



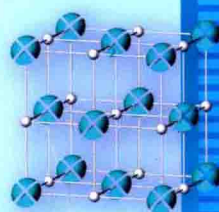
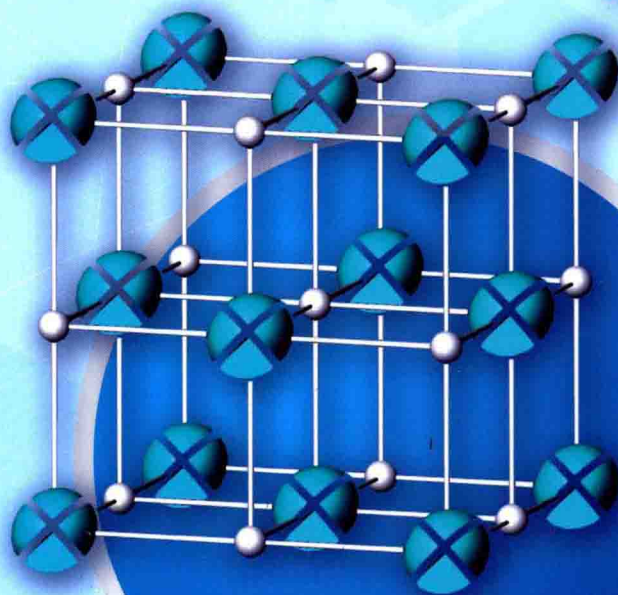
高等学校“十二五”规划教材

WUJI JI FENXI HUAXUE

# 无机及分析化学

■ 刘 耘 周 磊 主 编

■ 杜登学 谭学杰 副主编



化学工业出版社



高等学校“十二五”规划教材

WUJI JI FENXI HUAXUE

# 无机及分析化学

■ 刘 耘 周 磊 主 编

■ 杜登学 谭学杰 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书在保证系统性和基础性的前提下,将无机化学和分析化学进行了充分融合,避免了简单重复。

全书共 13 章,包括绪论、误差与数据处理、化学热力学与化学动力学基础、酸碱平衡与酸碱滴定法、沉淀溶解平衡与沉淀分析法、氧化还原平衡与氧化还原滴定法、配位平衡与配位滴定法、原子结构、分子结构与晶体结构、主族元素、过渡元素、吸光光度法概述、常见混合离子的定性分析等内容。本书将四大平衡与滴定进行了有机整合,充分体现了理论与实际的结合,有利于学生理解与掌握;元素部分注重突出通性和规律性,并与分析化学中的离子鉴定相结合,可增加学生学习时的趣味性;每章后面的典型习题和答案有助于学生对所学知识的检验和巩固。

本书可作为高等院校化工、制药、应用化学、生工、食品、造纸、皮革、环工、材料、化学等各专业的教材,也可供相关专业的师生参考使用。



图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/刘耘,周磊主编. —北京:化学工业出版社,2015.8

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-24244-0

I. ①无… II. ①刘…②周… 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 (2015) 第 123883 号

责任编辑:宋林青  
责任校对:边涛

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 27 彩插 1 字数 675 千字 2015 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:45.00 元

版权所有 违者必究

# 《无机及分析化学》编写组

主 编：刘 耘 周 磊

副主编：杜登学 谭学杰

编 者(以姓氏笔画为序)：

王凤艳 王永刚 刘 耘 杜登学

李 艳 周 磊 姜海辉 夏翠丽

谭学杰 邢殿香 汤桂梅

# 前言

## Preface

无机化学和分析化学是高等工科院校化工、制药、应用化学、生工、食品、造纸、皮革、环工、材工、材化、高分子、化学等有关专业必修的化学基础课。原课程体系中这两门基础课在部分内容上出现交叉式重复，还有部分内容与后续课程重复。因此我们对这两门课程进行了整合，新编教材以教育部化学类专业教学指导委员会“无机化学课程教学基本要求”和“分析化学课程教学基本要求”为依据，结合我们多年的教学经验，注重加强两门课程之间的有机联系，减少了不必要的课程重复。本教材综合起来有以下几个主要特点。

1. 将两门课程重复的内容进行适当合并，如：有效数字与误差，酸碱理论与酸碱平衡等，使重点更加突出。

2. 将两门课程相关的内容进行有机结合，如：酸碱平衡与酸碱滴定；沉淀溶解平衡与沉淀分析；氧化还原平衡与氧化还原滴定；配位平衡与配位滴定。使其充分体现理论与实际的结合，更利于学生理解和掌握。

3. 将两门课程中与其他后续课重复的内容进行适当删减，主要涉及化学热力学、氧化还原、分子结构等章节中的部分内容，更突出无机及分析化学的特点。

4. 将无机化学中的元素部分进行适当综合与归并，突出其通性和规律性，并与分析化学中的离子鉴定相联系，进一步增加学生学习的趣味性，突出元素化学在分析化学中的重要性。

