

高等学校教材

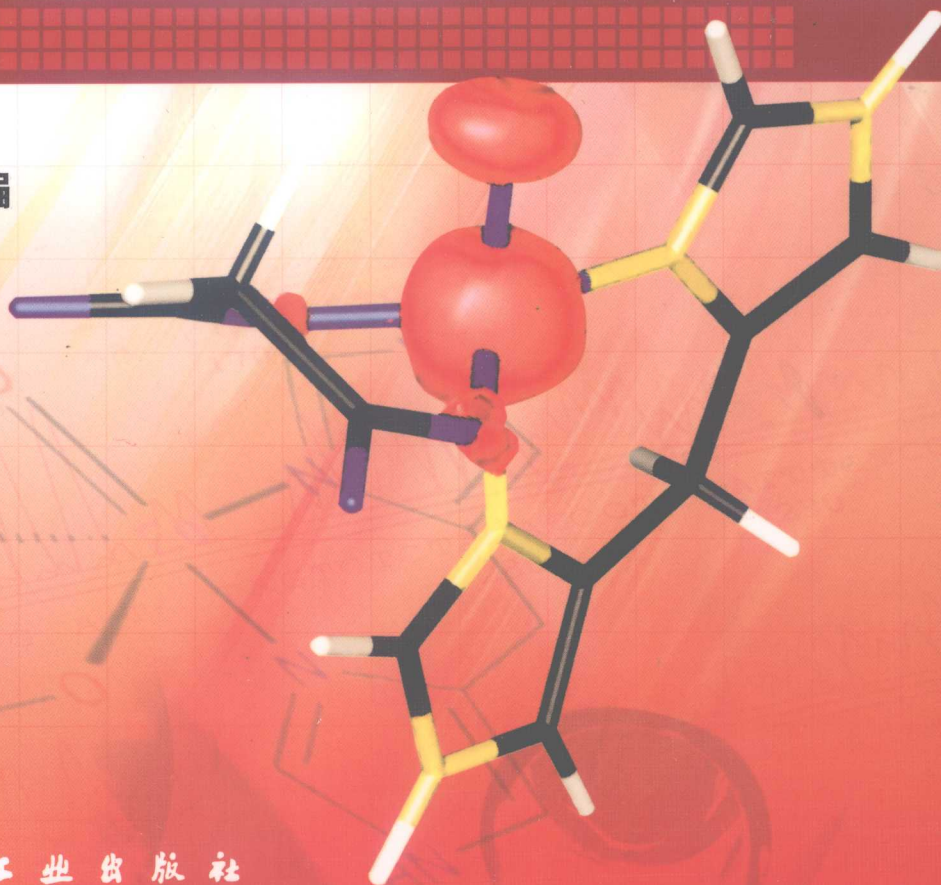
无机与 分析化学教程

第二版

俞斌 主编



化学工业出版社



高等学校教材

无机与分析化学教程

第二版

俞 斌 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

定价

39.00元

ISBN 7-122-00222-7

图书在版编目 (CIP) 数据

无机与分析化学教程/俞斌主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2007. 7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-00526-7

I. 无… II. 俞… III. ① 无机化学-高等学校-教材
② 分析化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 076953 号

无机与分析化学教程

第二版

俞斌 主编

责任编辑: 宋林青 王丽娜

责任校对: 顾淑云

文字编辑: 李姿娇

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 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23 1/4 字数 620 千字 2007 年 8 月北京第 2 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: 36.00 元

版权所有 违者必究

表期周素元

IUPAC 2004

[illegible][illegible]

前 言

《无机与分析化学教程》第一版出版六年来得到广大读者的厚爱。我们在教学实践中也在不断地进行推敲，从中更深切地了解了学生在学习过程中的真实感受，力图从读者的角度体会书中的内容、论述是否更符合教学体系、时代的步伐。

与其他同类或相近的教材相比，本书在选材、论述方法等方面有许多特色和创新之处，这也是本书受到许多学校关注的主要原因。

1. 在数据处理中明确提出了“数”和“数据”的概念及它们不同的性质，使学生从中学的“纯的概念性计算”进入真正意义上的“实践计算”，加速学生从中学学习向大学（尤其是理工科）学习的过渡，具有一定新鲜感、深度感。

2. 对薛定谔方程的解函数性质（此时大一学生尚未学过微分方程），通过极坐标和球坐标的转换作出了形象的定性解释，并顺理成章地引入量子数的概念，学生很容易接受。

3. 对5条d轨道电子云的形状，纠正了“ d_{z^2} 与其他4条轨道形状不相同”的错误概念，建立了立体投影的概念。

4. 化学平衡中简单地介绍和应用了“迭代法”解一元方程的方法，使学生可解任何化学平衡计算问题，而不是只能解为数不多的化学平衡问题，也可将此延伸至其他学科和后面的pH计算。另外还介绍了超定方程解法和逼近法。

5. 归纳总结了滴定分析的“四大问题”，紧紧抓住“滴定突跃”这一中心现象对各种滴定分析方法进行了论述与讨论，将四大滴定法紧密地结合起来，使学生考虑问题从单一走向综合，锻炼学生系统地分析和解决问题的能力。

