

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

无机及分析化学

主 编 陈德余 张胜建
副主编 夏静芬 林建原



科学出版社

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

无机及分析化学

主 编 陈德余 张胜建

副主编 夏静芬 林建原

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是科学出版社组织的“应用型本科高等院校‘十二五’规划教材”之一。基于应用型本科院校的特殊性,本书根据教育部理工科无机化学和分析化学的教学基本要求,按照应用型人才培养的要求,把无机化学与分析化学有机地结合到一起编写而成。教材内容安排遵循实用及开放的原则,循序渐进、重点突出,同时设置了较多的延伸、拓展内容,便于学生更好地学习相关内容,激发学习兴趣。本书共 11 章,包括化学基本原理、物质结构、四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位解离平衡)及相关的四大滴定、定量分析基础、常用仪器分析、重要元素化学等内容。

本书可作为应用型本科高等学校化工、制药工程、材料、环境、生物、高分子、食品等专业的教材,也可供冶金、地质等相关专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/陈德余,张胜建主编. —北京:科学出版社,2012. 8

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-035191-3

I. ①无… II. ①陈… ②张… III. ①无机化学-高等学校-教材 ②分析化学-高等学校-教材 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 169527 号

责任编辑:陈雅娴 杨向萍 / 责任校对:钟 洋

责任印制:闫 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

装 订 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 7 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012 年 7 月第一次印刷 印张:22.5 插页:1

字数:555 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书是科学出版社组织的“应用型本科高等院校‘十二五’规划教材”之一。

由于应用型本科院校是 1999 年以后才开始设立,原有的高等教育教材很难适应这一类新学校的教学要求。这类学校更着重于学生的“应用型”能力的培养,因此教材的内容与形式安排都应有所变化。本书正是为适应这种变化而编写的。

无机及分析化学是一门基础课,是有机化学、物理化学及其他化学、化工专业课的基础,主要介绍化学基本原理(化学热力学、化学动力学)、物质结构、四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位解离平衡)及相关的四大滴定、定量分析基础、常用仪器分析、重要元素化学等内容。

本书是按 54~72 学时(不含实验)编写的教材,力求做到少而精,符合由浅入深、由易到难的教学原则。由于各专业对无机及分析化学的要求不尽相同,在教材内容的安排上便于教师根据实际情况有选择地取舍、组织。特别是本书为提高学生的学习兴趣、拓展知识面,在内容的安排上进行了细致的设计,除基础内容外,同时设计了相关的思考题、实例图片、延伸内容等,可以更好地使学生将基础知识与生活实践相结合。在内容的设计上以案例引出问题,以问题引出解决的方法,以解决方法形成基本概念和原理,以原理指导问题的解决,以此提高学生的科学研究兴趣、促进科学思维方法的形成、增强自主学习的动力;所选案例切合学生的知识面和时代的发展要求,以减少学生对学习的畏难情绪;在每一知识点后安排合适的开放性的案例,使学生感到学有所用,而不单单是完成枯燥的作业。书中标注星号(*)的内容供学生选学,标注星号的习题是为学有余力的同学准备的提高题。

参加本书编写的有:浙江大学宁波理工学院陈德余教授(总体安排与审核定稿),张胜建(第 2 章,第 11 章),武玉学(第 8 章部分,第 10 章部分),胡美琴(第 4 章和第 8 章部分);浙江万里学院林建原(第 9 章和附录),夏静芬(第 1 章和第 3 章),徐伟民(第 6 章,第 8 章部分),唐力(第 5 章,第 7 章和第 8 章部分),滕丽华(第 10 章部分)。

本书于 2011 年 7 月形成试用稿,在浙江大学宁波理工学院制药工程、生物工程、化工、高分子等专业和浙江万里学院环境、食品等专业 800 多名 2011 级学生中试用。在试用过程中同学们提了很多宝贵意见,对本书的改进起到了重要的作用,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2012 年 2 月于浙江宁波