5. 贯彻我国法定计量单位。

本书共分13章，由齐鲁工业大学刘耘、周磊主编，参加编写工作的还有杜登学、谭学杰、姜海辉、夏翠丽、王凤艳、邢殿香、汤桂梅、李艳、王永刚。全书由刘耘、周磊统稿、定稿。

本书简明扼要，可供一般工科院校大化工类各专业学生使用，也可供其他院校有关专业的师生参考使用。

本书的编写及出版得到了齐鲁工业大学和化学工业出版社的大力支持和帮助，在此谨表诚挚的谢意。

限于编者水平，在教材处理、编写方面难免有纰漏和不妥之处，敬请读者不吝批评指正。

编者

2015年5月

# 目录

## Contents

### ◎ 第1章 绪论

1

- |                                     |   |                                 |   |
|-------------------------------------|---|---------------------------------|---|
| 1.1 无机及分析化学课程的地位<br>和作用 .....       | 1 | 1.2.4 物质组成的化学分析法及<br>有关理论 ..... | 3 |
| 1.2 无机及分析化学课程的基本内容<br>和教学基本要求 ..... | 2 | 1.2.5 比色分析和分光光度分析 .....         | 3 |
| 1.2.1 近代物质结构理论 .....                | 2 | 1.3 定量分析方法简介 .....              | 3 |
| 1.2.2 化学平衡理论 .....                  | 2 | 1.3.1 化学分析方法 .....              | 4 |
| 1.2.3 元素化学 .....                    | 2 | 1.3.2 仪器分析方法 .....              | 4 |

### ◎ 第2章 误差与数据处理

6

- |                        |    |                       |    |
|------------------------|----|-----------------------|----|
| 2.1 基本概念和术语 .....      | 6  | 2.3.1 选择合适的分析方法 ..... | 13 |
| 2.1.1 准确度和误差 .....     | 6  | 2.3.2 消除系统误差 .....    | 13 |
| 2.1.2 精密度和偏差 .....     | 8  | 2.3.3 减小测量误差 .....    | 14 |
| 2.1.3 准确度与精密度的关系 ..... | 9  | 2.3.4 减小偶然误差 .....    | 15 |
| 2.2 有限实验数据的数理统计 .....  | 10 | 2.4 有效数字及运算规则 .....   | 15 |
| 2.2.1 置信区间和置信度 .....   | 10 | 2.4.1 有效数字 .....      | 15 |
| 2.2.2 平均值的置信区间 .....   | 11 | 2.4.2 有效数字的修约规则 ..... | 16 |
| 2.2.3 可疑数据的取舍 .....    | 12 | 2.4.3 有效数字的运算规则 ..... | 16 |
| 2.3 提高分析结果准确度的方法 ..... | 13 | 习题 .....              | 17 |

### ◎ 第3章 化学热力学与化学动力学基础

19

- |                               |    |                      |    |
|-------------------------------|----|----------------------|----|
| 3.1 热力学第一定律 .....             | 19 | 3.2 热化学 .....        | 21 |
| 3.1.1 基本概念 .....              | 19 | 3.2.1 反应热与反应焓变 ..... | 22 |
| 3.1.2 热力学第一定律——能量<br>守恒 ..... | 21 | 3.2.2 热化学方程式 .....   | 23 |
|                               |    | 3.2.3 反应热的求算 .....   | 24 |

|                        |    |                                |    |
|------------------------|----|--------------------------------|----|
| 3.3 化学平衡 .....         | 26 | 3.5 化学平衡的移动 .....              | 39 |
| 3.3.1 化学平衡状态 .....     | 26 | 3.5.1 浓度对化学平衡的影响 .....         | 39 |
| 3.3.2 化学平衡常数 .....     | 27 | 3.5.2 压力对化学平衡的影响 .....         | 40 |
| 3.3.3 标准平衡常数 .....     | 29 | 3.5.3 温度对化学平衡的影响 .....         | 40 |
| 3.3.4 多重平衡规则 .....     | 30 | 3.6 化学反应速率 .....               | 44 |
| 3.3.5 化学平衡的有关计算 .....  | 31 | 3.6.1 化学反应速率的概念和表示<br>方法 ..... | 44 |
| 3.4 化学反应方向和限度的判断 ..... | 33 | 3.6.2 化学反应速率理论 .....           | 45 |
| 3.4.1 化学反应的自发性 .....   | 33 | 3.6.3 影响化学反应速率的因素 .....        | 47 |
| 3.4.2 化学反应的熵变 .....    | 34 | 习题 .....                       | 52 |
| 3.4.3 化学反应方向的判据 .....  | 35 |                                |    |
| 3.4.4 化学反应限度的判据 .....  | 37 |                                |    |

