, 就要求学生记住这些特殊结构。如 Na_2O_2 中, 阴离子 O_2^{2-} 作为一个整体, 不能受右下角“2”的干扰, 将其看成“2个”阴离子, 其结构中阴、阳离子个数比为 1:2, 不是 1:1。 NaHSO_4 中: 若为“高温熔融”, 所含的离子为“ Na^+ 、 HSO_4^- ”; 若为“水溶液”, 为 Na^+ 、 H^+ 和 SO_4^{2-} 。苯分子的结构简式虽可写成 “”, 但不能看成结构中含有 3 个 $\text{C}=\text{C}$ 。

(2) 化学键数目的计算 涉及共价键、极性共价键(或非极性共价键)、共用电子对、 σ 键(或 π 键)等数目的计算。

(3) 极性共价键和非极性共价键的判断 通常两种不同原子间的成键就是极性键, 同种原子间的成键为非极性键(O_3 例外)。

(4) 共价键计算 对多原子构成的分子, 先画出结构式, 找出 1 个分子所含共价键数。对有机物, 采用归纳总结方式(设分子式中碳原子数为 n): 烷烃、饱和一元卤代烃; 饱和一元羧酸、饱和一元酯为 $3n+1$; 饱和一元醇为 $3n+2$; 单烯烃为 $3n$; 单炔烃为 $3n-1$ 。

(5) $\text{C}-\text{H}$ 共价键数目计算 烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、饱和一元醛、饱和一元羧酸、饱和一元酯均为分子式中氢原子数; 饱和一元醇为氢原子数-1。

(6) 对原子晶体, 涉及金刚石、石墨、二氧化硅三种原子晶体。金刚石为正四面体的空间网状结构, 每个碳原子与周围 4 个碳原子形成正四面体, 即四面体中心的 1 个碳原子参与形成 4 个 $\text{C}-\text{C}$ 单键, 该碳原子对 1 个 $\text{C}-\text{C}$ 单键贡献为 $1/2$,

以正四面体为中心的碳参与形成 $\text{C}-\text{C}$ 单键的数目为相当于 $4 \times 1/2 = 2$, 即 1 mol 金刚石可形成 2 mol $\text{C}-\text{C}$ 单键。石墨为层状的空间结构, 每一层中每 1 个 C 参与形成 3 个平面正六边形, 每 1 个正六边形含 6 个 C 。又 1 个 C 对形成的 $\text{C}-\text{C}$ 键的贡献都是 $1/2$, 故每 1 个 C 形成的 $\text{C}-\text{C}$ 键数目为 $3 \times 1/2 = 3/2$, 即 1 个六元环含 $6 \times 1/3 = 2$ 个 C , 1 mol 石墨含 $3/2$ mol $\text{C}-\text{C}$ 键。 SiO_2 也是空间结构, 每个 Si 与 4 个 O 形成 4 个 $\text{Si}-\text{O}$ 键, Si 位于中心, 4 个 O 位于正四面体的顶角。每个 O 参与形成 2 个 $\text{Si}-\text{O}$ 键, 故 1 mol SiO_2 含有 $\text{Si}-\text{O}$ 键 $4 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 2 \text{ mol}$ 。

(7) 电子数和质子数的计算 分子的电子数 = 原子电子数之和; 阳离子电子数 = 原子电子数 - 离子所带的电荷数; 阴离子电子数 = 原子电子数 + 离子所带的电荷数。基团电子数的计算: 基团电子数 = 原子电子数之和。分子中总质子数 = 原子的质子数之和 = 原子的原子序数之和 = 原子的核电荷数之和。结构式中, 按“一根短线”代表“一对共用电子数”处理。

(8) σ 键和 π 键的计算 两个原子间至多只能形成一条 σ 键, 一般的单键都是 σ 键; 两个原子间可以形成最多 2 条 π 键。碳碳双键中, 存在一条 σ 键, 一条 π 键。碳碳三键中, 存在一条 σ 键, 两条 π 键。

三、电解质溶液

在水溶液中或熔融状态下, 按能否能够导电, 将化合物分为电解质和非电解质。在水溶液中完全电离的为强电解质, 包括: 强酸—— HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 ; 强碱—— NaOH 、 KOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 强酸强碱盐—— NaCl 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 , 水解的强酸弱碱盐—— NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuCl_2 , 强碱弱酸盐—— NaClO 、 NaAlO_2 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2S 、 Na_2SO_3 、 NaHSO_3 等; 部分电离的为弱电解质, 包括: 弱酸—— CH_3COOH 、 H_2SO_3 、 HClO 、 H_2S , 弱碱—— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

涉及三种题型: 一是强酸、强碱在水溶液中的微粒计算。因强酸、强碱完全电离, 但应包括水电离出的 H^+ 、 OH^- 。二是弱酸、弱碱在水溶液中的微粒数目的计算。因弱酸、弱碱在水溶液中是部

分电离的,采用“三段式”计算。三是强酸弱碱盐、强碱弱酸盐、弱酸弱碱盐在水溶液中微粒的计算。因弱碱性阳离子、弱酸根阴离子在水溶液中均会发生水解,也采用“三段式”计算。作为弱酸的酸式酸根阴离子如 HCO_3^- 、 HSO_3^- 、 HS^- ,既考虑电离又要考虑水解。对于氨水中微粒的计算,既要考虑三分子(NH_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O),又要考虑三离子(NH_4^+ 、 H^+ 、 OH^-)的存在,同时要用好原子守恒、电荷守恒、物料守恒等关系式。