目 录

前言

第 1 章 化学计量、误差与数据处理	1
1.1 化学中的计量	1
1.1.1 量和单位	1
1.1.2 化学反应中的计量关系	3
1.2 测量或计量中的误差和有效数字	5
1.2.1 误差分类	5
1.2.2 误差的表征与表示	6
1.2.3 偏差的概念与表示	7
1.2.4 准确度与精密度的关系	9
1.2.5 提高分析结果准确度的方法	10
1.2.6 有效数字及运算规则	11
1.3 测定结果的数据处理	13
1.3.1 t 分布规律	13
1.3.2 置信度和平均值的置信区间	14
1.3.3 可疑数据的取舍	15
拓展材料	16
思考题	18
习题	18
第 2 章 分散体系	21
2.1 分散系	21
2.2 溶液和溶液浓度的表示方法	22
2.2.1 溶液的概念与分类	22
2.2.2 溶液浓度的表示方法	23
2.2.3 强电解质溶液,活度与活度系数	24
2.3 稀溶液的通性	24
2.3.1 溶液蒸气压下降	25
2.3.2 溶液的沸点升高和凝固点降低	26
2.3.3 溶液的渗透压	28
2.4 胶体溶液	29
* 2.4.1 分散度和表面吸附	30
2.4.2 胶团的结构	31
2.4.3 胶体溶液的性质	32
2.4.4 溶胶的稳定性和聚沉	33
* 2.5 高分子溶液和乳浊液	35

2.5.1 高分子溶液	35
2.5.2 乳浊液	36
拓展材料	37
思考题	38
习题	38
第3章 化学反应的一般原理	40
3.1 化学反应中的能量关系	40
3.1.1 基本概念	40
3.1.2 热力学第一定律	42
3.1.3 化学反应热效应	43
3.2 化学反应的方向和限度	49
3.2.1 自发过程的特点	49
3.2.2 熵和熵变	49
3.2.3 热力学第二定律	51
3.2.4 吉布斯自由能和自由能变	52
3.3 化学平衡	55
3.3.1 可逆反应和化学平衡	55
3.3.2 化学平衡常数	56
3.3.3 化学平衡的移动	61
3.4 化学反应速率	65
3.4.1 化学反应速率及表示方法	65
3.4.2 反应速率理论	66
3.4.3 浓度对化学反应速率的影响	68
3.4.4 温度对化学反应速率的影响	71
3.4.5 催化剂对化学反应速率的影响	73
拓展材料	76
思考题	77
习题	77
第4章 酸碱平衡	82
4.1 酸碱理论	82
4.1.1 酸碱质子理论	82
4.1.2 酸碱电子理论	84
4.2 水溶液中的酸碱平衡	85
4.2.1 水的解离平衡与离子积常数	85
4.2.2 弱酸、弱碱的解离平衡	85
4.2.3 解离度和稀释定律	87
4.3 酸碱溶液中 pH 计算	87
4.3.1 强酸(碱)溶液	88
4.3.2 一元弱酸(碱)溶液	88
4.3.3 多元弱酸(碱)溶液	91

4.3.4 两性物质溶液	92
4.4 酸碱平衡的移动	93
4.4.1 同离子效应	93
4.4.2 盐效应	93
4.5 缓冲溶液	94
4.5.1 缓冲作用原理	94
4.5.2 缓冲溶液 pH 的计算	94
4.5.3 缓冲容量和缓冲范围	95
4.5.4 缓冲溶液的配制	96
拓展材料	97
思考题	98
习题	98
第 5 章 沉淀溶解平衡	100
5.1 溶度积原理	100
5.1.1 溶度积常数	100
5.1.2 溶度积和溶解度的相互换算	101
5.1.3 溶度积规则	102
5.2 沉淀溶解平衡的移动	102
5.2.1 沉淀的生成	102
5.2.2 影响难溶电解质溶解度的因素	103
5.2.3 沉淀的溶解	104
5.3 多种沉淀之间的平衡	106
5.3.1 分步沉淀	106
5.3.2 沉淀的转化	107
拓展材料	108
思考题	109
习题	109
第 6 章 氧化还原平衡	112
6.1 氧化还原反应的基本概念	112
6.1.1 氧化值	112
6.1.2 氧化与还原	113
6.1.3 氧化还原反应方程式的配平	115
6.2 电极电势	116
6.2.1 原电池	116
6.2.2 电极电势	118
6.2.3 标准电极电势	120
6.2.4 原电池电动势的理论计算	122
6.2.5 能斯特方程	122
6.3 电极电势的应用	125
6.3.1 计算原电池的电动势	125

