

## 第2章 化学中的基本计量

### CHAP. 2 BASIC STOICHIOMETRY IN CHEMISTRY

#### 2.1 化学反应中的计量与化学计算

##### 2.1.1 化学中的计量与国际单位制

###### 1. 国际单位制(SI):

物理量分类基本物理量; 例如:质量  $m$ 、时间  $t$ ; 导出物理量: 体积  $V$ 、压力  $p$ .

SI 构成

###### 2.1.1 化学中的计量与国际单位制 2. 物质组成的量度:

三种表示方法: 质量(摩尔)浓度;

浓度或物质的量浓度;

物质的质量分数(摩尔分数) (1) 物质的量浓度、质量摩尔浓度: 物质的量浓度(或浓度):

单位体积溶液中所含溶质的物质的量.

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

例如: 物质 B 的浓度, 以  $c_B$  或  $[B]$  表示.

式中:  $n_B$  为物质 B 的物质的量, 单位为 mol;

$V$  为溶液的体积, 单位为  $\text{dm}^3$  或 L.

因此,  $c_B$  的单位为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  或  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

单位质量溶液中所含溶质物质的量.

例题: 已知浓盐酸的密度为  $1.19 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ , 其中 HCl 含量约为 37%. 求每升浓盐酸中所含有的  $n(\text{HCl})$  以及  $c(\text{HCl})$ . 若要配制  $c(\text{HCl})=0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液 1000 ml, 应量取浓盐酸多少毫升?

解: 已知:  $n_B = \frac{m_B}{M_B}$

式中:  $m_B$  为溶质的质量;

$M_B$  为溶质的摩尔质量.

$$m(\text{HCl}) = \rho(\text{密度}) \times V \times w(\text{含量}) = 1.19 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \times 1000 \text{ml} \times 37\% = 440 \text{g}$$

$$n(\text{HCl}) = m(\text{HCl}) / M(\text{HCl}) = 440 / 36.5 = 12 \text{mol}$$

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / V(\text{HCl}) = 12 / 1 = 12 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

对于溶液稀释的计算, 依据稀释前后溶液所含溶质的物质的量不变.

若稀释前后溶液浓度分别为  $c_1$ 、 $c_2$ , 体积分别为  $V_1$ 、 $V_2$ , 所含溶质的物质的量分别为  $n_1$ 、 $n_2$ , 可得:  $c_1$

$$V_1 = c_2 V_2$$

$$\therefore 12 V_1 = 0.2 \times 1000$$

由此解得:  $V_1 = 17 \text{ml}$ .

例题: 要配制  $c(\text{NaOH})=0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液 1000 ml, 需称取 NaOH 多少克?

解:  $m_B = n_B M_B$

$$m_B = c_B V \therefore m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) M(\text{NaOH})$$

$$= 0.2 \times 1000 \times 10^{-3} \times 40 = 8 \text{g}.$$

###### (2) 物质的质量分数与质量浓度:

质量分数: 某物质中 B 组分的质量与该物质质量之比.

质量分数一般以  $w_B$  表示.

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

式中： $m_B$  为组分 B 的质量； $m$  为含组分 B 的物质的质量。

注意：使用质量分数时，分子、分母的单位要一致。

物质的质量分数无量纲，一般采用数学符号%表述其结果

质量浓度：单位体积溶液中所含物质 B 的质量。质量浓度一般用  $\rho_B$  表示。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

注意：质量浓度有量纲。

若物质 B 的质量以 g 为单位，溶液的体积以 L 为单位，则  $\rho_B$  的单位为  $g \cdot L^{-1}$

在物质组成测定中，这两种表示方法常用于表示组分含量。

(3) 滴定度：一般是指每毫升标准溶液（即滴定剂）所相当的待测组分的质量(克)。

滴定度一般以  $T$ (待测组分/标准溶液)表示。

例题：称取 1.000g 氢氧化钠样品，以  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.04001g \cdot \text{ml}^{-1}$  的硫酸标准溶液滴定，耗去 22.80ml。