## ◎ 第4章 酸碱平衡与酸碱滴定法

57

|                                   |    |                               |     |
|-----------------------------------|----|-------------------------------|-----|
| 4.1 酸碱平衡的理论基础 .....               | 57 | 4.4.2 滴定分析法分类及<br>滴定方式 .....  | 82  |
| 4.1.1 酸碱解离理论 .....                | 57 | 4.4.3 基准物质和标准溶液 .....         | 83  |
| 4.1.2 酸碱质子理论 .....                | 62 | 4.4.4 滴定分析中的计算 .....          | 85  |
| 4.2 酸碱溶液有关组分浓度和溶液<br>pH值的计算 ..... | 66 | 4.5 酸碱滴定法 .....               | 89  |
| 4.2.1 分布系数和分布曲线 .....             | 66 | 4.5.1 酸碱滴定曲线和指示剂<br>的选择 ..... | 89  |
| 4.2.2 酸碱溶液 pH 值的计算 .....          | 68 | 4.5.2 酸碱标准溶液的配制<br>和标定 .....  | 97  |
| 4.3 缓冲溶液及酸碱指示剂 .....              | 76 | 4.5.3 酸碱滴定法应用示例 .....         | 98  |
| 4.3.1 缓冲溶液 .....                  | 76 | 4.5.4 终点误差 .....              | 100 |
| 4.3.2 酸碱指示剂 .....                 | 78 | 习题 .....                      | 101 |
| 4.4 滴定分析法概述 .....                 | 81 |                               |     |
| 4.4.1 滴定分析的基本过程 .....             | 81 |                               |     |

## ◎ 第5章 沉淀溶解平衡与沉淀分析法

105

|                         |     |                       |     |
|-------------------------|-----|-----------------------|-----|
| 5.1 沉淀溶解平衡 .....        | 105 | 5.3.2 沉淀的形成过程 .....   | 117 |
| 5.1.1 沉淀溶解平衡的特征常数 ..... | 105 | 5.3.3 影响沉淀纯度的因素 ..... | 118 |
| 5.1.2 影响沉淀溶解度的因素 .....  | 106 | 5.3.4 沉淀条件的选择 .....   | 119 |
| 5.2 溶度积规则及应用 .....      | 110 | 5.4 沉淀分析法 .....       | 121 |
| 5.2.1 溶度积规则 .....       | 110 | 5.4.1 重量分析法 .....     | 121 |
| 5.2.2 溶度积规则的应用 .....    | 111 | 5.4.2 沉淀滴定法 .....     | 122 |
| 5.3 沉淀的形成与沉淀条件 .....    | 116 | 习题 .....              | 126 |
| 5.3.1 沉淀的类型 .....       | 116 |                       |     |

## ◎ 第 6 章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法

130

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| 6.1 氧化还原的基本概念及其反应                                        |     |
| 方程式的配平 .....                                             | 130 |
| 6.1.1 氧化还原的基本概念 .....                                    | 130 |
| 6.1.2 氧化还原反应方程式的配平方法 .....                               | 131 |
| 6.2 原电池及电极电势 .....                                       | 133 |
| 6.2.1 原电池 .....                                          | 133 |
| 6.2.2 电极电势的产生 .....                                      | 135 |
| 6.2.3 标准电极电势 .....                                       | 135 |
| 6.2.4 标准电极电势的理论计算 ..                                     | 137 |
| 6.2.5 影响电极电势的因素——能斯特方程式 .....                            | 138 |
| 6.2.6 条件电极电势 .....                                       | 140 |
| 6.3 电极电势的应用 .....                                        | 142 |
| 6.3.1 原电池正、负极的判断及电动势的计算 .....                            | 142 |
| 6.3.2 判断氧化还原反应的方向和次序 .....                               | 143 |
| 6.3.3 判断氧化还原反应的限度 ..                                     | 145 |
| 6.3.4 计算解离常数 $K_i^\ominus$ 和溶度积常数 $K_{sp}^\ominus$ ..... | 146 |
| 6.3.5 元素标准电极电势图及其应用 .....                                | 147 |
| 6.4 氧化还原滴定法基本原理 .....                                    | 149 |
| 6.4.1 氧化还原滴定法定量滴定的依据 .....                               | 150 |
| 6.4.2 氧化还原滴定曲线 .....                                     | 150 |
| 6.4.3 氧化还原指示剂 .....                                      | 154 |
| 6.4.4 氧化还原滴定预处理 .....                                    | 155 |
| 6.5 常用的氧化还原滴定法 .....                                     | 157 |
| 6.5.1 高锰酸钾法 .....                                        | 157 |
| 6.5.2 重铬酸钾法 .....                                        | 159 |
| 6.5.3 碘量法 .....                                          | 160 |
| 6.5.4 其他氧化还原滴定法 .....                                    | 163 |
| 6.5.5 氧化还原滴定法结果计算示例 .....                                | 164 |
| 习题 .....                                                 | 165 |