6. 首次系统提出滴定分析中计算的“四大原则”和计算中的“状态”概念，使计算变得与路径无关，计算过程简明、方便、准确。

7. 总结了指示剂选择及终点颜色判断的三个原则，与过去的书中的描述相比显得简明扼要。

8. 抓住副反应系数 α 这一主要因素对“配位滴定”中的所有问题进行论述，使内容关联，中心突出，有数学式为依据，符合大一学生的特点，这也与其他教材不同。

9. 氧化还原反应方程式的平衡中摒弃了其他方式，只采用了“电子得失”这一氧化还原反应本质的电极电对半反应方式。提出五条原则，顺利地解决了氧化还原反应介质条件的选择问题。

10. 每章的最后都有一段超过教学大纲要求的扩展知识介绍，引导学生不仅要学好基础知识，也要有放眼未来的见识。

本书可作为化工、材料、环境、生物化工、生命科学、制药、食品、轻工、安全工程、农、林、医、地质、冶金等近化学专业的教材和参考书。

本书第二版由俞斌任主编，负责思路设计、重要创新点的理论论证、写作指导并负责全书的统稿工作。参加编写工作的人员有：刘宝春（第2、5章，附录），吴文源（第3、11、14章），俞斌（第1、8章），姚成（第9、15章），高旭升（第6、7章），钱惠芬（第4、10、12、13章）。

限于编者水平，书中疏漏之处在所难免，敬请读者不吝赐教。

编 者
2007.2

第一版序

无机化学和分析化学是化工、生化、材料、环境、安全、医药、冶金等专业的重要的化学基础课，随着大学教育与改革的深入，对上述两门课程内容和结构的调整是必然的。

本书的编者在长期从事这两门课程教学的过程中，针对现有教材存在的弊端，进行了较深入的研究，结合教学经验及已毕业从事工作的学生的反馈意见，对上述课程进行了改革，并将之合并成一门课。它可以大大减少相同或相近内容的重复讲述，在内容限于无机与分析化学的基本要求之中时，做到了不减内容也不挤占其他化学课程的空间。将无机化学的一些理论、周期律、元素及化合物的性质与分析化学中的应用有机地结合在一起，使学生很快实现由了解物质的化学性质向定量概念的飞跃。

编者注意加强学生的计算能力的培养，并对如何进行较快且准确的计算，研究了一些方法并列举了相当多的例题。从全书来看，没有看到无机化学和分析化学两门课程间的明显界限，基本实现了浑然一体。

编者引用了大量较新的资料，介绍了当前一些重要学科，如生命学科、材料学科、信息学科、环境科学、能源学科领域与化学间的密切关系，提高学生对学习化学的兴趣，增强他们作为化学化工类工作者的历史责任感。

本书除了应用了必不可少的化学用语和有关概念的定义语句外，大多数地方的用语通俗易懂，文字流畅，读起来容易理解。

总之，感谢编者为学生编写了一本较好的教材，为有关的工作人员提供了一本较好的参考书。我相信，每一个读过本书的人，一定会有较好的收获和感觉。

欧阳平凯

2002年3月

第一版前言

随着历史的前进步伐,知识量越来越大。如何在有限的课时内将基本的理论和知识传授给学生显得越来越重要,因此高等学校的教学内容、教学体系的改革就显得十分重要。无机化学和分析化学是化学、化工、应用化学、材料、环境、生物化工、生命科学、食品、轻化工程、安全工程等有关专业的必修课。南京工业大学在这两门课程的改革工作上做了较为深入的研究。经调查研究发现,不少有关的教科书内容极度地膨胀,无机化学中讲了许多本该在物理化学中教授的内容,但又不系统,例如引入熵、焓、吉布斯函数等。学生普遍反映这些知识既不深,也不透;教师反映在学习物理化学时学生似懂非懂,但又兴趣不大,有似曾相识的感觉。分析化学则向仪器分析扩张,教学课时越来越多,学生不堪重负。本书在编写时注意到了这些弊端,并努力加以克服。

1. 以“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,编写时力求抓住重要的基本理论和知识,将无机化学和分析化学的内容有机地揉合在一起,对相关内容删繁就简,突出重点,加强基础。

2. 将原无机化学和分析化学内容相同的地方相统一,并从统一的角度作更为精炼的论述。将与有机化学、物理化学等课程相重叠的内容全部删去,保证重点。也给物理化学的教学建立一个很好的起点。

3. 在介绍一些基本化学理论时,着重强调了化学学科的实验性的本质,对某些化学理论的局限性也作了较为客观的介绍。

4. 针对工科的特点,本书更注重理论与实践的结合,比较注重化学知识的应用,有利于提高学生分析问题和解决问题的能力。

5. 本书注重学生计算能力的培养,介绍了一些常用的计算方法,将之用于化学计算中。

6. 本书用了较大的篇幅介绍了一些化合物的性质,除了有规律性的以外,不少都是特殊性质,这是化学学科的特点之一,只了解一般性是不行的,必须了解特殊性,要有一定的知识量和记忆性的内容。