求样品中 NaOH 的质量分数。

解： $w(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/m$

已知  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.04001g \cdot \text{ml}^{-1}$

表示 1ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  标准溶液相当于 NaOH 0.04001g。

因此， $m(\text{NaOH}) = 0.04001g \cdot \text{ml}^{-1} \times 22.80\text{ml} = 0.9122g$

$w(\text{NaOH}) = 0.9122g / 1.000g = 91.22\%$

若待测组分  $x$  与标准溶液 B 之间按下式反应：



那么物质 B 的滴定度与其浓度之间有如下关系：

$$T_{x/B} = \frac{a}{b} c_B M_x \times 10^{-3}$$

## 2.1.2 滴定分析概述

### 1. 滴定分析的基本过程：

(1) 基本过程：

(2) 基本概念：滴定：将滴定剂从滴定管滴加到待测组分溶液中的过程。标准溶液，或滴定剂：

已知准确浓度的试剂溶液。

化学计量点：所滴加的滴定剂与待测组分恰好反应完全的这一点。

滴定终点：指示剂刚好发生颜色变化的转变点。

终点误差：滴定终点与化学计量点不一定刚好符合，由此所引起的误差。

### 2. 滴定分析法的分类与滴定方式：

(1) 滴定反应：滴定所依据的化学反应。

(2) 分类：

(3) 滴定反应应具备的要求：

(4) 滴定方式：3. 标准溶液的配制：

(1) 直接法：

具备以下条件的物质(基准物)可以根据所需浓度和体积，称取一定量的物质，溶解后定量转移至容量瓶中定容，摇匀即成。

基准物条件：用一定的溶剂，使 99.9% 的溶质，释到容量瓶转移到被转移的刻度线的容器中

(2) 间接法(标定法)：

先配制近似所需浓度的溶液，再用基准物或另一种已知准确浓度的标准溶液来确定它的准确浓度。

## 2.1.3 化学反应中的计量关系与化学计算

### 1. 化学反应中的计量关系:

对于确定的化学反应:  $aA + bB = cC + dD$

物质 B 的量与物质 A 的量之间有以下关系:

式中  $b/a$  就是物质 B 与物质 A 之间反应的化学计量关系.

### 2. 化学计算:

(1) 基准物或样品称量范围确定的计算: 依据: 例题: 使用基准 ZnO 标定 EDTA 溶液的浓度 (约  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 为减小称量误差, 将 ZnO 溶解后配成 250.0 ml 溶液, 滴定时用移液管吸取 25.00ml 进行. 若要使滴定时消耗 EDTA 溶液的体积控制在 20~30ml, 问基准 ZnO 的称量范围应是多少克? (已知  $\text{Zn}^{2+}$  与 EDTA 按 1:1 反应).

解:  $\because n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{EDTA}) = c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA})$

$$m(\text{ZnO}) = n(\text{ZnO}) M(\text{ZnO})$$

$\therefore$  耗用滴定体积 20ml 时需 ZnO 的质量为:

$$m(\text{ZnO}) = c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA}) M(\text{ZnO}) / 1000$$

$$= 0.02 \times 20 \times 81 / 1000 \approx 0.03\text{g}$$

同理耗用滴定体积 30ml 时需 ZnO 的质量为:

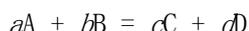
$$m(\text{ZnO}) = 0.02 \times 30 \times 81 / 1000 \approx 0.05\text{g}$$

若将 ZnO 溶解后配成 250.0ml 溶液, 滴定时用移液管吸取 25.00ml, 则基准 ZnO 的称量范围是:

$$m(\text{ZnO}) = 0.03 \times 250 / 25 \sim 0.05 \times 250 / 25 = 0.3 \sim 0.5\text{g}$$

### (2) 直接滴定法测定结果的计算:

若滴定剂 B 与待测组分 A 的滴定反应为:



滴定时所称取的样品质量为  $m$ , 消耗浓度为  $c_B$  的滴定剂体积为  $V_B$ , 则样品中待测组分的质量分数为:

$$w_A = m_A / m$$

其中:  $m_A = n_A M_A$

$$n_A = (a/b) n_B = (a/b) c_B V_B$$

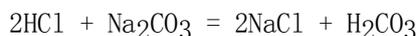
因此:  $m_A = (a/b) c_B V_B M_A$

样品中待测组分的质量分数:

直接滴定方式待测组分质量分数计算的一般通式.