## ◎ 第 7 章 配位平衡与配位滴定法

169

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 7.1 配合物的基本概念 .....                  | 169 |
| 7.1.1 配合物的定义 .....                  | 169 |
| 7.1.2 配合物的组成 .....                  | 170 |
| 7.1.3 配合物的化学式和命名 .....              | 171 |
| 7.1.4 螯合物 .....                     | 172 |
| 7.2 配合物的稳定性 .....                   | 174 |
| 7.2.1 配位解离平衡和平衡常数 ..                | 174 |
| 7.2.2 配离子稳定常数的应用 .....              | 176 |
| 7.3 EDTA 及其配合物的稳定性 .....            | 179 |
| 7.3.1 EDTA 的解离平衡 .....              | 179 |
| 7.3.2 EDTA 与金属离子配合物的稳定性 .....       | 180 |
| 7.3.3 影响 EDTA 金属离子配合物稳定性的外部因素 ..... | 181 |
| 7.4 配位滴定法 .....                     | 185 |
| 7.4.1 配位滴定曲线 .....                  | 185 |
| 7.4.2 金属指示剂 .....                   | 187 |
| 7.4.3 提高配位滴定选择性的途径 .....            | 190 |
| 7.4.4 配位滴定方式及应用 .....               | 194 |
| 7.4.5 配位滴定法结果计算示例 ..                | 195 |
| 习题 .....                            | 195 |



## ◎ 第 8 章 原子结构

199

- 8.1 氢原子光谱和玻尔理论 ..... 199
  - 8.1.1 氢原子光谱 ..... 199
  - 8.1.2 玻尔理论 ..... 200
- 8.2 量子力学原子模型 ..... 202
  - 8.2.1 微观粒子的运动规律 ..... 202
  - 8.2.2 波函数和原子轨道 ..... 203
  - 8.2.3 四个量子数 ..... 205
- 8.3 多电子原子核外电子的分布 ..... 207
  - 8.3.1 多电子原子轨道的能级 ..... 207
  - 8.3.2 基态原子中电子的分  
布原理 ..... 210
  - 8.3.3 基态原子中电子的分布 ..... 210
  - 8.3.4 简单基态阳离子的  
电子分布 ..... 215
- 8.4 元素周期系和元素基本  
性质的周期性 ..... 215
  - 8.4.1 原子的电子层结构和  
元素周期系 ..... 215
  - 8.4.2 元素基本性质的周期性 ..... 217
- 习题 ..... 221

## ◎ 第 9 章 分子结构与晶体结构

224

- 9.1 键参数 ..... 224
  - 9.1.1 键能 ..... 224
  - 9.1.2 键长 ..... 225
  - 9.1.3 键角 ..... 225
- 9.2 晶体及其内部结构 ..... 226
  - 9.2.1 晶体的特征 ..... 226
  - 9.2.2 晶体的内部结构 ..... 227
- 9.3 离子键和离子晶体 ..... 229
  - 9.3.1 离子的特征 ..... 229
  - 9.3.2 离子键的形成及特征 ..... 230
  - 9.3.3 离子晶体的特征和性质 ..... 231
  - 9.3.4 离子晶体的稳定性 ..... 231
  - 9.3.5 三种典型的 AB 型离子  
晶体 ..... 232
  - 9.3.6 离子半径比与晶体构型 ..... 233
- 9.4 共价键和原子晶体 ..... 234
  - 9.4.1 现代价键理论 ..... 234
  - 9.4.2 杂化轨道理论 ..... 237
  - 9.4.3 分子轨道理论 ..... 241
  - 9.4.4 原子晶体 ..... 247
- 9.5 金属键和金属晶体 ..... 248
  - 9.5.1 金属晶体 ..... 248
  - 9.5.2 金属键——改性共价键  
理论 ..... 249
- 9.6 分子间力、氢键和分子  
晶体 ..... 250
  - 9.6.1 分子的极性和极化 ..... 250
  - 9.6.2 分子间作用力 ..... 252
  - 9.6.3 氢键 ..... 254
  - 9.6.4 分子晶体 ..... 255
  - 9.6.5 晶体的四种基本类型对比 ..... 256
- 9.7 配合物的化学键理论 ..... 257
  - 9.7.1 价键理论 ..... 257
  - 9.7.2 晶体场理论 ..... 261
- 习题 ..... 267

## ◎ 第 10 章 主族元素

270

- 10.1 非金属元素通论 ..... 270
  - 10.1.1 非金属单质 ..... 271

|                            |     |                                  |     |
|----------------------------|-----|----------------------------------|-----|
| 10.1.2 非金属元素的氢化物 .....     | 274 | 10.2.6 硅的重要化合物 .....             | 301 |
| 10.1.3 非金属含氧酸及其盐 .....     | 275 | 10.3 主族金属元素 .....                | 302 |
| 10.2 常见的重要非金属元素及其化合物 ..... | 278 | 10.3.1 主族金属元素的基本性质和单质的主要性质 ..... | 302 |
| 10.2.1 常见的卤素及其化合物 .....    | 278 | 10.3.2 主族金属元素氧化物和氢氧化物的酸碱性 .....  | 308 |
| 10.2.2 常见的氧和硫的主要化合物 .....  | 284 | 10.3.3 主族金属元素主要化合物的氧化还原性 .....   | 309 |
| 10.2.3 氮和磷及其常见的重要化合物 ..... | 290 | 10.3.4 主族金属元素的重要盐类 .....         | 310 |
| 10.2.4 硼的重要化合物 .....       | 296 | 习题 .....                         | 314 |
| 10.2.5 碳的重要化合物 .....       | 298 |                                  |     |

