

有关“物质结构”的计算题分类总结

江苏省高淳高级中学 211300 张 晶

一、 σ 键与 π 键数目的计算

共价单键是 σ 键,共价双键中有一个 σ 键和一个 π 键,共价三键中有一个 σ 键和两个 π 键。所以 σ 键数 = 共价单键数 + 共价双键数 + 共价三键数; π 键数 = 共价双键数 + 共价三键数 $\times 2$ 。

例1 苯的一种同分异构体的结构简式为 $\text{CH}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$,则其分子中含有的 σ 键和 π 键数分别为()。

- A. 8 和 3 B. 9 和 3
C. 11 和 4 D. 9 和 4

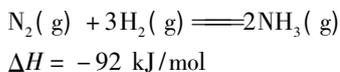
解析 该有机物分子中含有 8 个共价单键、2 个共价双键和 1 个共价三键,则其含有的 σ 键数 = $8 + 2 + 1 = 11$, π 键数 = $2 + 1 \times 2 = 4$ 。

故答案为 C。

二、键能的计算

基本的计算公式: 反应热 = 反应物键能之和 - 生成物键能之和。其解题关键有两点: 一是要弄清各物质中的化学键数目; 二是热化学方程式中的反应热必须是各物质为气态时的反应热。

例2 已知:



$\text{N}\equiv\text{N}$ 键、 $\text{H}-\text{H}$ 键和 $\text{N}-\text{H}$ 键的键能分别为 a kJ/mol、436 kJ/mol 和 391 kJ/mol, 则 a 为()。

- A. 946 B. 709
C. 473 D. 236

解析 由公式“反应热 = 反应物键能之和 - 生成物键能之和”得 $(a \text{ kJ/mol} + 3 \times 436 \text{ kJ/mol}) - 2 \times 3 \times 391 \text{ kJ/mol} = -92 \text{ kJ/mol}$, 解得 $a = 946$ 。

故答案为 A。

三、粒子中价电子数的计算

基本的计算公式: 分子中的价电子数 = 各种原子的价电子数(最外层电子数)与其原子个数

的乘积之和,离子中的价电子数 = 各种原子的价电子数(最外层电子数)与其原子个数的乘积之和 \pm 离子的电荷数(阳离子取“-”,阴离子取“+”)。其解题关键是要弄清各种原子的价电子数(最外层电子数)。

例3 下列各组粒子的价电子数相等的是()。

- A. SO_3 与 PCl_3 B. SiF_4 与 CCl_4
C. H_3O^+ 与 CH_3^+ D. PO_4^{3-} 与 SO_4^{2-}

解析 对于 A 项, SO_3 中的价电子数为 $6 + 6 \times 3 = 24$, PCl_3 中的价电子数为 $5 + 7 \times 3 = 26$,A 项错误;对于 B 项, SiF_4 中的价电子数为 $4 + 7 \times 4 = 32$, CCl_4 中的价电子数为 $4 + 7 \times 4 = 32$,B 项正确;对于 C 项, H_3O^+ 中的价电子数为 $1 \times 3 + 6 - 1 = 8$, CH_3^+ 中的价电子数为 $4 + 1 \times 3 - 1 = 6$,C 项错误;对于 D 项, PO_4^{3-} 中的价电子数为 $5 + 6 \times 4 + 3 = 32$, SO_4^{2-} 中的价电子数为 $6 + 6 \times 4 + 2 = 32$,D 项正确。

故答案为 B、D。

四、中心原子价层电子对数的计算

基本的计算公式: 中心原子价层电子对数 = σ 键电子对数 + 孤电子对数 = σ 键电子对数 + $\frac{1}{2}(a - xb)$ 。其解题关键是要明确 a 、 x 和 b 的含义: a 为中心原子的价电子数(若是阳离子, a 为中心原子的价电子数减去离子的电荷数;若是阴离子, a 为中心原子的价电子数加上离子的电荷数的绝对值); x 为中心原子结合的原子数; b 为与中心原子结合的原子最多能接受的电子数,氢为 1,其他原子等于“8 - 该原子的价电子数”。