6.3.2	判断氧化还原反应的进行方向	125
6.3.3	确定氧化还原反应的平衡常数	127
6.3.4	测定电动势计算弱酸解离平衡常数和难溶电解质溶度积常数	128
6.3.5	溶液 H^+ 浓度的计算和溶液 pH 的测定	129
6.4	元素电势图及其应用	129
6.4.1	元素电势图	129
6.4.2	元素电势图的应用	130
	拓展材料	132
	思考题	134
	习题	134
第7章	配位化合物与配位解离平衡	138
7.1	配位化合物的组成和命名	138
7.1.1	配位化合物的组成	138
7.1.2	配位化合物的命名	140
7.1.3	配位化合物的类型	141
*7.1.4	配位化合物的异构现象	143
7.2	配离子在溶液中的解离平衡	144
7.2.1	配位解离平衡常数	144
7.2.2	配位解离平衡的移动	146
	拓展材料	149
	思考题	150
	习题	151
第8章	滴定分析法	153
8.1	定量分析概论	153
8.1.1	分析化学的任务和作用	153
8.1.2	分析方法的分类	154
8.1.3	定量分析过程	155
8.2	滴定分析法概述	159
8.2.1	滴定分析法及有关术语	159
8.2.2	滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	159
8.2.3	标准溶液的配制	160
8.2.4	滴定分析法中的计算	161
8.3	酸碱滴定法	162
8.3.1	酸碱指示剂	163
8.3.2	滴定曲线	164
8.3.3	酸碱标准溶液的配制与标定	171
8.3.4	滴定方式和应用实例	172
8.4	沉淀滴定法	175
8.4.1	沉淀滴定法概述	175
8.4.2	莫尔法	175

8.4.3 福尔哈德法	176
8.4.4 法扬斯法	177
8.5 氧化还原滴定法	178
8.5.1 氧化还原反应的特点	178
8.5.2 影响氧化还原反应速率的因素	179
8.5.3 条件电极电势	179
8.5.4 氧化还原滴定曲线	181
8.5.5 氧化还原指示剂	184
8.5.6 氧化还原滴定前的预处理	185
8.5.7 常用氧化还原滴定方法	185
8.6 配位滴定法	192
8.6.1 EDTA 及其配合物	192
8.6.2 配位反应的副反应系数与条件稳定常数	194
8.6.3 配位滴定曲线	197
8.6.4 配位滴定所允许的最低 pH 和酸效应曲线	200
8.6.5 金属指示剂	201
8.6.6 提高配位滴定选择性的方法	203
8.6.7 配位滴定的应用	206
拓展材料	208
思考题	209
习题	209
第 9 章 物质结构基础	213
9.1 核外电子的运动状态	213
9.1.1 氢原子光谱和玻尔理论	213
9.1.2 微观粒子的特性	215
9.1.3 核外电子运动状态的描述	216
9.1.4 波函数的空间图像	219
9.2 核外电子排布与元素周期表	223
9.2.1 原子轨道近似能级图	223
9.2.2 核外电子排布规则	224
9.2.3 电子层结构与元素周期律	225
9.2.4 原子性质的周期性	227
9.3 化学键理论	231
9.3.1 离子键理论	231
9.3.2 共价键理论	234
* 9.3.3 金属键理论	247
9.4 晶体结构	247
9.4.1 晶体的特征	247
9.4.2 晶体结构的描述与分类	248
9.4.3 离子晶体	249