## ◎ 第 11 章 过渡元素

117

|                            |     |                          |     |
|----------------------------|-----|--------------------------|-----|
| 11.1 过渡元素的通性 .....         | 317 | 11.4.1 铁、钴、镍单质 .....     | 335 |
| 11.1.1 原子的电子层结构 .....      | 317 | 11.4.2 铁、钴、镍的主要化合物 ..... | 335 |
| 11.1.2 原子半径和离子半径 .....     | 318 | 11.5 铜族元素 .....          | 341 |
| 11.1.3 氧化值 .....           | 318 | 11.5.1 铜、银、金单质 .....     | 341 |
| 11.1.4 过渡元素单质的金属活性变迁 ..... | 319 | 11.5.2 铜族元素的主要化合物 .....  | 342 |
| 11.1.5 配位性质 .....          | 320 | 11.6 锌族元素 .....          | 347 |
| 11.1.6 过渡元素配合物的颜色 .....    | 320 | 11.6.1 锌、镉、汞单质 .....     | 347 |
| 11.1.7 其他物理化学性质 .....      | 321 | 11.6.2 锌族元素的主要化合物 .....  | 348 |
| 11.2 钛、钒 .....             | 321 | 11.7 镧系元素和锕系元素 .....     | 353 |
| 11.2.1 钛 .....             | 321 | 11.7.1 镧系元素的通性 .....     | 353 |
| 11.2.2 钒 .....             | 324 | 11.7.2 镧系收缩 .....        | 353 |
| 11.3 铬、锰 .....             | 326 | 11.7.3 镧系元素的重要化合物 .....  | 354 |
| 11.3.1 铬 .....             | 326 | 11.7.4 锕系元素的通性 .....     | 355 |
| 11.3.2 锰 .....             | 331 | 11.7.5 镧系和锕系元素的用途 .....  | 356 |
| 11.4 铁、钴、镍 .....           | 334 | 习题 .....                 | 357 |

## ◎ 第 12 章 吸光光度法概述

361

|                                |     |                           |     |
|--------------------------------|-----|---------------------------|-----|
| 12.1 吸光光度法的基本原理 .....          | 361 | 因素 .....                  | 364 |
| 12.1.1 物质对光的选择性吸收 .....        | 361 | 12.2 可见分光光度法简介 .....      | 365 |
| 12.1.2 光的吸收基本定律——朗伯-比耳定律 ..... | 362 | 12.2.1 分光光度计的基本构造 .....   | 365 |
| 12.1.3 偏离朗伯-比耳定律的              |     | 12.2.2 显色反应和显色条件的选择 ..... | 366 |

|                        |     |          |     |
|------------------------|-----|----------|-----|
| 12.2.3 光度测量条件的选择 ..... | 369 | 习题 ..... | 374 |
| 12.2.4 分光光度法的应用 .....  | 371 |          |     |

## 第 13 章 常见混合离子的定性分析

377

|                                |     |                                     |     |
|--------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|
| 13.1 概述 .....                  | 377 | 13.2.3 硫化氢系统分析法的<br>详细讨论 .....      | 385 |
| 13.1.1 鉴定反应进行的条件 .....         | 377 | 13.2.4 硫化氢气体的代用品——<br>硫代乙酰胺简介 ..... | 389 |
| 13.1.2 鉴定反应的灵敏度 .....          | 378 | 13.2.5 常见阳离子的鉴定反应 .....             | 390 |
| 13.1.3 鉴定反应的选择性 .....          | 379 | 13.3 常见阴离子的分别分析 .....               | 394 |
| 13.1.4 系统分析和分别分析 .....         | 380 | 13.3.1 阴离子分析试液的制备 .....             | 395 |
| 13.1.5 空白实验和对照实验 .....         | 380 | 13.3.2 阴离子的初步分析 .....               | 395 |
| 13.2 常见阳离子的系统分析 .....          | 381 | 13.3.3 常见阴离子的鉴定 .....               | 396 |
| 13.2.1 常见阳离子与常用试剂<br>的反应 ..... | 381 | 习题 .....                            | 398 |
| 13.2.2 常用的系统分析法 .....          | 381 |                                     |     |

