

708

高等学校教材

无机与分析化学教程

俞斌主编

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学教程/俞斌主编. —北京: 化学工业出版社, 2002.7
高等学校教材
ISBN 7-5025-3921-2

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. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 040172 号

高等学校教材

无机与分析化学教程

俞斌 主编

责任编辑: 王丽娜

责任校对: 李林

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 24 $\frac{1}{4}$ 插页 1 字数 619 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3921-2/G·1072

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

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，并努力克服之。

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，并从统一的角度做更为精炼的论述。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关系的内容，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、能源等各领域中，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）。

限于编者的水平有限，书中错误在所难免，请读者赐教。

编者

2002.2

目 录

1 绪论	1
1.1 无机与分析化学的任务	1
1.2 实验数据与误差	1
1.3 数据的取舍及数据运算规则	6
习题	9
2 原子结构	10
2.1 原子中的电子	10
2.2 元素周期系	17
2.3 元素的某些性质与原子结构的关系	25
习题	29
3 化学键与分子结构	31
3.1 化学键的分类	31
3.2 共价键的成键理论	40
3.3 分子间的作用力	53
习题	59
4 晶体结构	61
4.1 晶体的特征和分类	61
4.2 离子晶体	63
4.3 金属晶体	69
4.4 分子晶体和原子晶体	71
4.5 混合型晶体	73
4.6 固体碳的存在形式	74
4.7 实际晶体	74
习题	75
5 化学平衡	77
5.1 化学平衡	77
5.2 溶度积	79
5.3 化学平衡的移动	81
5.4 化学反应速率	86
习题	92
6 酸碱平衡及其在分析中的应用	95
6.1 酸碱理论与酸碱平衡	95
6.2 酸碱平衡的移动	97
6.3 酸碱平衡中的计算	100
6.4 酸碱滴定分析	107

6.5 酸碱滴定法的应用示例	114
习题	116
7 沉淀平衡及其在分析中的应用	119
7.1 沉淀的形成过程	119
7.2 沉淀的生成和溶解	122
7.3 沉淀的净化	128
7.4 重量分析法	129
7.5 沉淀滴定法	131
习题	135
8 配位化合物及其分析应用	138
8.1 配位化合物的基本概念	138
8.2 配位化合物的化学键理论	143
8.3 配合物在溶液中的离解平衡	150
8.4 配合物的分析应用——配位滴定法	155
习题	167
9 氧化还原反应与氧化还原滴定法	170
9.1 氧化还原反应方程式的配平	170
9.2 电极电位	174
9.3 氧化还原反应进行的方向和程度	179
9.4 元素电位图	181
9.5 氧化还原反应的次序与反应速度	185
9.6 氧化还原滴定法	187
9.7 氧化还原滴定的计算	197
习题	199
10 s 区元素	203
10.1 氢	203
10.2 碱金属和碱土金属	207
习题	219
11 p 区元素	221
11.1 p 区元素概论	221
11.2 硼族	227
11.3 碳族元素	231
11.4 氮族	236
11.5 氧族元素	246
11.6 卤素	250
11.7 稀有气体	256
习题	258
12 d 区元素	261
12.1 过渡元素的通性	261
12.2 钛副族	264

12.3	钒副族	266
12.4	铬副族	269
12.5	锰副族	276
12.6	铁系元素	280
	习题	286
13	ds 区元素	289
13.1	铜副族	289
13.2	锌副族	293
	习题	298
14	f 区元素	300
14.1	镧系元素	300
14.2	锕系元素简介	303
	习题	304
15	化学中的分离方法	305
15.1	沉淀分离法	305
15.2	萃取分离法	309
15.3	层析分离法	313
15.4	离子交换分离法	315
	习题	319
16	化学与生命	321
16.1	生命的元素	321
16.2	氨基酸和蛋白质	325
16.3	脂类	327
16.4	核酸	327
16.5	酶	328
16.6	维生素	329
	习题	329
17	化学与信息	330
17.1	半导体材料	330
17.2	光导纤维	335
17.3	液晶材料	338
	习题	341
18	化学与材料	342
18.1	纳米材料	342
18.2	功能陶瓷材料	345
18.3	薄膜功能材料	348
	习题	350
19	化学与能源	351
19.1	能源的分类	351
19.2	能源及其污染	351