四、氧化还原反应

涉及物质有单质和化合物。常见的非金属单质有 H_2 、 O_2 、 N_2 、 Cl_2 。金属单质有 Ca 、 Na 、 Mg 、 Al 、 Fe 、 Cu 。常见的化合物有: H_2O 、 H_2O_2 、 HCl (浓或稀)、 HNO_3 (浓或稀)、 H_2SO_4 (浓或稀)、 NO_2 、 N_2O_4 、 CO_2 、 Na_2O_2 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。包括的反应为:歧化反应(或归中反应)、可逆反应、原电池(或电解池)的半极反应等氧化还原反应。

氧化还原反应的实质是得失电子守恒,特征是化合价升高的总价数等于化合价降低的总价数。电子转移的计算方法有二:一是根据化学方程式计算:左边写化学方程式,右边写“ e^- 转移”,建立已知物质和电子转移的关系;二是由氧化还原反应规律计算:电子转移数目=还原剂失去电子数目=氧化剂得到电子数目。还原剂失去电子数目=还原剂的物质的量×化学式中元素化合价升高的总值× N_A ,氧化剂得到电子数目=氧化剂的物质的量×化学式中元素化合价降低值× N_A 。若两种反应物的物理量已知,先根据“十字交叉相乘”比较大小,以少量物质进行计算。

Na 与 O_2 的反应,无论是生成 Na_2O 还是生成 Na_2O_2 ,或是二者都有,只需以 Na 的相关量计算即可。 Fe 、 Cu 参与的反应,应注意反应前后化合价的变化: Fe 与 S 、 I_2 、稀盐酸、稀硫酸、硫酸铜溶液等反应,生成+2价亚铁盐; Fe 与 Cl_2 、 Br_2 反应生成+3价的铁盐; Fe 与 O_2 、水蒸气生成既有+2、又有+3价和 Fe_3O_4 。 Cu 与 Cl_2 、 Br_2 、 O_2 等反应,生成+2价 Cu^{2+} ;与 S 、 I_2 等反应生成+1价 Cu^+ 。还应注意用量的变化:对 Fe 而言,与过量的稀硝酸(或过量浓硫酸加热)生成+3价 Fe^{3+} ;与少量的稀硝酸(或浓硫酸加热)生成+2价的 Fe^{2+} 。

Cu 与浓硫酸的加热反应,随着反应的进行,

浓硫酸会变成稀硫酸,就算 Cu 过量,剩余 Cu 也不会继续与稀硫酸反应。而 Cu 与浓硝酸的反应,一旦浓硝酸变成稀硝酸,剩余的 Cu 还会继续与稀硝酸反应。 Fe 与浓硫酸的加热反应,开始时生成 SO_2 。浓硫酸变成稀硫酸后,若 Fe 过量,还会继续与稀硫酸反应生成 H_2 。而常温条件下, Fe 、 Al 遇浓硝酸或浓硫酸,因产生钝化作用,不会生成二氧化氮或二氧化硫气体。浓盐酸与二氧化锰的加热反应,刚开始时,生成氯气。随着反应的进行,浓盐酸变成稀盐酸,就算二氧化锰过量,也不会与稀盐酸反应了。故无论是计算氯气的体积,还是计算电子转移的数目,就不能用浓盐酸的量计算。

可逆反应包括三种类型:一是像氯气与 H_2O 、一定条件下 N_2 与 H_2 等反应,应采用“三段式”进行计算。二是涉及 NO_2 的问题。 NO_2 具有特殊性,常温条件下会自发转化为 N_2O_4 。故无论是题中给出的 NO_2 还是 NO 与 O_2 反应生成的 NO_2 ,或是 Cu 与浓硝酸反应产生的 NO_2 ,都会存在:



三是 NO_2 与 N_2O_4 的混合物,可采用设未知数,列方程组的进行计算。如,判断“46 g NO_2 和 N_2O_4 混合气体中含有的原子总数为 $3N_A$ ”是否正确:设 NO_2 为 x mol, N_2O_4 为 y mol,有 $46x+92y=46$,处理为 $x+2y=1$;由两分子式原子的组成可知,总原子为 $3x+6y=3(x+2y)$ 即 $3 \times 1=3$ mol,为 $3N_A$ 个。故上述说法正确。

歧化反应是指反应前后,同一种元素的化合价既升高又降低的反应称歧化反应。试题中常出现 Cl_2 与 NaOH 、 NO_2 与 H_2O 、 Na_2O_2 与 CO_2 、 H_2O_2 的分解等反应。计算电子转移的数目时,要么以升高的进行计算,要么以降低的进行计算。归中反应是指同种元素的不同化合物发生氧化还原反应,元素的两种化合价向中间靠拢。这两类反应为防止出现计算上的错误,应根据化学方程式计算。

原电池(或电解池)半极反应,应根据原电池(或电解池)的相关知识,写出半极反应式或总反应式,将已知量和未知量与半极反应式联系即可计算。

(收稿日期:2017-10-14)