例4 下列分子或离子中中心原子的价层电子对数最多的是()。

- A. BeCl_2 B. SO_2
C. NH_4^+ D. CO_3^{2-}

解析 BeCl_2 中的中心原子 Be 原子的价层电

子对数 = $2 + \frac{1}{2}(2 - 2 \times 1) = 2 + 0 = 2$; SO_2 中的中心原子 S 原子的价层电子对数 = $2 + \frac{1}{2}(6 - 2 \times 2) = 2 + 1 = 3$; NH_4^+ 中的中心原子 N 原子的价层电子对数 = $4 + \frac{1}{2}(4 - 4 \times 1) = 4 + 0 = 4$; CO_3^{2-} 中的中心原子 C 原子的价层电子对数 = $3 + \frac{1}{2}(6 - 3 \times 2) = 3 + 0 = 3$; 则 NH_4^+ 中中心原子的价层电子对数最多。

故答案为 C。

五、晶胞中粒子数或晶体化学式的计算

计算方法是“均摊法”，即在面心立方晶胞中，每个顶点上的微粒为 8 个晶胞共有，1 个晶胞的占有率为 $\frac{1}{8}$ ；晶胞每条棱上的微粒为 4 个晶胞共有，1 个晶胞的占有率为 $\frac{1}{4}$ ；晶胞每个面上的微粒为 2 个晶胞共有，1 个晶胞的占有率为 $\frac{1}{2}$ ；晶胞内的每个微粒只为该晶胞所有，1 个晶胞的占有率为 1。

例 5 碳的一种单质 C_{60} 可以与钾形成低温超导化合物，晶胞结构如图 1 所示。K 位于立方体的棱心和立方体的内部，此化合物的化学式为 ()。

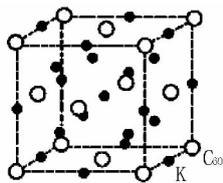


图 1

- A. $\text{K}_{12}\text{C}_{240}$ B. K_3C_{60}
C. K_2C_{60} D. KC_{60}

解析 根据该晶胞结构可知，有 8 个 C_{60} 位于立方晶胞的顶点，有 6 个 C_{60} 位于立方晶胞的面心；有 12 个 K 位于立方晶胞的棱上，有 9 个 K 位于立方晶胞内部。则晶胞中含有 C_{60} 的个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ，晶胞中含有 K 的个数为 $12 \times \frac{1}{4}$

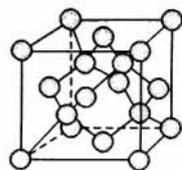
+ 9 = 12, $N(\text{K}) : N(\text{C}_{60}) = 12 : 4 = 3 : 1$ ，即此化合物的化学式为 K_3C_{60} 。

故答案为 B。

六、粒子在晶胞中的空间占有率的计算

基本的计算公式：粒子在晶胞中的空间占有率 = (1 个晶胞中所含有的粒子数 \times 1 个粒子的体积) \div 晶胞的体积。解题关键是要弄清晶胞中所含有的粒子数和 1 个粒子的体积及晶胞的体积。

例 6 金刚石晶胞如图 2 所示，若碳原子半径为 r ，金刚石晶胞的边长为 a ，根据硬球接触模型，已知： $r = \frac{\sqrt{3}}{8}a$ ；则碳原子在晶胞中的空间占有率为 ()。



金刚石晶胞

图 2

- A. $\frac{\sqrt{3}}{32}\pi$ B. $\frac{\sqrt{3}}{16}\pi$ C. $\frac{\sqrt{3}}{8}\pi$ D. $\frac{\sqrt{3}}{4}\pi$

解析 在金刚石晶胞中，有 8 个碳原子位于晶胞的顶角，有 6 个碳原子位于晶胞的面上，有 4 个碳原子位于晶胞内，则金刚石的一个晶胞所含碳原子数 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ ；则碳原子在晶

$$\text{胞中的空间占有率为 } \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{16}\pi。$$

故答案为 B。

七、有关晶体的密度、晶体的摩尔质量、晶胞的边长及阿伏加德罗常数的计算

若 1 个晶胞中含有 x 个粒子，则 1 mol 晶胞中含有 x mol 粒子，其质量为 $x \text{ mol} \times M \text{ g/mol} = xM \text{ g}$ ($M \text{ g/mol}$ 为晶体的摩尔质量)；若晶体的密度为 $\rho \text{ g/cm}^3$ ，立方晶胞的边长为 $a \text{ cm}$ ，阿伏加德罗常数的数值为 N_A ，则 1 mol 晶胞的质量为 $\rho \text{ g/cm}^3 \times (a \text{ cm})^3 \times N_A = \rho a^3 N_A \text{ g}$ ；从而可得 $xM \text{ g} = \rho a^3 N_A \text{ g}$ 。由此公式可知，已知其中的四个量，可以计算另一个量。