19.3 新能源	354
习题	358
20 化学与环境	360
20.1 大气污染	360
20.2 水污染及防治	365
20.3 土壤污染及防治	367
习题	368
附录 1 电离常数	370
附录 2 溶度积常数	371
附录 3 标准电极电位	372
附录 4 金属配合物的稳定常数	377
附录 5 化合物式量表	380
附录 6 国际相对原子质量表	384
附录 7 常用缓冲溶液及其配制方法	385
参考文献	386

1 绪 论

化学是自然科学中一门重要的学科，它是一门以实验为基础的学科。

随着人类社会的进步，化学及化学工程已成为人类文明不可缺少的一门学科。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，人类的衣食住行等都离不开化学，化学在我们的生活中无处不在。化肥、农药的开发、使用使粮食产量大幅增加，解决全球 60 亿人口的吃饭问题。各种人工合成纤维生产，各种染料的使用，使得人们得以“丰衣”，且绚丽多彩。各种建筑材料的诞生，才使人们在狭小的地面上向空间发展，住所装饰美观、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，才能“天涯若比邻”。

在发达国家，化学工业的排名一直是名列前茅，在中国它也是举足轻重的。我们相信通过化学工作者的辛勤和创造性的劳动，一定会创造更加辉煌的业绩，推动生产的迅猛发展。

1.1 无机与分析化学的任务

1.1.1 无机化学的任务

无机化学研究的对象是元素和非碳氢结构的化合物。它主要涉及的内容是原子结构，无机分子结构和晶体结构，化学平衡的理论，元素性质及其周期律，各种无机化合物的性质、制备和应用。

无机化学涉及面极广，它所涉及的一些理论实际上是化学研究中的一些普遍规律，这对以后学习有机化学、物理化学、生物化学、结构化学均有指导意义。

1.1.2 分析化学的任务

分析化学是一个确定物质组成、结构和各组分含量的学科。它不仅适用于无机物，也适用于有机物，包括生物物质。几乎所有的化工生产都离不开它，在冶金、建材、航天、轻工、石油、食品、生物、医药、卫生、材料、环保等行业也得到广泛应用。

分析化学除了在本书中介绍的各种化学分析手段外，仪器分析手段的使用也越来越重要。特别是对于痕量物质的测定，组分的结构分析都离不开仪器分析。

1.2 实验数据与误差

讲到自然科学，难免会涉及到数的运算。通常在工作中涉及到的数从准确性上来分可分为两类：一类是理论上的数，它是准确无误的，例如 1g 等于 1000mg，1m 等于 100cm，这里的换算系数 1000 或 100 就是理论上的，准确无误的，是不需要通过其他手段获得的；第二类是通过实验获得的数，称之为数据，其测试手段可以是几何的、物理的、化学的、生物学的等等。这些数据的准确性如何，则与获得该数据的手段、方法、操作有关。

例如，一个两面平行的钢块，在温度条件恒定的情况下，两面间的距离应为一个恒定的值。但当我们用木尺、钢尺、游标卡尺、千分尺或其他更先进的光学手段测量，所得到的数据是不完全相同的。不同的人用同一种测量工具测量，也会发现所测定值不完全相等。即使同一个人用同一种工具测量若干次，也会发现数据不全相同。

1.2.1 实验数据误差的来源

从上述过程看，实验所获得的数据很难说就是客观存在的真值。这种数据与真值之间的差值叫做误差。

造成这种误差的原因有两大类。

(1) 系统误差和过失误差

系统误差是指在一定条件下，某些因素按一确定的规律而起作用所引起的误差。只要找准了原因，这种误差是可以克服的。过失误差是由于获得数据的途径错误或失误造成的误差，克服了这种过失，这种误差也是可以克服的。具体的原因可能有：

获取数据的方法不完善——例如用重量法测定某物质时，沉淀溶解度较大而损失，使得测得的数据与真值间有误差；

获取数据时客观条件不良——例如各种定量的容器不准确，测量高精度的长度没有千分尺，只有钢尺，化学实验中的各种试剂纯度不合要求，实验室的环境条件达不到要求等，当然若可以达到要求而没有达到要求，也可以归为过失误差；

操作者的生理条件——有的人对颜色观察不敏锐，明明颜色变化了，但未能察觉，两条线已对准了，但有的人认为没对准等等；

操作的失误——初学者对实验操作不熟练而操作，或粗枝大叶进行错误操作，做错记录，加错试剂等等。

从本质上讲系统误差也是一种过失误差。总之，这种误差是操作者的不谨慎、不细致、考虑不周全造成的。

(2) 随机误差

每获得一个数据，可以认为是一个事件。这个事件的发生不仅和测试方法、仪器的好坏、试剂的纯度等等有关，还和许许多多其他不可预料的因素有关，例如气温的变化，称重时大气的尘埃含量的变化，尘埃降落的情况，人的精神状态等等。测试方法等可以预先做好准备，限定条件，它们是可控制的。而后面的尘埃的降落，人的精神状态的微小变化等是无法控制和限定的。此次的情况和下次情况是不会完全一致的。像这类在无法控制因素变化情况下发生的事件，可称作随机事件。