## 附录

400

|                                           |     |                                          |     |
|-------------------------------------------|-----|------------------------------------------|-----|
| 附录 1 本书所用单位制的几点<br>说明 .....               | 400 | 附录 5 标准电极电势<br>( 298.15K ) .....         | 410 |
| 附录 2 标准热力学数据<br>( 298.15K ) .....         | 402 | 附录 6 条件电极电位 $\varphi^{\ominus'}$ .....   | 413 |
| 附录 3 弱酸和弱碱的解离常数 .....                     | 406 | 附录 7 配合物的稳定常数 .....                      | 415 |
| 附录 4 微溶化合物的溶度积<br>( 18~25℃, $I=0$ ) ..... | 408 | 附录 8 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值 ..... | 419 |
|                                           |     | 附录 9 一些化合物的相对分子<br>质量 .....              | 419 |

## 主要参考文献

422

# 第 1 章

## 绪论

### 1.1 无机及分析化学课程的地位和作用

无机化学是化学最早发展起来的一门分支学科，其研究对象是元素及其化合物（碳氢化合物及其衍生物除外）。19 世纪 60 年代元素周期律的发现，奠定了现代无机化学的基础。20 世纪以来，随着原子能工业、半导体材料工业的崛起，宇航、能源、生化等领域的出现和发展，无机化学不论在理论还是实践方面都有了新的突破。无机化学在继续发展自身的同时，也与其他学科进行交叉渗透，形成了诸如生物无机化学、无机材料化学、无机高分子化学、有机金属化学等学科，这些学科为无机化学的发展开辟了新的途径，也给无机化学带来了无限潜力。

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学，是研究物质及其变化规律的重要方法之一，是化学学科的一个重要分支。分析化学包括成分分析和结构分析两个方面。成分分析主要可以分为定性分析和定量分析两部分。定性分析的目的在于确定物质的组成；定量分析的目的是确定物质各组成部分的含量。在实际工作中，首先须了解物质的定性组成，然后根据测定要求选择适当的定量分析方法。分析方法分为化学分析法和仪器分析法。化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法；仪器分析法则利用特定仪器，以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法。在化学学科的发展及与化学有关的各科学领域中，分析化学都有着举足轻重的地位。几乎任何科学研究，只要涉及化学现象，分析化学就要作为一种手段被运用其中。

无机及分析化学课程是对原来无机化学和分析化学课程的基本理论、基本知识进行优化组合、有机结合而成的一门课程。无机及分析化学课程是高等工科院校化工、轻工、应用化学、生物工程、食品等有关专业及农林医学院校相近专业必修的第一门化学基础课。它是培养上述几类专业技术人才整体知识结构及能力结构的重要组成部分，同时也是后续化学课程的基础。

学习无机及分析化学课程的目的是理解并掌握物质结构的基础理论、化学反应的基本原理及其具体应用、元素化学的基本知识等，同时培养运用无机及分析化学的理论去解决一般无机及分析化学问题的能力。

## 1.2° 无机及分析化学课程的基本内容和教学基本要求

### 1.2.1 近代物质结构理论

这部分教学内容主要是通过研究原子结构、分子结构和晶体结构，了解物质的性质、化学变化与物质结构之间的关系。

要求初步了解原子能级、微观粒子的波粒二象性、原子轨道（波函数）和电子云等描述原子核外电子运动的近代概念。熟悉四个量子数对原子核外电子运动状态的描述。熟悉 s、p、d 原子轨道的形状和伸展方向。掌握原子核外电子排布的一般规律和各区元素原子电子层结构的特征。会从原子半径、电子层构型和有效核电荷来了解元素的性质。熟悉电离能、电子亲合能和电负性的周期性变化。

从价键理论理解共价键的形成、特点（方向性、饱和性）和类型（ $\sigma$  键、 $\pi$  键）。了解分子或离子的构型与杂化轨道类型的关系。了解分子轨道的概念。

从自由电子概念理解金属键的形成和特性（无方向性、无饱和性）。能用金属键说明金属的共性（光泽性、延展性、导电性和导热性等）。

了解晶体、非晶体的概念。理解不同类型晶体的特性。熟悉三种典型离子晶体的结构特征，理解晶格能对离子化合物熔点、硬度的影响。

了解分子间力、氢键及其对物质性质的影响。

掌握配合物的基本概念，熟悉配合物的价键理论。

### 1.2.2 化学平衡理论

这部分内容主要是研究化学平衡原理以及平衡移动的一般规律，具体讨论酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡。

要求了解化学反应速率方程（质量作用定律）和反应级数的概念。能用活化能概念说明分压或浓度、温度、催化剂对反应速率的影响。了解影响反应速率的因素。

能用  $\Delta_f H_m^\ominus$  计算化学反应的反应热效应。会用  $\Delta_r G_m$  判断化学反应的方向。

掌握化学平衡概念及平衡移动规律，能用平衡常数（K）计算平衡的组成。掌握弱电解质的解离平衡、解离度、稀释定律，能计算一元弱酸、一元弱碱的解离平衡组成。掌握盐的水解、同离子效应、缓冲溶液，会计算一元弱酸盐和一元弱碱盐溶液的 pH 值及缓冲溶液的 pH 值。掌握沉淀溶解平衡、溶度积规则，能用溶度积规则判断沉淀的产生、溶解。掌握配位平衡，能计算配体过量时配位平衡的组成。掌握氧化还原平衡，能通过计算说明分压、浓度、酸度对电极电势的影响，会用电极电势判断氧化剂（或还原剂）的相对强弱和氧化还原反应的方向。会用元素标准电极电势图讨论元素的有关性质。