7. 增加了当今热门学科与化学学科之间相关的内容,为学生将化学知识应用于其他领域打开了一扇窗口。特别是在材料、环境、生命、信息、能源等各领域,化学的作用是不能被替代的,为学生将来在学科交叉领域进行创新打下基础。

8. 本书只介绍化学分析,节约出的学时可单独开设仪器分析课程,以适应科学技术的发展。

根据专业不同,教学内容可适当进行调整。本书也可作为农、林、医、牧等院校各有关专业的教材或参考书。

本书由俞斌任主编,并负责全书的统稿工作,黄仕华任副主编。参加编写工作的有南京工业大学的吴文源(第3、11章),汪效祖(第8、16、17、18、19、20章),俞斌(第1、5、6、7、12、13、15章),钱惠芬(第4、10章),黄仕华(第2、9、14章)。

限于编者的水平,书中不足之处在所难免,请读者不吝赐教。

编者
2002.2

目 录

第1章 绪论与数据处理	1
1.1 无机化学与分析化学的任务	1
1.1.1 无机化学的任务	1
1.1.2 分析化学的任务	1
1.2 实验数据与误差	2
1.2.1 数与数据的区别	2
1.2.2 实验数据误差的来源	3
1.2.3 随机误差的减免	4
1.2.4 偏差的计算和误差的估计	4
1.2.5 准确度与精密度	7
1.3 数据的取舍及运算规则	7
1.3.1 Q检验法取舍可疑数据	8
1.3.2 数据的表达与运算规则	9
【扩展知识】	10
习题	13
第2章 原子结构	15
2.1 原子中的电子	15
2.1.1 氢原子光谱和玻尔理论	15
2.1.2 微观粒子的运动特征	17
2.1.3 波函数	18
2.2 核外电子的排布和元素周期系	23
2.2.1 多电子原子能级	23
2.2.2 核外电子的排布	26
2.2.3 原子的电子结构与元素周期表	29
2.3 元素基本性质与原子结构的关系	31
2.3.1 原子半径	31
2.3.2 电离能	32
2.3.3 电子亲和能	33
2.3.4 电负性	33
【扩展知识】	34
习题	35
第3章 化学键与分子结构	37
3.1 化学键的分类	37
3.1.1 金属键	37
3.1.2 离子键	39
3.1.3 共价键	41
3.2 共价键的成键理论	46
3.2.1 价键理论	47
3.2.2 分子轨道理论 (MO)	55
3.3 分子间作用力	59
3.3.1 范德华力	59

3.3.2 氢键	61
【扩展知识】	64
习题	65
第4章 晶体结构	67
4.1 晶体的特征和分类	67
4.1.1 晶体的概念	67
4.1.2 晶体的特性	68
4.1.3 结晶与晶体结构分析	69
4.1.4 晶体的分类	70
4.2 离子晶体	70
4.2.1 离子晶体的特征	70
4.2.2 离子晶体的结构类型	70
4.2.3 离子半径	71
4.2.4 离子的电子构型	73
4.2.5 离子极化	73
4.2.6 离子晶体的晶格能	74
4.2.7 离子晶体化合物的物理性质	75
4.3 金属晶体	75
4.3.1 金属晶体的特征和内部结构	75
4.3.2 金属晶体的物理性质	76
4.4 分子晶体和原子晶体	78
4.4.1 分子晶体	78
4.4.2 分子晶体的物理性质	78
4.4.3 原子晶体	78
4.4.4 原子晶体的物理性质	79
4.5 氢键型晶体	79
4.6 混合型晶体	79
4.7 固体碳的存在形式	80
4.8 实际晶体	81
4.8.1 实际晶体的缺陷	81
4.8.2 晶体缺陷的影响	82
4.8.3 非整比化合物	82
【扩展知识】	82
习题	83
第5章 化学平衡	85
5.1 化学平衡	85
5.1.1 化学平衡的概念	85
5.1.2 化学平衡常数	86
5.1.3 化学平衡计算示例	87
5.2 溶度积	88
5.2.1 溶度积的概念	88