1. 计算晶体的密度

例7 MgO的晶胞结构如图3所示。已知MgO的摩尔质量为40.0 g/mol,阿伏加德罗常数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,晶胞边长为 $a \text{ nm}$ 。则MgO的晶体密度为()。

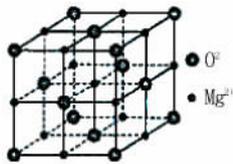


图3

- A. $\frac{16.0}{30.1a^3} \text{ g/cm}^3$ B. $\frac{8.0}{30.1a^3} \text{ g/cm}^3$
 C. $\frac{30.1a^3}{8.0} \text{ g/cm}^3$ D. $\frac{30.1a^3}{16.0} \text{ g/cm}^3$

解析 在MgO的晶胞中,有1个 Mg^{2+} 位于晶胞的体心、有12个 Mg^{2+} 位于晶胞的棱上,有8个 O^{2-} 位于晶胞的顶点、有6个 O^{2-} 位于晶胞的面上;则MgO的一个晶胞所含 Mg^{2+} 数: $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$,所含 O^{2-} 数: $8 \times \frac{1}{8} + 3 = 4$,即在每个MgO晶胞中含有4个“MgO”粒子;则MgO的晶体密度

$$\rho = \frac{4 \times 40.0 \text{ g/mol}}{(a \text{ nm} \times 10^{-7} \text{ cm/nm})^3 \times N_A} = \frac{4 \times 40.0 \text{ g/mol}}{(a \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = \frac{8.0}{30.1a^3} \text{ g/cm}^3。$$

故答案为B。

2. 计算晶体的摩尔质量

例8 已知金属锆的密度为 $\rho \text{ g/cm}^3$,阿伏加德罗常数为 $N_A \text{ mol}^{-1}$ 。锆的晶胞如图4所示,晶胞的边长为 $a \text{ cm}$ 。则锆的摩尔质量为()。

- A. $a^3 N_A \text{ g/mol}$
 B. $2a^3 \rho N_A \text{ g/mol}$
 C. $\frac{a^3 \rho N_A}{8} \text{ g/mol}$
 D. $\frac{a^3 \rho N_A}{4} \text{ g/mol}$

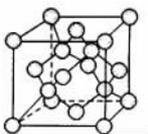


图4

解析 在锆晶胞中,有8个锆原子位于晶胞的顶点,有6个锆原子位于晶胞的面上,有4个锆原子位于晶胞内,则锆的一个晶胞所含锆原子数 $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$;因此锆的摩尔质量为 M

$$= \frac{(a \text{ cm})^3 \cdot \rho \text{ g/cm}^3}{8} \times N_A \text{ mol}^{-1} = \frac{a^3 \rho N_A}{8} \text{ g/mol}。$$

故答案为C。

3. 计算晶胞的边长

例9 某镍白铜合金的立方晶胞结构如图5所示,若合金的密度为 $d \text{ g/cm}^3$,则晶胞的边长 a 为()。

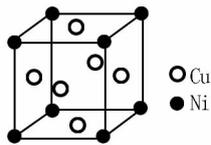


图5

- A. $(\frac{251}{6.02 \times 10^{23} \times d})^{\frac{1}{3}} \text{ cm}$
 B. $\frac{251}{6.02 \times 10^{23} \times d} \text{ cm}$
 C. $(\frac{6.02 \times 10^{23} \times d}{251})^{\frac{1}{3}} \text{ cm}$
 D. $(\frac{123}{6.02 \times 10^{23} \times d})^{\frac{1}{3}} \text{ cm}$

解析 晶胞中铜原子数为 $6 \times \frac{1}{2} = 3$,镍原子数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,则晶胞的组成为 Cu_3Ni ;因此晶胞的密度为 $\rho = \frac{1 \times 251 \text{ g/mol}}{a^3 \times N_A \text{ mol}^{-1}} = d \text{ g/cm}^3$,解得: $a = (\frac{251}{6.02 \times 10^{23} \times d})^{\frac{1}{3}} \text{ cm}。$

故答案为A。

4. 计算阿伏加德罗常数

例10 CsCl的晶胞结构如图6所示,已知CsCl的摩尔质量为 $M \text{ g/mol}$,其晶体密度为 $d \text{ g/cm}^3$,若晶胞中两个 Cl^- 最近的核间距离为 $a \text{ cm}$,则阿伏加德罗常数 N_A 可表示为()。