### 1.2.3 元素化学

这部分内容主要是在元素周期律的基础上，研究重要元素及其化合物的结构、组成、性

质的变化规律,了解常见元素及其化合物在各有关领域中的应用。

要求熟悉主族元素常见单质和重要化合物(氧化物、卤化物、氢化物、硫化物、氢氧化物、含氧酸及其盐等)的典型性质,某些重要单质、化合物的制备方法。了解元素性质在周期系中的变化规律。过渡元素侧重学习铬、锰、铁系、铜、银、锌分族等内容,突出其通性、重要化合物及重要离子在水中的性质。初步了解钛、钒及稀土元素。

通过学习元素化学,会判断一般化学反应的产物,并能正确书写化学反应方程式。

#### 1.2.4 物质组成的化学分析法及有关理论

这部分内容是应用平衡原理和物质的化学性质,确定物质的化学成分,测定各组分的含量,即通常所说的定性分析和定量分析。

要求了解一般分析过程的基本步骤(取样、处理、测量、计算结果等)。

树立明确的量的概念。掌握误差的基本知识,误差产生的原因及减免方法,数据处理的基本方法,有效数字的应用,可疑数据的取舍和分析结果的正确表达。

了解重量分析的特点、基本理论和步骤。

掌握滴定分析的基本概念(包括滴定、滴定终点、化学计量点、指示剂、标准溶液、基准物质等)。掌握滴定分析法的原理、滴定曲线、终点判断、终点误差、滴定的可行性等知识,掌握滴定分析法的应用和滴定结果的计算方法。

#### 1.2.5 比色分析和分光光度分析

要求掌握物质对光的选择性吸收、光的吸收定律和光度分析的方法。掌握显色条件和光度测量条件的选择,以及提高灵敏度和准确度的方法等内容。

综上所述,无机及分析化学课程的基本内容可以用“结构”、“平衡”、“性质”、“应用”来表达。该课程无论对化学学科本身的发展还是对其他与化学有关的各学科领域的发展都是十分重要的。几乎任何科学研究,只要涉及化学现象与化学变化,无机及分析化学课程的基本理论、基本知识以及基本实验技能就都必须被运用到其研究工作中去。可以说该课程基本内容掌握的好与差,直接影响到后续化学课程及其他相关课程的学习情况。

### 1.3 定量分析方法简介

前面已经提到,分析化学中的成分分析按其任务可以分为定性分析与定量分析两个部分。但在一般情况下,分析试样的来源、主要成分及主要杂质都是已知的,尤其是工业生产中的原料分析、中间产品的控制分析和出厂成品的质量检查等,常常不再需要进行定性分析,而只需要进行定量分析,故在此主要介绍定量分析的各种方法。

在进行定量分析时,可以采用不同的分析方法,一般可将这些方法分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。



### 1.3.1 化学分析方法

化学分析方法就是以化学反应为基础的分析方法，如重量分析法和滴定分析法。

通过化学反应及一系列操作步骤使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物，再称量该化合物的重量（严格地讲，应该是质量），从而计算出待测组分的含量，这样的分析方法称为重量分析法。

将已知浓度的试剂溶液，滴加到待测物质溶液中，使其与待测组分发生反应，而加入的试剂量恰好为完成反应所必需的，根据加入试剂的准确体积计算出待测组分的含量，这样的分析方法称为滴定分析法（旧称容量分析法）。依据不同的反应类型，滴定分析法又可分为酸碱滴定法（又称中和法）、沉淀滴定法（又称容量沉淀法）、配位滴定法（又称络合滴定法）和氧化还原滴定法。

重量分析法和滴定分析法通常用于高含量或中含量组分的测定，即待测组分的含量一般在1%以上。重量分析法的准确度比较高，至今还有一些测定是以重量分析法为标准方法的，但分析速度较慢。滴定分析法操作简便、快速，测定结果的准确度也较高（在一般情况下相对误差为0.2%左右），所用仪器设备又很简单，是重要的例行测试手段之一，因此滴定分析法在生产实践和科学实验上都具有很大的实用价值。

### 1.3.2 仪器分析方法

该方法是借助光电仪器测量试样的光学性质（如吸光度或谱线强度）、电学性质（如电流、电位、电导）等物理或物理化学性质来求出待测组分含量的方法。利用物质的光学性质建立的测定方法称为光学分析法；利用物质的电学性质建立的测定方法称为电化学分析法。随着当代科学技术的迅速发展，新成就被不断应用于分析化学，新的测试方法及测试仪器日益增多，在此仅作简单介绍。