5.2.2 溶度积和溶解度间的相互换算	88	6.5.2 铵盐的测定	126
5.3 化学平衡的移动	89	6.5.3 氟硅酸钾法测定 SiO_2 的含量	126
5.3.1 化学平衡移动的概念	89	6.5.4 酯的测定	127
5.3.2 浓度对化学平衡的影响	90	6.5.5 醛和酮的测定	127
5.3.3 压力对化学平衡的影响	92	【扩展知识】	127
5.3.4 引入惰性气体对平衡移动的影响	92	习题	129
5.3.5 温度对化学平衡的影响	95	第7章 配位化学与配位滴定法	132
5.3.6 勒夏特列原理	95	7.1 配位化合物的基本概念	132
5.4 化学反应速率	95	7.1.1 配位化合物的组成	132
5.4.1 化学反应速率的概念及表达式	95	7.1.2 配合物的命名	134
5.4.2 浓度对化学反应速率的影响	96	7.1.3 配合物的类型	134
5.4.3 温度对反应速率的影响——阿伦尼乌斯方程	98	7.1.4 配合物的空间异构现象	135
5.4.4 催化剂对反应速率的影响	100	7.2 配位化合物的化学键理论	137
5.4.5 化学反应速率与化学平衡原理的应用	100	7.2.1 配位化合物的价键理论	137
【扩展知识】	101	7.2.2 配位化合物的晶体场理论	139
习题	102	7.3 配合物在溶液中的离解平衡	144
第6章 酸碱平衡及酸碱滴定法	105	7.3.1 配合物的平衡常数	144
6.1 酸碱理论与酸碱平衡	105	7.3.2 配位平衡中的有关计算	145
6.1.1 酸碱理论的发展概述	105	7.3.3 影响配位平衡的主要因素	146
6.1.2 酸碱的共轭关系与缓冲体系	105	7.3.4 配合物的表观形成常数	147
6.1.3 酸碱平衡常数	106	7.4 配合物的分析应用——配位滴定法	149
6.2 酸碱平衡的移动	107	7.4.1 配位滴定法概述	149
6.2.1 酸度对酸碱平衡移动的影响	108	7.4.2 EDTA 的性质及其配合物	149
6.2.2 浓度对酸碱平衡移动的影响	108	7.4.3 配位滴定原理	151
6.2.3 同离子效应及缓冲溶液原理	108	7.4.4 金属离子指示剂	156
6.2.4 温度对酸碱平衡移动的影响	109	7.4.5 提高配位滴定选择性的方法	158
6.2.5 活度与盐效应	109	7.4.6 配位滴定的方式及应用	161
6.3 酸碱平衡中的计算	110	7.4.7 EDTA 滴定法中的有关计算	162
6.3.1 分布系数与分布曲线	110	【扩展知识】	162
6.3.2 酸碱平衡计算中的平衡关系	112	习题	164
6.3.3 一元酸(碱) pH 的计算	114	第8章 氧化还原反应与氧化还原滴定法	167
6.3.4 两性物质及缓冲溶液的酸度计算	115	8.1 氧化还原方程式的配平	167
6.4 酸碱滴定分析	118	8.1.1 氧化数	167
6.4.1 滴定法的基本原理及需解决的基本问题	118	8.1.2 原电池	168
6.4.2 酸碱反应的定量关系	118	8.1.3 氧化还原方程式的配平	170
6.4.3 标准溶液浓度的确定	118	8.2 电极电位	172
6.4.4 酸碱滴定曲线与滴定突跃	119	8.2.1 标准电极电位	172
6.4.5 酸碱指示剂和终点的判断	121	8.2.2 能斯特方程	174
6.4.6 滴定法中的有关计算	123	8.2.3 条件电极电位	176
6.5 酸碱滴定法的应用示例	125	8.3 氧化还原反应进行的方向和限度	177
6.5.1 弱酸的测定	125	8.3.1 氧化还原反应进行的方向	177
		8.3.2 氧化还原反应进行的限度	178
		8.4 元素电位图	179
		8.4.1 元素电位图中的电位计算	179
		8.4.2 歧化反应及其判断	181

8.5 氧化还原反应的次序与反应速率	182	10.1.1 氢的分布和同位素	223
8.5.1 氧化还原反应的次序	182	10.1.2 氢的成键类型及其氢化物	223
8.5.2 氧化还原反应的速率和影响 因素	183	10.1.3 氢气的性质和制备	225
8.6 氧化还原滴定法	184	10.1.4 氢能源	226
8.6.1 概论	184	10.2 碱金属和碱土金属	227
8.6.2 高锰酸钾法	190	10.2.1 通性	227
8.6.3 碘量法	191	10.2.2 自然界中的碱金属和碱土 金属	228
8.6.4 其他氧化还原滴定方法	193	10.2.3 制备方法	229
8.7 氧化还原滴定的计算	195	10.2.4 重要化合物的性质和用途	229
8.7.1 计算基本原理	195	10.2.5 锂、铍性质的特殊性及其对角 线规则	235
8.7.2 应用示例	195	10.2.6 钠、钾、钙、镁的生理作用	236
【扩展知识】	197	10.2.7 硬水及其软化	237
习题	198	【扩展知识】	238
第9章 沉淀平衡及其在分析中的 应用	202	习题	239
9.1 沉淀的形成过程	202	第11章 p区元素	241
9.1.1 沉淀的形成	202	11.1 p区元素概论	241
9.1.2 晶型沉淀条件的选择	203	11.1.1 p区元素的原子性质	241
9.1.3 非晶型沉淀条件的选择	204	11.1.2 p区元素的单质概述	244
9.2 沉淀的生成和溶解	205	11.1.3 p区元素的化学通性	245
9.2.1 同离子效应	205	11.2 硼族元素	248
9.2.2 酸效应	207	11.2.1 硼族元素概述	248
9.2.3 配位效应	209	11.2.2 硼的重要化合物	250
9.2.4 氧化还原效应	210	11.2.3 铝的重要化合物	251
9.2.5 沉淀的转化	210	11.3 碳族元素	252
9.3 沉淀的净化	211	11.3.1 碳族元素概述	252
9.3.1 沉淀玷污的原因	211	11.3.2 碳的重要化合物	254
9.3.2 沉淀条件的选择	211	11.3.3 硅的重要化合物	255
9.3.3 沉淀的洗涤	211	11.3.4 锡和铅的重要化合物	258
9.4 重量分析法	212	11.4 氮族元素	258
9.4.1 重量分析法的基本过程 and 特点	212	11.4.1 氮族元素概述	258
9.4.2 沉淀形式	212	11.4.2 氮的重要化合物	260
9.4.3 称量形式	212	11.4.3 磷的重要化合物	265
9.4.4 沉淀剂的选择	213	11.4.4 砷、锑、铋的氧化物及其水 合物	267
9.4.5 重量分析法中的计算	213	11.5 氧族元素	268
9.5 沉淀滴定法	214	11.5.1 氧族元素概述	268
9.5.1 莫尔法——铬酸钾指示剂法	214	11.5.2 氧的化合物——过氧化氢	270
9.5.2 福尔哈德法——铁铵矾指示 剂法	217	11.5.3 硫的重要化合物	271
9.5.3 法扬司法——吸附指示剂法	217	11.6 卤素	274
9.5.4 其他沉淀滴定方法简介	218	11.6.1 卤素概述	274
【扩展知识】	218	11.6.2 卤素的重要化合物	277
习题	221	11.7 稀有气体	280
第10章 s区元素	223	11.7.1 稀有气体简介	280
10.1 氢	223	11.7.2 稀有气体的化合物	281