9.4.4 分子晶体	251
9.4.5 原子晶体	256
9.4.6 多键型晶体	257
拓展材料	257
思考题	258
习题	259
第 10 章 仪器分析法选介	262
10.1 紫外-可见分光光度法	262
10.1.1 概述	262
10.1.2 光吸收的基本定律	262
10.1.3 显色反应及其影响因素	266
10.1.4 紫外-可见分光光度计	267
10.1.5 紫外-可见分光光度测定的方法	269
10.1.6 紫外-可见分光光度法的误差和测量条件的选择	270
10.1.7 紫外-可见分光光度法应用实例	271
10.2 原子吸收光谱法	272
10.2.1 原子吸收光谱法的基本原理	272
10.2.2 原子吸收分光光度计	273
10.2.3 原子吸收的定量分析方法	275
10.2.4 测试条件的选择原则	275
10.3 电势分析法	277
10.3.1 电势分析法的基本原理	277
10.3.2 参比电极	277
10.3.3 指示电极	277
10.3.4 pH 的测定	278
10.3.5 离子选择性电极的应用	279
10.3.6 电势滴定法	280
10.4 色谱分析法	280
10.4.1 色谱分析法概述	280
10.4.2 色谱法的基本原理	281
10.4.3 色谱法的发展趋势	284
拓展材料	285
思考题	286
习题	286
第 11 章 元素化学	289
11.1 元素概述	289
11.1.1 元素分布	289
11.1.2 元素分类	289
11.2 s 区元素	290
11.2.1 s 区元素的通性	290

11.2.2 s 区元素重要化合物	291
11.3 p 区元素	293
11.3.1 p 区元素的通性	293
11.3.2 p 区重要元素及其化合物	294
11.4 d 区元素	308
11.4.1 d 区元素的通性	309
11.4.2 d 区重要元素及其化合物	309
11.5 ds 区元素	316
11.5.1 ds 区元素的通性	316
11.5.2 ds 区重要元素及其化合物	317
11.6 f 区元素	321
11.6.1 镧系元素概述	321
11.6.2 锕系元素概述	322
拓展材料	323
思考题	324
习题	324
附录	327
附录一 本书采用的法定计量单位	327
附录二 基本物理常量和本书使用的一些常用量的符号和名称	327
附录三 一些常见单质、离子及化合物的热力学函数(298.15 K, 100 kPa)	328
附录四 一些弱电解质在水溶液中的解离常数(298 K)	333
附录五 常见配离子的标准稳定常数(298.15 K)	335
附录六 一些难溶电解质的溶度积常数(298.15 K)	336
附录七 标准电极电势(298.15 K)	338
附录八 条件电极电势(298.15 K)	343
附录九 EDTA 配合物的 $\lg K_{MY}^{\ominus}$ 值($I=0.1, 293\sim 298\text{ K}$)	344
附录十 EDTA 在不同 pH 时的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	344
附录十一 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	344
附录十二 主族元素的第一电离能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	345
附录十三 主族元素的第一电子亲和能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	345
附录十四 元素的电负性	346
附录十五 常见的离子半径	346
附录十六 一些参考资料和常用的 Internet 资源	346