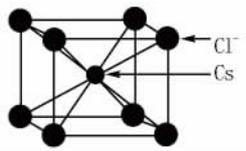


图6



阿伏加德罗常数考查的类型

云南省红河州第一中学 661100 马从虎

阿伏加德罗常数是高中《化学》必修 1 中与物质的量紧密相连的一个重要知识点,也是高考中再现率最高的考点之一,由于涵盖的知识点多面广,几乎涉及到中学化学中的基本概念、基本理论、元素化合物、有机化学及化学实验等诸多方面,因此在多年的高考试题中保持了相对稳定的连续性。

本文就高一阶段的化学教学来看,阿伏加德罗常数的考查形式主要有以下几种类型。

考查类型一:物质微粒数的计算

例 1 若 N_A 表示阿伏加德罗常数,下列说法不正确的是()。

A. 分子总数为 N_A 的 NO_2 和 CO_2 混合气体中含有的氧原子数为 $2N_A$

B. 28 g 乙烯和环丁烷(C_4H_8)的混合气体中含有的碳原子数为 $2N_A$

C. 常温常压下,92 g 的 NO_2 和 N_2O_4 混合气体含有的原子数为 $6N_A$

D. 2 g D_2O 中含有的质子数为 $2N_A$

解析 A 项:分子总数为 N_A ,说明物质的量为 1 mol,而 NO_2 和 CO_2 的分子组成中均含 2 个氧原子,因此 1 mol 混合气体中含有氧原子数为 $2N_A$ 正确;B 项:乙烯和环丁烷的最简式均为 CH_2 ,28 g 混合气体的物质的量为 2 mol,因此碳原子数为 $2N_A$ 正确;C 项:92 g NO_2 的物质的量为 2 mol,含有的原子数为 $6N_A$,92 g N_2O_4 物质的量为 1 mol,含有的原子数为 $6N_A$,用极端假设法可知 C 项正确;D 项: D_2O 的摩尔质量为 20 g/mol,2 g D_2O 的物质的量为 0.1 mol,而一个重水分子所含的质子

数为 10,因此 2 g D_2O 所含的质子数为 N_A ,D 项错误。

故答案选 D。

考查类型二:标准状况时物质的状态及气体摩尔体积 22.4 L/mol 的适用条件

例 2 设 N_A 为阿伏伽德罗常数的值,下列说法正确的是()。

A. 标准状况下,11.2 L 己烷中含有分子的数目为 $0.5N_A$

B. 常温常压下,17 g NH_3 所占的体积约为 24.5 L

C. 标准状况下,22.4 L 苯中含有分子的数目为 $0.5N_A$

D. 标准状况下,33.6 L 氟化氢中含有氟原子的数目为 $1.5N_A$

解析 A 项:标准状况下,己烷是液体,不能用 22.4 L/mol 这一气体摩尔体积进行换算,A 项错误;B 项:常温常压下气体摩尔体积为 24.5 L/mol,17 g NH_3 物质的量为 1 mol,因此所占的体积约为 24.5 L,B 项正确;C 项:标准状况下,苯是液体,不能用 22.4 L/mol 这一气体摩尔体积进行换算,C 项错误;D 项:标准状况下,氟化氢是液体,不能用 22.4 L/mol 这一气体摩尔体积进行换算,D 项错误。

故答案选 B。

考查类型三:氧化还原反应中电子转移数目的计算

例 3 设 N_A 为阿伏伽德罗常数的值,下列说法正确的是()。

- A. $Ma^3d \text{ mol}^{-1}$ B. $\frac{M}{a^3d} \text{ mol}^{-1}$
C. $\frac{M}{2a^3d} \text{ mol}^{-1}$ D. $\frac{2M}{a^3d} \text{ mol}^{-1}$

解析 在一个 CsCl 晶胞中,含 Cs^+ 数目为 1,

含 Cl^- 数目为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,即每个 CsCl 晶胞中含有 1 个“ CsCl ”粒子,则阿伏加德罗常数为 $N_A = \frac{1 \times Mg/\text{mol}}{(acm)^3 \times dg/\text{cm}^3} = \frac{M}{a^3d} \text{ mol}^{-1}$ 。

故答案选 B。

(收稿日期:2017-07-25)