【扩展知识】	282	13.2 锌副族	317
习题	284	13.2.1 锌元素概述	318
第12章 d区元素	286	13.2.2 锌的化学性质及重要化合物	318
12.1 过渡元素的通性	286	13.2.3 镉元素及其重要化合物	319
12.1.1 过渡元素的原子结构和性质	286	13.2.4 汞元素及其重要化合物	320
12.1.2 过渡元素的物理性质	287	13.2.5 镉、汞的毒性和防治	321
12.1.3 过渡元素的化学通性	288	【扩展知识】	323
12.1.4 过渡元素化合物的通性	288	习题	324
12.1.5 过渡元素在生产中的重要作用	289	第14章 f区元素	325
12.2 钛副族	289	14.1 镧系元素	325
12.2.1 钛元素概述	289	14.1.1 镧系元素概述	325
12.2.2 钛的化学性质及重要化合物	289	14.1.2 镧系元素的化合物	326
12.2.3 锆和铪元素概述	290	14.1.3 镧系元素的分离	327
12.2.4 锆、铪的化学性质及重要化合物	291	14.2 锕系元素	328
12.3 钒副族	291	14.2.1 锕系元素概述	328
12.3.1 钒元素概述	291	14.2.2 铀的重要化合物	328
12.3.2 钒的化学性质及重要化合物	292	【扩展知识】	329
12.3.3 铌和钽元素概述	293	习题	331
12.3.4 铌、钽的化学性质及重要化合物	293	第15章 化学中的分离方法	332
12.4 铬副族	294	15.1 沉淀分离法	332
12.4.1 铬元素概述	294	15.1.1 氢氧化物沉淀分离法	332
12.4.2 铬的化学性质及重要化合物	294	15.1.2 无机盐沉淀分离法	333
12.4.3 钼元素概述	298	15.1.3 有机沉淀剂分离法	334
12.4.4 钼的化学性质及重要化合物	298	15.1.4 共沉淀分离、富集法	335
12.4.5 钨元素概述	300	15.2 萃取分离法	336
12.4.6 钨的化学性质及重要化合物	300	15.2.1 分配系数和分配比	336
12.5 锰副族	300	15.2.2 萃取效率和分离因数	337
12.5.1 锰元素概述	300	15.2.3 萃取分离及条件选择	339
12.5.2 锰的化学性质及重要化合物	301	15.3 色谱分离法	340
12.6 铁系元素和铂系元素	304	15.3.1 固定相和流动相	340
12.6.1 铁系元素概述	304	15.3.2 柱色谱分离法	341
12.6.2 铁系元素的化学性质	304	15.3.3 薄层色谱分离法	341
12.6.3 铁的重要化合物	305	15.3.4 纸色谱分离法	342
12.6.4 钴和镍的重要化合物	308	15.4 离子交换分离法	342
12.6.5 铂系元素的性质及重要化合物	309	15.4.1 离子交换树脂	342
【扩展知识】	310	15.4.2 交换过程及交换树脂的特性	343
习题	312	15.4.3 离子交换分离法的操作	344
第13章 ds区元素	314	15.4.4 应用示例	345
13.1 铜副族	314	【扩展知识】	346
13.1.1 铜元素概述	314	习题	348
13.1.2 铜的化学性质及重要化合物	315	附录	350
13.1.3 银及其重要化合物	316	附录1 常见弱酸和弱碱的离解常数(25℃)	350
		附录2 难溶电解质的溶度积常数(25℃)	351
		附录3 标准电极电位(298.15K)	352

附录 4	金属配合物的稳定常数	356
附录 5	化合物式量表	359
附录 6	国际相对原子质量表 (1993 年 国际原子量)	362
附录 7	常用缓冲溶液及其配制方法	363
附录 8	氧化还原指示剂	364