第 1 章 化学计量、误差与数据处理

【教学目的和要求】

(1) 了解量、量纲、化学计量关系和反应进度的基本概念,掌握化学中常用的量及其单位。

(2) 掌握系统误差、偶然误差、准确度与误差、精密度与偏差的基本概念及有关计算,了解提高分析结果准确度的方法。

(3) 理解有效数字的意义,掌握有效数字的修约和运算规则,掌握平均值置信区间的概念,了解有限测量数据的处理和报告方法。

【教学重点和难点】

(1) 重点内容:有效数字和运算规则;定量分析的误差及表示方法;实验数据的统计处理(测定结果离群值的舍弃,平均值的置信区间,分析结果的报告)。

(2) 难点内容:测量数据的处理及运算结果的有效数字的表示。

计量是指实现单位统一、量值准确可靠的活动。化学是一门定量的科学,这就意味着化学工作中经常会遇到计量问题。例如,称取 40 g 的 Na_2CO_3 ,量取 10 mL 的水,配制 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 等。所有计量结果都被表示为某一数值和某种单位的乘积。选取的单位不同,单位之前的数值也会随之变化。例如将 1 g NaOH 溶于水,配成 250 mL 溶液,其浓度可以表示为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,也可以表示为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 NaOH 固体试剂的纯度低,且比较容易吸收空气中的 CO_2 和水,所以配制的溶液浓度准确性不高。若要比较准确地计量所配制的 NaOH 溶液的浓度,可以用邻苯二甲酸氢钾进行标定,因为 NaOH 与邻苯二甲酸氢钾之间存在着 1 : 1(物质的量比)的确定的计量关系。但是,无论采取什么办法, NaOH 的真实浓度都是不可能测得的,这就涉及计量的误差。所谓误差就是测定结果与客观存在的真实值之间的差异。我们不可能要求计量的误差为零,只可能根据误差的来源、性质、分布和传递规律,设法减少误差,使计量结果的准确度达到要求。同时,还应当掌握计量结果的评价方法,以判断其可靠程度,并对计量结果正确地取舍和表示。本章即从化学中的量和单位,化学反应计量关系,误差理论和有效数字表达,计量结果的数据统计处理等方面来阐述这些问题。

1.1 化学中的计量

1.1.1 量和单位

1. 量和量纲

量,又称物理量,是物体或者现象可以定性区别并能定量测量的属性。

国际上约定的**基本量**有七个,分别是长度(l)、质量(m)、时间(t)、电流(I)、热力学温度(T)、物质的量(n)和发光强度(I_v)。其他量可由基本量通过乘、除、微分、积分等数学运算导出,称为**导出量**,如物质的量浓度(c)、质量摩尔浓度(m)、质量分数(w)等。在表示化学中的量时,可将代表物质的符号标为量的符号的右下标,如 n_1 ;若代表物质的符号为化学式,常将其放入与量的符号平齐的括号内,如 $w(\text{HCl})$ 。



阿伏伽德罗

Amedeo Avogadro

1776—1856

意大利物理学家、化学家。1811年,他发现了阿伏伽德罗定律,即在标准状态,同体积的任何气体都含有相同数目的分子,而与气体的化学组成和物理性质无关。此后,他又发现了阿伏伽德罗常量。

表示一个量是由哪些基本量导出和如何导出的式子,称为此量的**量纲式**或**量纲**。量纲用基本量的量纲符号幂的乘积表示。七个基本量的量纲符号分别是长度(L)、质量(M)、时间(T)、电流(I)、热力学温度(Θ)、物质的量(N)和发光强度(J),用正体大写罗马字母或希腊字母表示,例如体积(L^3),物质的量浓度($\text{N} \cdot \text{L}^{-3}$)。在量纲表达式中,其基本量量纲的全部指数均为零的量称为量纲为一的量,也称纯数。基本量的量纲就是它自身。如果两个量具有不同的量纲,那么这两个量一定不能相加、相减或者相等,这两个量相除也不会得到一个纯数。

2. 量的单位

测量就是计数,即选出某一特定的量作为参考,将待测量与此量进行比较。例如,我们不可能直接测得某一系统的物质的量(n_1),而只能按指定的方法用另一特定系统物质的量(n_0)与该系统物质的量相比。因此,确定量的大小必须选定一定的衡量标准,**量的单位**就是这个用来衡量量大小的标准。例如,国际单位制(SI)规定的比较长度(l)选定的标准是米(m),米便是长度的单位。

量和量的单位是两个不同的概念,它们与数值一起,共同组成对物体或者现象的完整描述,三者之间的关系为:量=数值 $\times$ 量的单位。例如,称得某物质的质量为0.1 kg,表示如下: $m=0.1 \text{ kg}$ 。

3. 物质的量及其单位

七个基本量之一的**物质的量**(n)是用以计量指定的微观基本单元。SI规定**摩尔(mol)**为物质的量的基本单位,其定义为:摩尔是一个系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与0.012 kg ^{12}C 的原子数目相等。0.012 kg ^{12}C 所含的碳原子数目(6.022×10^{23} 个)称为**阿伏伽德罗常量**(N_A)。因此,如果某物质系统中所含的基本单元的数目为 N_A ,则该物质系统的物质的量为1 mol。



能不能说1 mol的氧或1 mol的氢等,为什么?