#### (1) 光学分析法

吸光光度法：有的物质，其吸光度与浓度有关。例如  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液浓度越大，其颜色越深，吸光度越大，利用这一性质可作铬的吸光度测定，从而确定  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的浓度。这种方法称为吸光光度法。近年来各种光度法如双波长、三波长、示差等方法应用越多，可在一定程度上消除杂质干扰，免去分离步骤。

红外、紫外吸收光谱分析法：用红外光或紫外光照射不同的试样，如有机化合物，可得到不同的光谱图，根据图谱能够测定有机物质的结构及含量等，这类方法称为红外吸收光谱分析法和紫外吸收光谱分析法。

发射光谱分析法：利用不同的元素可以产生不同光谱的特性，通过检查元素光谱中几根灵敏而且较强的谱线（“最后线”）可进行定性分析。此外，还可根据谱线的强度进行定量测定，这种方法称为发射光谱分析法。

原子吸收光谱分析法：是利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质建立起来的分析方法。

荧光分析法：某些物质在紫外线照射下可产生荧光，在一定条件下，荧光的强度与该物

质的浓度成正比，利用这一性质所建立的测定方法，称为荧光分析法。

## (2) 电化学分析法

电重量分析法：该法是使待测定的组分借电解作用，以单质或以氧化物形式在已知质量的电极上析出，通过称量，求出待测组分的含量。电重量分析法是最简单的电化学分析法。

电容量分析法：该法的原理与一般滴定分析法相同，但它的滴定终点不是依靠指示剂来确定，而是借溶液电导、电流或电位的改变找出。如电导滴定、电流滴定和电位滴定。

电位分析法：该方法是电化学分析法的重要分支，它的实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电位差来进行分析测定的。从20世纪60年代开始在电位测定法的领域内研制出一类新的电极，就是“离子选择性电极”，由于这类电极对欲测离子具有一定选择性，使测定简便快速。近年来修饰电极引起了人们很大的兴趣，这一类电极是用化学方法使电极表面改性，或在电极表面涂敷一层能引起某种特殊反应或功能的聚合物，以利于分析与测定。

极谱分析法：该方法也属于电化学分析法。它是利用对试液进行电解时，在极谱仪上得到的电流-电压曲线（极谱图）来确定待测组分及其含量的方法。

## (3) 色谱分析法

色谱法又名色层法（主要有液相色谱法和气相色谱法），是一种用以分离、分析多组分混合物的极有效的物理及物理化学分析方法。这一方法具有高效、快速、灵敏和应用范围广等特点。具有高效能的毛细管气相色谱法与高效薄层色谱法已经得到普遍应用。

近年来，质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等发展迅速。

仪器分析法的优点是操作简便而快速，最适用于生产过程中的控制分析，尤其在组分的含量很低时，更加需要用仪器分析法。但有的仪器价格较高，日常维护要求高，维修也比较困难。在实际工作中，一般在进行仪器分析之前，时常要用化学方法对试样进行预处理（如富集、除去干扰杂质等）。在建立测定方法过程中，要把未知物的分析结果和已知的标准作比较，而该标准则常需以化学法测定，所以化学分析法与仪器分析法是互为补充、相辅相成的。



## 第2章

# 误差与数据处理

无机及分析化学课程的主要内容之一是定量化学分析，而定量化学分析的目的是准确测定试样中各组分的含量。但在实际工作中，由于分析方法、测量仪器、所用试剂和分析工作者主观因素等方面的原因，测定结果不可能和真实值完全一致。即使采用最可靠的分析方法，使用最精密的仪器，由技术很熟练的分析人员进行测定，也不可能得到绝对准确的分析结果。同一人员在相同条件下对同一试样进行多次测定，所得结果也不会完全相同。这说明在分析测定过程中，误差是客观存在的。为了减小误差，我们就应该了解分析过程中误差产生的原因及其出现的规律，通过对所得数据进行归纳、取舍等一系列分析处理，使测定结果尽量接近客观真实值。

## 2.1 基本概念和术语

### 2.1.1 准确度和误差

#### (1) 定义和表示法

分析结果的准确度是指测定值  $x$  与真实值  $x_T$  的接近程度。准确度的高低是用误差来衡量的。

误差表示的是测定值与真实值的差值。测定值大于真实值，误差为正，测定值小于真实值，误差为负。误差可用绝对误差与相对误差来表示。

绝对误差  $E = \text{测定值} - \text{真实值} = x - x_T$

$$\begin{aligned}\text{相对误差 } RE &= \frac{\text{测定值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\% = \frac{x - x_T}{x_T} \times 100\% \\ &= \frac{E}{x_T} \times 100\%\end{aligned}$$

在实际工作中，常用多次平行测定结果的算术平均值  $\bar{x}$  表示分析测定结果，所以上述公式又表示为：