附录 9	沉淀及金属指示剂	364
附录 10	一些基本物理常数	365
附录 11	国际单位制 (SI) 单位	365
参考文献		366

第1章 绪论与数据处理

化学是自然科学中一门重要的学科。

随着人类社会的进步,化学已成为人类文明至关重要、不可缺少、无法替代的一门学科。可以这么说,没有化学,就没有人类的现代文明。在现代社会中,人们的衣食住行都离不开化学。化肥、农药的开发和使用使粮食产量大幅度增加,解决了全球 60 多亿人口的吃饭问题。各种合成纤维的生产和染料的使用使人们得以“丰衣”,且绚丽多彩。各种建筑材料的产生,使人们在狭小的地面上向空间发展,使住所宽敞、装饰美观、居住舒适,提高了人们的生活质量。炼油技术的发展使得汽车、飞机有了动力,可以奔驰在陆地各个角落和在蓝天下飞翔,因而实现“天涯若比邻”。

在发达国家,化学工业的排名一直名列前茅。在中国,化学工业也是举足轻重的。我们相信,通过化学工作者的辛勤而富有创造性的劳动,一定会创造出更加辉煌的业绩,推动生产的迅猛发展。

1.1 无机化学与分析化学的任务

1.1.1 无机化学的任务

无机化学研究的对象是各种元素和非碳氢结构的化合物。它涉及的主要内容如下。

(1) 原子结构

主要是研究原子核外电子的排布情况,尤其是价电子的分布情况以及它们与元素、化合物的性质之间的关系、规律。力图在微观世界的规律与宏观世界的性质之间建立相关关系。

(2) 无机分子结构及晶体结构

研究化学键形成的各种理论学说、化学键与化合物的各种理化性质的关系,分子间作用力的种类和形成的各种机制,分子间作用力与晶体结构的关系。

(3) 化学平衡

从宏观上探讨化学反应进行的限度、化学平衡与各种条件的关系,从中得出的一些普遍规律,可指导分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、生物化学、材料化学以及与化工过程等有关的课程的学习。该部分还涉及达到平衡的速率问题。

(4) 无机化合物的性质、制备方法和应用

既包括无机化合物的特殊性质、制备方法,又包括制备方法和应用的普遍性、共同点,两者不可或缺。

1.1.2 分析化学的任务

分析化学是确定物质(包括无机物、有机物和生物物质)的组成、结构、含量的一门学科。化工行业及与化工相关的行业都离不开分析化学,如化肥、制碱、制酸、精细化工、石油与石油化工、冶金、建材、生物与生物化工、医药卫生、食品、材料和环保等。其他许多领域也要用到分析化学,如机械、电子、能源、航天、交通、海洋、公安司法、商检海关、体育等。

分析化学从方法上可分为两大类:

(1) 化学分析法

利用被分析物质的化学性质和它们与其他试剂间的化学反应确定化合物的组成、结构、含量的方法叫化学分析法。利用化学分析法分析的试样浓度应大于 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，体积应大于 10mL ，固体质量应大于 0.1g 。这个范围内的分析又称为常量分析。常量分析的结果相对误差很小（小于 1% ），但绝对误差较大，适合于对样品主含量及含量较高的杂质的分析。具体方法有重量法和容量法两种。

① 重量法

将被测物和加入的试剂定量形成沉淀，过滤、洗涤沉淀，灼烧或干燥，用万分之一的天平称量沉淀（质量应大于 0.1g ），最后确定被测物的量。

重量法是一种无标分析法，即所用的各种试剂只需保证一定的纯度而无需有准确的浓度。它是其他分析方法的标准，可对其他分析方法的结果进行评判。

② 容量法

又称滴定法，是将已知准确浓度的试剂溶液逐滴加入到一定体积的被测物溶液中进行某种化学反应，根据反应刚好完全时试剂溶液的消耗体积，计算出被测物的含量。

滴定法根据化学反应的类型，可分为酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法和氧化还原滴定法四种。

(2) 仪器分析法

利用被测物质或被测物质与其他试剂所形成的化合物的各种物理特性（主要有光学特性、电学特性、热特性、磁特性、吸附和溶解等分配特性等）进行的定性和定量分析，因为这些物理特性参数的获得需通过仪器实现，所以这类分析法称为仪器分析法。利用仪器分析法分析的试样浓度很小，可小于 $10^{-6}\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，即百万分之一，甚至 $10^{-9}\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 或 $10^{-12}\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ；试样体积可小到 $0.1\mu\text{L}$ 。这个范围内的分析又称为微量分析或痕量分析。此法分析结果的相对误差较大，有的甚至达到 5% ，但绝对误差很小（小到 1ng ）。微量分析适合于对含量微小的环境、生物腺体和排泄物中的微量物质、稀有物质样品或含量极低的杂质进行分析。有些仪器分析方法还可不破坏试样，做到“无损分析”。这对于非常珍贵的样品更有意义。