归纳化学中的常用量及单位。

这里所提到的微观基本单元是指作为计量的基本研究对象,在使用物质的量这个物理量时必须同时指明**基本单元**。物质系统中包含的基本单元可以是分子、原子、离子、电子等微观粒子或这些粒子特定的组合。例如,某体系有 N_A 个 H_2SO_4 分子,既可以表示为1 mol(H_2SO_4),也可以表示为2 mol($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)。前者选择的基本单元是 H_2SO_4 ,后者选择的基本单元为($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)。基本单元的化学式不仅在表示物质的量 n 时必须始终给出,而且在表示含有物质的量的所有其他导出量,如物质的量浓度、质量摩尔浓度、物质的量分数(摩尔分数)、摩尔量、偏摩尔量或反应速率时,都必须

始终给出。

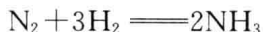
另外,还必须注意的是物质的量的定义,同其他任何量的定义一样,与单位的选择无关。因此,将物质的量称为摩尔数,就如同将质量称为千克数一样,在语法上是错误的。

本书中涉及的其他常用的物理量及单位见附录一和附录二。

1.1.2 化学反应中的计量关系

1. 应用化学方程式的计算

化学反应方程式是根据质量守恒定律,用元素符号和化学式表示化学变化中质量关系的式子。例如,合成氨反应表示如下



上式是一个已配平的化学反应方程式。它表明化学反应中各物质的物质的量之比等于其化学式前的系数之比。

2. 化学计量数

对任一化学反应



移项表示为

$$0 = -c\text{C} - d\text{D} + y\text{Y} + z\text{Z}$$

随着化学反应的不断进行,反应物 C、D 的量持续减少,生成物 Y、Z 的量持续增加。因此令

$$-c = \nu_{\text{C}}, -d = \nu_{\text{D}}, y = \nu_{\text{Y}}, z = \nu_{\text{Z}}$$

则有

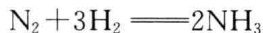
$$0 = \nu_{\text{C}}\text{C} + \nu_{\text{D}}\text{D} + \nu_{\text{Y}}\text{Y} + \nu_{\text{Z}}\text{Z}$$

此式为该反应的化学计量式的通式,可简写为

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}\text{B} \quad (1-1)$$

式中: B 表示参加反应的分子、原子或离子; ν_{B} 既可以是整数,也可以是分数,称为物质 B 的**化学计量数**。化学计量数表示相应物质在反应中变化的量,规定反应物的化学计量数为负,而产物的化学计量数为正。 ν_{C} 、 ν_{D} 、 ν_{Y} 、 ν_{Z} 分别为物质 C、D、Y、Z 的化学计量数。同一化学反应中,化学计量数随化学反应方程式书写方法的不同而不同。

仍以合成氨的反应为例



移项得

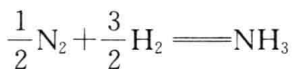
$$0 = -\text{N}_2 - 3\text{H}_2 + 2\text{NH}_3 = \nu(\text{N}_2)\text{N}_2 + \nu(\text{H}_2)\text{H}_2 + \nu(\text{NH}_3)\text{NH}_3$$

$\nu(\text{N}_2) = -1$, $\nu(\text{H}_2) = -3$, $\nu(\text{NH}_3) = 2$, 分别对应于该反应方程式中物质 N_2 、 H_2 、 NH_3 的化学计量数,表示在该反应中每消耗 1 mol N_2 、3 mol H_2 ,就生成 2 mol NH_3 。

若该合成氨反应的化学反应方程式为



化学反应方程式的系数与化学计量数有何异同点?



则参加该化学反应各物质的化学计量数分别为

$$\nu(\text{N}_2) = -\frac{1}{2}, \nu(\text{H}_2) = -\frac{3}{2}, \nu(\text{NH}_3) = 1$$

3. 反应进度

反应进度用以描述化学反应进行的程度。对于任一化学反应



当反应进行到某一阶段时,各物质物质的量变化分别为 Δn_{C} 、 Δn_{D} 、 Δn_{Y} 、 Δn_{Z} ,则

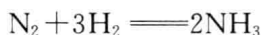
$$\frac{\Delta n_{\text{C}}}{\nu_{\text{C}}} = \frac{\Delta n_{\text{D}}}{\nu_{\text{D}}} = \frac{\Delta n_{\text{Y}}}{\nu_{\text{Y}}} = \frac{\Delta n_{\text{Z}}}{\nu_{\text{Z}}}$$