例题: 测定工业纯碱中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量时, 称取 0.2648g 样品, 以甲基橙为指示剂, 用  $0.1970 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 标准溶液滴定, 耗去 24.45ml. 求纯碱中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的质量分数.

解: 已知此滴定反应为:



所以:  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (1/2) n(\text{HCl})$

可得:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m}$$
$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\frac{1}{2} \times 0.1970 \times 24.45 \times 10^{-3} \times 106.0}{0.2648}$$

$$= 0.9641 = 96.41\%$$

## 2.2 误差与有效数字

### ERROR AND SIGNIFICANT FIGURE

#### 2.2.1 计量中的误差误差: 测定结果与真实结果之间的差值.

## 1. 误差的分类:

系统误差;

随机误差;

过失误差.

2. 系统误差产生的原因与规律:系统误差:一定实验条件下,由于某个或某些因素按某一确定的规律起作用而形成的误差.

(1)产生的原因:

①方法:计量或测定方法本身不够完善所导致.如:指示剂选择.

②仪器:仪器本身有缺陷,或者没有调整到最佳状态所导致.如:锈蚀的砝码;天平不等臂等.

③试剂或实验用水:物质组成测定实验所用试剂或水不合格所导致.

④主观因素:操作人员某些主观因素所导致.

(2)出现的规律:大小、正负在同一实验中固定,会使计量或测定结果系统偏高或偏低;实验条件改变时会按某一确定的规律变化.找出原因后可以设法减小或校正.因此,系统误差又称为可测误差.

3. 随机误差产生的原因与规律:

随机误差:计量或测定过程中一系列有关因素微小的随机波动而形成的具有相互抵偿性的误差.

(1)产生的原因:很难找到确切的原因

(2)出现的规律:随机误差的大小、正负在同一实验中不恒定,所以又称为不定误差.

大小相等的正负误差出现的几率相等;

小误差出现的机会多,大误差出现的机会少,特大的误差出现的机会更小.

统计规律:过失误差:

5. 误差的减免:

(1)系统误差:可以根据误差产生的原因采取不同的措施减免

空白试验:用实验用水代替试液,按与试液测定相同的测定方法、条件进行测定对照试验:用标准样品或已知准确结果的样品代替试样,按与试样相同的方法、条件进行测定.

(2)随机误差:适当增加测定次数.

(3)过失误差:

6. 误差的表征与表示:

误差的大小可以表征计量或测定的准确度高低.

准确度:一定条件下,测定结果与真实值的接近程度.

真实值是客观存在,但又难以得到.真值:采用各种可靠的方法,经过不同的实验室,由具有丰富经验的操作人员进行反复多次的平行测定,再通过数理统计的方法处理得到的相对意义上的真值.

误差可以用绝对误差和相对误差来表示.

绝对误差:

相对误差:

为了与物质的质量分数相区别,相对误差一般用千分号‰表示.

注意:例题:使用电子天平称取 A、B 两物体的质量分别为 1.5268g, 0.1526g.若两物体的真实质量分别为 1.5267g, 0.1525g.求称量的绝对误差和相对误差

解:  $E_A = 1.5268 - 1.5267 = +0.0001\text{g}$

$E_B = 0.1526 - 0.1525 = +0.0001\text{g}$

$RE_A = +0.0001 / 1.5267 = +0.06\%$   $RE_B = +0.0001 / 0.1525 = +0.6\%$

(2)偏差与精密度:

偏差:测定值与测定的平均值之差.