本教材只涉及化学分析法。

1.2 实验数据与误差

1.2.1 数与数据的区别

自然科学中常涉及到数和数据的运算。在实际工作中遇到的所谓的“数”从准确性上可分为两类：一类称为“数”，另一类称为“数据”。

(1) 数

数是一个纯数学概念，是理论上的或定义范畴内的概念。例如， 1g 等于 1000mg ， 1L 等于 1000mL ， 1ng 等于 10^{-9}g 等，其中换算系数 1000 或 10^{-9} 等都是由定义规定的；边长为 1 的正方形的对角线是 $\sqrt{2}$ ，是由纯数学定理获得的； H_2SO_4 中有 2 个 H ，也属于定义范畴，因为它不可能不是正整数。以上这些数值都是准确无误的。凡这种准确无误的被定义或由纯数学推导得到的数值可称为“数”，它不需要每次都通过各种测量手段来获得。

(2) 数据

通过某种手段测试而获得的数值称作“数据”。数据必然由数词和量词组成，它是具体的。测试手段可以是几何的、物理的、化学的、生物的等。例如，物质的质量可通过天平称量仪器获得；溶液的体积可通过量筒、移液管、滴定管、容量瓶等体积测量器具获得；长

度可用直尺、游标卡尺、千分尺或光学方法获得等。

数据也可以是由若干个有量纲的原始数据经过数学处理后得到的无量纲的间接数据，如定义 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ，吸光度 $A = -\lg(I/I_0)$ 等。

由于数据必须通过测量得到（包括间接的），因此用不同手段测得的数据是有差别的。例如，一个两面平行的钢块，在温度恒定的条件下，用直尺测量为 5.32cm，用游标卡尺测量为 5.33cm，用千分尺测量为 5.328cm，而用光学方法测量为 5.32796cm。

不同的人用同样的方法进行测试，甚至同一个人用同一种方法测试若干次，所得到的测试结果也不完全一样。可以这么说，数据没有完全准确无误的。数与数据的区别见表 1-1。

表 1-1 数与数据的区别

数	数 据
理论上的	现实工作中具体存在的
无量纲	有量纲，不存在无量纲的直接数据
准确无误，存在无理数	一定有误差，不存在准确无误的数据和无理数
无需每次有获取手段	需用一定手段获得，但不能通过一次测试获得准确值

1.2.2 实验数据误差的来源

从数据获得的过程和性质来看，由实验获得的数据不一定就是客观存在的真值。这种测定值 x_i 与客观存在的真值 x 之间的差值 $x_i - x$ 称为误差。因为客观存在的真值是不可知的，所以误差 $x_i - x$ 也不能准确获知，但可对其出现的最大范围进行估计。根据误差的性质可将其分为以下两类。

(1) 系统误差和过失误差

有的书将系统误差和过失误差看作两类，实质上二者是一类。在一定条件下，某些因素按一定规律起作用而引起的误差叫系统误差。一旦找准了原因，这类误差是可以克服的。引起过失误差的因素虽没有规律可循，但只要找到获取数据过程中的错误并加以改正，这类误差也是可以克服的。所以这两种误差都属于在一次实验中可以克服的误差。产生这类误差的具体原因如下。

① 获取数据的方法不合适、不完善 如用重量法测定某物质时，若沉淀溶解度大，损失大，使测得的数据与真值间的误差很大，则可改用其他测定方法。

② 获取数据的客观条件不良 如定量容器不准确，可对容器进行校正。若测量仪器的精度低，可购置档次高的相应仪器。例如，分析化学中称量基准物质必须用万分之一的天平而不能用台式天平；若化学实验中所用的各种化学纯的化学试剂和一般蒸馏水的纯度不能满足要求，可购买纯度更高的分析纯或基准纯的试剂，或进一步提纯这些化学试剂和蒸馏水；若实验室的环境条件达不到要求，如振动大而不利于仪器稳定，粉尘大而不利于称量的准确，可改善实验室的环境条件，使其达到测试要求。

③ 操作者的生理条件 有的操作者辨色能力较差，颜色已明显变化，但还未察觉，此时可换人做实验或改换测试方法。

④ 操作失误 初学者操作不规范、不熟练会造成实验数据误差较大；粗心马虎，将现象观察错误、加错试剂或记录错误等都会使实验结果误差增大。这些误差无规律性，都属于过失误差。克服的办法是加强实验操作规范化训练，加强责任心教育；做到操作规范、熟练，实验现象与数据即时准确地记录，加强校核。

(2) 随机误差

获得一次数据（统计学上称为一个事件）的过程不仅和上述因素有关，还可能和一些无

法预料的因素有关。例如，气温与大气中含尘量的微小变化、人的精神状态等。这些因素的改变是无法复制的，因而获得的实验结果也不会是唯一的。在这类无法控制的因素变化情况下所做的实验称为随机实验，随机实验的结果称作随机事件。

随机实验获得的数据与真值间的误差叫随机误差。因为造成随机误差的因素是无法预料和控制的，所以所有的测试数据都存在随机误差。随机误差在一次测试中是无法校正和克服的，但可以减免。