反应进度定义为

$$\xi = \frac{n_{\text{B}} - n_{\text{B}}(0)}{\nu_{\text{B}}} = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}} \quad (1-2)$$

式中: $n_{\text{B}}(0)$ 表示反应起始时物质 B 的物质的量; n_{B} 为反应进行到 t 时刻时物质 B 的物质的量; ν_{B} 为物质 B 的化学计量数; ξ 为反应进度,其单位为 mol。 ξ 值可取正整数、正分数,也可以为零。

例如,对于合成氨反应



$\nu(\text{N}_2) = -1, \nu(\text{H}_2) = -3, \nu(\text{NH}_3) = 2$, 当 $\xi_0 = 0$ 时,若有足够量的 N_2 和

H_2 , 而 $n(\text{NH}_3) = 0$, 根据 $\xi = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}}$, Δn_{B} 与 ξ 的对应关系如下

	$\Delta n(\text{N}_2)/\text{mol}$	$\Delta n(\text{H}_2)/\text{mol}$	$\Delta n(\text{NH}_3)/\text{mol}$	ξ/mol
起始时刻	0	0	0	0
N_2 消耗 $\frac{1}{2}$ mol 时	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
N_2 消耗 1 mol 时	-1	-3	2	1
N_2 消耗 2 mol 时	-2	-6	4	2

可见,对于同一化学反应, ξ 的值与选用哪种反应物或产物来表示无关。但是,对同一化学反应,如果化学反应计量方程式的写法不同(ν_{B} 不同),则在物质的量变化相同的情况下, ξ 不同。

化学反应方程式	$\Delta n(\text{N}_2)/\text{mol}$	ξ/mol
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	-1	1
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$	-1	2

反应进度是计算化学反应中质量和能量变化以及化学反应速率时常用的物理量,应用此量时必须指明相应化学反应计量关系。

1.2 测量或计量中的误差和有效数字

测量或计量中的误差,就是测定值和真值之差。在化学史上,有一个与误差有关的有趣的故事。

1785年,卡文迪许做了一个实验:他将电火花通过寻常空气和氧气的混合体,想把其中的氮全部氧化掉,产生的 NO_2 用苛性钾吸收。经过三个星期的实验,他发现还有一个体积不超过原来空气 $1/120$ 的微小空气泡仍然未被吸收。对于这一重要的微小差异,卡文迪许本人和其他科学家并没有给予重视和继续研究,反而错误地推论:假如电火花通过的时间再继续延长,就不会有残余空气泡的存留。

1892年,瑞利经过长达10年的测定,宣布氢和氧的相对原子质量之比实际上不是 $1:16$,而是 $1:15.882$ 。他还测定了氮的密度,发现从液态空气中分馏出来的氮,与从 NH_4NO_2 中分离出来的氮,密度有微小却是不可忽略的偏差。从液态空气中分馏出来的氮,密度为 $1.2572 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,而用化学方法从 NH_4NO_2 直接得到的氮,密度为 $1.2505 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,两者数值相差千分之几,在小数点后第三位不相同。他并没有放弃这些微小的差异,于是和化学家莱姆塞一起研究,重复卡文迪许的实验,终于发现了一种新的化学元素——氩。

回顾氩元素发现的历史可以发现,在科学实验中,微小差异(实际上就是系统误差)常常严重地歪曲实验的真正结果,从而导致错误的结论。误差是客观存在的,了解分析过程中误差产生的原因及其规律,采取减少误差的有效措施,使测定结果尽量接近真实值是分析工作者的重要任务。

1.2.1 误差分类

定量分析的误差根据产生原因不同分为系统误差和偶然误差两大类。

1. 系统误差

系统误差是指在一定的实验条件下,由某种固定的原因使测定结果系统偏高或偏低的误差。系统误差具有单向性,多次重复出现,其大小及正、负值基本恒定等特点。理论上讲,只要找到产生误差的原因,就可以消除系统误差的影响。因此,系统误差又称可测误差。根据系统误差产生的原因,可以把系统误差分为方法误差、仪器误差、试剂误差和操作误差等。