偏差的大小可以表征计量或测定的精密度高低。

精密度:多次平行计量或测定结果之间的相互接近程度。

偏差也可用绝对偏差和相对偏差来表示 偏差无正负。

计量或测定中还可以用重复性和再现性来表示不同情况下测定结果的精密度。

注意:重复性:不同实验室,或不同操作人员在各自条件下所得到的计量或测定结果的精密度。

再现性:同一操作人员在同一条件下所得到的计量或测定结果的精密度。

(3)准确度与精密度的关系:

系统误差是计量或测定过程中误差的主要来源;

随机误差决定了计量或测定结果的精密度。

若计量或测定过程中没消除系统误差,即使测定的精密度再高,也不能说明计量或测定结果是可靠的。

例如甲,乙,丙,丁四位同学经训练和练习后实弹打靶:

精密度是保证准确度的前提,但是,高的精密度不一定准确度就高。

2.2.2 有效数字有效数字:计量或测定中实际能测到的数字。

例如使用 50ml 滴定管滴定,某次滴定终点滴定管剖面为:

终读数为 20.66ml。这四位数字中前三位都是准确的,只有第四位数字是估读出来的,属于可疑数字。因此,这四位数字都是有效数字。

1. 有效数字的位数:

(1) 数字零在数据中双重作用:

作普通数字用;如 0.5180. 4 位有效数字: $5.180 \times 10^{-1}$

作定位用。如 0.0518. 3 位有效数字: $5.18 \times 10^{-2}$

(2) 有效数字的位数应与计量仪器精度相对应。例如常量滴定分析中,滴定管读数应该而且必须记录至小数点后第二位。

(3) 化学计算中所遇到的分数、系数以及倍数看成足够有效。例如,化学反应中的计量关系等

(4) 对于 pH 值、 $\lg K$  等对数关系,其有效数字的位数取决于 小数部分位数。

例如:pH=10.58. 2 位有效数字,  $[H^+] = 2.6 \times 10^{-11}$ 。

2. 有效数字运算规则:

(1) 数字修约规则:数字修约过程:舍去多余数字的过程。

数字修约规则:四舍六入五成双。

例题:请将 3.1424、3.2156、5.6235、4.6245 等修约成 4 位有效数字。

解:

(2) 运算规则:加减运算:

测定结果由几个计量值相加或相减,保留有效数字的位数取决于小数点后位数最少的一个,即绝对误差最大的一个。

例题: $0.0121 + 25.64 + 1.05782 =$

解: 计量值      绝对误差                      据规则:

0.0121       $\pm 0.0001$                       0.01

25.64       $\pm 0.01$                       25.64

1.05782       $\pm 0.00001$                       1.06

乘除运算:测定结果由几个计量值相乘或相除,保留有效数字位数取决于有效数字位数最少的一个,即相对误差最大的一个。

例题: $(0.0325 \times 5.103 \times 60.06) \div 139.8 =$

解: 计量值      相对误差                      据规则:

0.0325	$\pm 0.0001/0.0325 = \pm 0.3\%$	0.0325
5.103	$\pm 0.001/5.103 = \pm 0.02\%$	5.10
60.06	$\pm 0.01/60.06 = \pm 0.02\%$	60.1
139.8	$\pm 0.1/139.8 = \pm 0.07\%$	$1.40 \times 10^2$

故： $(0.0325 \times 5.10 \times 60.1) \div (1.40 \times 10^2) = 0.0712$

注意：若某一计量值的第一位数大于或等于 8, 有效数字的位数可多算一位。

如 8.37, 运算时可按 4 位算。采用分步计算或计算器运算, 中间过程可暂时多保留一位有效数字, 最终结果应按规则保留。一般来说:

化学平衡计算: 保留 2 位有效数字;

物质组成测定计算: 质量分数 > 10%, 一般保留 4 位;

质量分数 1~10%, 保留 3 位;

质量分数 < 1%, 保留 2 位;

误差的表示: 保留 1 位, 最多 2 位。

## 2.3 有限实验数据的统计处理

### STATISTIC PROCESSING OF FINITE DATA

有限实验数据的统计处理一般来说, 计量或测定所得到的数据往往是有限的。

总体(母体): 所要分析研究的对象的全体。

样本(子样): 从总体中随机抽取一部分样品进行平行测定所得到的一组测定值。

个体: 测定所得到的每一个测定值。

样本容量: 样本中所含个体的数目。

例如: 一批工业纯碱需测其总碱量。

采样, 制样 → 200g 样品 → 随机称取 6 份 → 6 个测定值

### 2.3.1 测定结果的表示

测定结果一般应包括三个基本内容:

测定次数;

数据的集中趋势;

数据的分散程度。

1. 数据的集中趋势: 无限次测定: 一般是采用总体平均值  $m$  来表征。

有限次测定: 两种表示方法。

(1) 算术平均值: 算术平均值简称平均值, 以  $\bar{x}$  表示。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

当  $n \rightarrow \infty$ ,  $\bar{x} \rightarrow m$ . 因此, 算术平均值是总体平均值的最佳估计值。

(2) 中位数  $M$ : 当测定次数较少, 而且又有大误差出现; 或者可疑数据的取舍难以确定时一般可用中位数表征。

中位数: 将所测数据按大小顺序排列, 位于正中的数据。若测定次数为偶数时, 正中两个数的平均值

2. 数据分散程度的表示:

无限次测定: 采用总体标准差  $s$  来表征。

有限次测定: (1) 样本标准差  $S$  (简称为标准差):

式中  $n-1$  称为偏差的自由度, 以  $f$  表示, 是指能用于计算一组测定值分散程度的独立偏差数目。

(2) 变异系数  $CV$  (相对标准差): (3) 平均偏差 (算术平均偏差)  $d$  与相对平均偏差: 平均偏差:

多样本测定 (多次平行测定):

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

采用平均值的标准差  $S_x$  表征.

显然, 增加测定次数能提高测定结果的精密度. 但是, 增加测定次数所取得的效果是有限的. 实际工作中测定次数一般 4~6 次就已足够.

### 2.3.2 置信度与置信区间

置信度  $P$ : 总体平均值 (或真值) 在一定范围 (置信区间) 内出现的几率.

置信区间: 以平均值为中心, 真值出现的范围.

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} S_{\bar{x}}$$

式中  $t_{\alpha, f}$  为统计量, 可查表. 例题: 某水样总硬度测定的结果为:  $n=5$ ,  $r(\text{CaO}) = 19.87 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $S=0.085$ . 求  $P$  分别为 0.90 或 0.95 时的置信区间

解: 查表, 当  $P=0.90$  时,  $t_{\alpha, f}=2.13$ .

查表, 当  $P=0.95$  时,  $t_{\alpha, f}=2.78$ .

结果说明: 有 90% 的把握认为真值会出现在  $19.87 \pm 0.08$  之间;

不同置信度计算结果可看出, 置信度定得低, 置信区间就小.

### 2.3.3 可疑数据的取舍 (可疑值 (离群值)): 无明显过失原因而产生偏离的数据.

可疑数据取舍一般采用 Q 检验法.

Q 检验法基本步骤:

1. 将数据由小到大排列,  $x_1 \cdots \cdots x_n$ ;

2. 计算 Q 值;

若  $x_n$  为可疑值:

$$Q_{\#} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

若  $x_1$  为可疑值:

$$Q_{\#} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

④ 据一定的置信度查 Q 表.

若  $Q_{\#} > Q_{\text{表}}$ , 则舍去可疑值 (过失误差造成);

$Q_{\#} < Q_{\text{表}}$ , 保留可疑值 (随机误差造成).

例题: 用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液浓度, 四次测定结果分别为 0.1955, 0.1958, 0.1952, 0.1982  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 问 0.1982 这一测定值能否舍去 (置信度为 90%)?

解: 0.1952, 0.1955, 0.1958, 0.1982

$x_n$  为可疑值,

$Q_{\#} = (0.1982 - 0.1958) / (0.1982 - 0.1952)$

$$= 0.80$$

置信度为 90% 时,  $n=4$ ,  $Q_{\text{表}} = 0.76$ ;

$Q_{\#} > Q_{\text{表}}$ , 0.1982 这一测定值能舍去, 不参与数据处理.