1.2.3 随机误差的减免

虽然随机误差在一次测试中无法校正和克服，但其出现还是有其规律的。根据这些规律，可以减免随机误差并估算（注意：不是准确计算！）随机误差的范围。

(1) 平均值与真值的关系

若测试了 n 次获得 n 个数据，其平均值为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (1-1)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时，平均值可视为真值，即

$$x = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum x_i \quad (1-2)$$

(2) 绝对误差与相对误差

测定值与真值之间的差值 $x_i - x$ 称为绝对误差，记作 $\Delta x_i = x_i - x$ 。

绝对误差与真值之比 $\Delta x_i / x$ 称为相对误差。绝对误差和相对误差均可正也可负。

(3) 误差的极限

当 $n \rightarrow \infty$ 时，绝对误差的极限 $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum \Delta x_i = 0$ 。这个结果表明：实验无穷多次时，大小相同的正负误差出现的次数（频率）相等；随机误差的极限值为 0，在测试无穷多次时随机误差可以克服。

(4) 误差出现的频率

小误差（即 $|\Delta x_i|$ 小）出现的频率高；大误差（即 $|\Delta x_i|$ 大）出现的频率低。

符合上述四条规律的数据分布在统计学上叫正态分布。随机误差符合上述规律，所以，随机误差分布是正态分布。随机误差的正态分布曲线如图 1-1 所示。

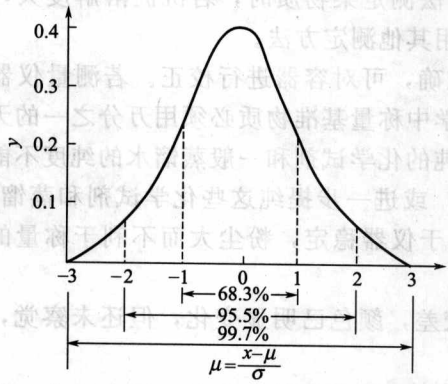


图 1-1 随机误差的正态分布曲线

图 1-1 中的曲线又叫概率密度函数曲线。要想使随机误差减小，就必须多次重复同一实验，这个过程叫平行实验。从重复实验中获得的同一种数据越多，其平均值的随机误差越小；在没有系统误差的情况下，其平均值就越靠近真值。这就是为什么要做重复实验的原因。

1.2.4 偏差的计算和误差的估计

因为不可能做无穷次实验，所以绝对误差 Δx_i 和真值 x 均不可知。但可用有限次实验数据进行统计学计算，对 $|\Delta x_i|$ 的最大值进行估计。

(1) 偏差与平均偏差

每次实验数据与多次实验数据平均值之差称为偏差，即 $d = x_i - \bar{x}$ 。平均偏差为

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |x_i - \bar{x}| \quad (1-3)$$

偏差与误差的区别在于, 由于 $\bar{x}$ 可准确计算, 所以偏差也可准确计算; 而真值 x 是未知的, 只能估算, 所以误差也只能估算。

(2) 标准偏差与均方差

标准偏差 S 定义为

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-4)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (1-5)$$

σ 是正态分布函数理论方差, 称为标准方差, 又称为均方差。 σ 无实际意义, 因为从有限个数据无法得到 σ 。 σ 形容了图 1-1 的正态分布曲线的宽窄。 σ 越小, 曲线越窄, 数据越密集于真值周围; σ 越大, 曲线越宽, 数据越分散。

同理, 标准偏差 S 表达了有限个数据的分布情况。 S 越小, 数据越密集于平均值周围; S 越大, 数据越分散, 越不理想。

(3) 标准偏差 S 与实验次数 n 的关系

由于 $\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S$

因此, 当 n 为有限次时, $\sigma \leq S$; n 越大, S 越趋近于极限值 σ 。图 1-2 清楚地表示出了这种趋势。从图 1-2 可以看出, $n > 10$ 时, S 变化已很小, 趋于稳定。因此, 实验次数过多已无法缩小用 S 估算 σ 的误差范围, 已无意义。所以, 一般同一种数据测 3~6 次较好, 否则随机误差较大。

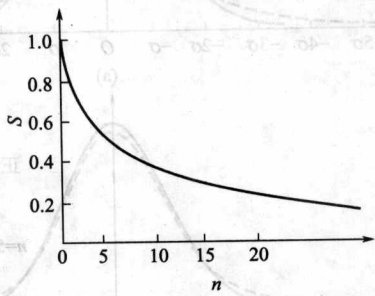


图 1-2 S 与测定次数 n 的关系

(4) 变异系数

标准偏差 S 与平均值 $\bar{x}$ 的比值称为变异系数 CV , 即

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \quad (1-6)$$

变异系数 CV 表达了数据的分布情况。

(5) 误差的估算

利用平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 S 可对真值所处的范围进行估算, 这种估算的范围称作置信区间。既然是估算, 就不能说有百分之百的把握。这种估算的把握性称为可信度或置信度。

正态分布函数为

$$\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1-7)$$

对这个函数的积分值 (图 1-1 曲线下方的面积) 便为概率, 即可信度。积分上、下限为置信区间。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2} \right] dx = 1 \quad (1-8)$$

$$\int_{-3\sigma}^{3\sigma} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2} \right] dx = 0.997 \quad (1-9)$$

$$\int_{-2\sigma}^{2\sigma} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2} \right] dx = 0.955 \quad (1-10)$$