(1) 方法误差:由分析方法本身造成的误差。例如,重量分析中,由于沉淀的溶解、共沉淀现象等产生的误差;滴定分析时,由于化学计量点和滴定终点不符合而造成的误差等。

(2) 仪器误差:由于仪器本身不够精确而造成的误差。例如,砝码磨损,移液管、滴定管等容量器皿刻度不准等。

(3) 试剂误差:来源于试剂不纯的误差。例如,试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质。

(4) 操作误差:操作人员一些生理上或习惯上的原因而造成的不正确的



卡文迪许
Henry Cavendish
1731—1810

英国化学家、物理学家。他研究了空气的组成,确定了水的成分,发现了硝酸。他还通过扭秤实验验证了牛顿的万有引力定律,确定了引力常数和地球平均密度。



瑞利
Baron Rayleigh
1842—1919

英国化学家、物理学家。由于在气体密度的研究中发现氩而获得1904年的诺贝尔物理学奖。

分析操作导致的误差。例如,辨别滴定终点的颜色时,有的人偏深,有的人偏浅;在读取刻度值时,有的人偏高,有的人偏低等。

2. 偶然误差

偶然误差又称随机误差,由随机的偶然的原因造成,在分析操作中是不可避免的。例如,由于环境温度、湿度和气压的微小波动而引起的仪器的微小变化,天平和滴定管最后一位读数的不确定性等。偶然误差的特点是其大小和正、负值都不固定,无法测量,也不可能加以校正,所以又称为不可测误差。



高斯

Johann Carl
Friedrich Gauss

1777—1855

德国著名数学家、物理学家、天文学家、测量学家。

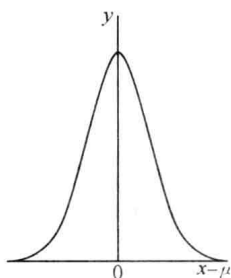


图 1-1 偶然误差的正态分布曲线

偶然误差的出现表面上极无规律,可大可小,可正可负。但是,如果进行反复多次测定,就会发现偶然误差的出现其实符合统计规律,即正态分布规律。这一规律可用正态分布曲线(又称高斯分布曲线,图 1-1)来表示,图中横轴 $x - \mu$ 表示测量值 x 与真值 μ 之差,即偶然误差,纵轴 y 表示偶然误差出现的概率密度的大小。由图可见:①正态分布曲线以 $x = \mu$ 这条直线为对称轴,这表明在无限次测量中,绝对值相等的正、负误差出现的概率基本相等;②绝对值小,误差出现的概率大,绝对值大,误差出现的概率小,绝对值特大,误差出现的概率更小。

除了系统误差和偶然误差外,在分析过程还会遇到由于过失和差错造成的所谓的“过失误差”,如读错刻度、记录和计算错误及加错试剂等。其实这是一种错误,是由于操作者主观责任心不强、不按操作规程办事等原因造成的。它是应该也是完全可以避免的,不在误差讨论之列。

1.2.2 误差的表征与表示



式(1-3)、(1-4)中 x 为单次测定值,如果进行了数次平行测定,则常用全部测定结果的算术平均值 $\bar{x}$ 来代替。统计学证明,在消除系统误差的前提下,一组平行测定值的平均值是最可信赖的值,它反映了该组数据的集中趋势。

由以上分析可知,误差是测量值(x)与真实值(μ)之间的差异,是由分析方法或分析测量系统存在的系统误差和偶然误差两者综合决定的。通常用**准确度**表示分析结果与真值的接近程度。准确度常用绝对误差、相对误差和加标回收率表示。

1. 绝对误差和相对误差

绝对误差是指测量值 x 与真值 μ 之差,以 E 表示

$$E = x - \mu \quad (1-3)$$

相对误差是指绝对误差与真值的比值,常以 E_r 或 $E\%$ 表示

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-4)$$

从以上两式可以看出,绝对误差和相对误差都表示分析结果与真实值的偏离程度,数值越小表示测量值和真值越接近,其准确度越高;反之,数值越大,分析结果的准确度就越差。若测量值大于真值,误差为正值,称为分析结果偏高;若测定值小于真值,误差为负值,称为分析结果偏低。