随机获得的数据与真值间的误差叫随机误差。由于造成这种误差的因素是无法控制的，因此这种误差在一次测试中是不可避免的，也是无法校正的。

1.2.2 误差的减免

有限次测试获得的数据与真值间不可避免地会有误差。如果这种误差是由系统误差和过失误差造成的，我们可将这些过失一一纠正即可消除由过失带来的误差。例如，确定正确的测试方法、严格按操作要求确定仪器的等级、试剂的纯度、严格训练实验技能达到纯熟的地步等。

随机误差用上述办法是无法减免的。这就需要研究随机事件的规律，从统计的角度去考虑问题，减免误差和估算误差。这是个数学问题，将会在概率与数理统计这门课中讲到其理论。在此，只引入一些和误差有关的结论。这些结论均是在没有系统误差和过失误差前提下才成立的。

① 若测试 n 次获得 n 个数据，其平均值

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-1)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时, \bar{X} 就是这个量的真值。即真值

$$X = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1-2)$$

② 每一个 X_i 和 X 会有一定误差, 也可能没有误差。误差用 ΔX_i 表示, $\Delta X_i = X_i - X$ 。

③ ΔX_i 可正可负, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 大小相近的正、负值出现的频率(次数)相同。即当 $n \rightarrow \infty$ 时 $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta X_i = 0$ 。

④ $|\Delta X_i|$ 的值小的出现频率高, $|\Delta X_i|$ 的值大的出现频率低。

上述四条是讲了获得的数据的分布规律。符合上述四条规律的分布是正态分布, 其具体情况如图 1-1 所示。

图 1-1 中的纵坐标表示各种误差出现的频率, 很明显 $\Delta X_i = 0$ 的频率是最多的。横坐标是误差的大小。

从上述可知, 要想使得随机误差小, 就必须要对同一数据测试多次, 这就是为什么各实验要求多次测试的原因。如此, 就使正负误差相抵消的可能性大大增加。

1.2.3 偏差的计算及误差的估计

如前所述 $X = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$, 但实际工作中是不可能测试无穷多次的。下面就要讨论由有限次实验的数据估算真值, 并对其误差的范围进行估计。

(1) 平均偏差

偏差和误差是不同的, 误差是测值与真值之间的差; 而偏差是指各测值与众测值平均值之间的差。误差的准确值是不可知的, 偏差是可以准确计算的。

$$\text{平均偏差} \quad \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (1-3)$$

\bar{X} 为 n 次测值的算术平均值。

相对偏差则为 $\frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$ 。

(2) 标准偏差

标准偏差又称均方根偏差, 标准偏差 σ :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (1-4)$$

显然式 (1-4) 在实际工作中是没有意义的, 测试总是有限次的。若做有限次测试, 则由数理统计证明, 其标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1-5)$$

其中相对标准偏差 $\frac{S}{\bar{X}}$ 又称为变异系数, 写作 CV 。

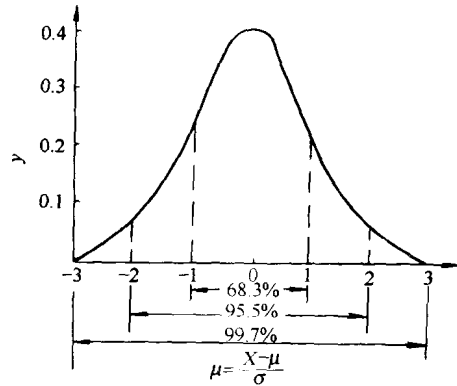


图 1-1 误差的正态分布曲线

式 (1-5) 指的是每一个测定值的标准偏差。当然只有 $n \geq 2$ 时才有可能讲到每个测定值的标准偏差。

若做 n 组试验，每组试验可得到一个 \bar{X}_i ，那么每个 \bar{X}_i 对于它们的平均值 $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{X}_i$ 的标准偏差

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (1-6)$$

式 (1-6) 中 S 为各个测定值的标准偏差。从式 (1-6) 可以看 $S_{\bar{X}}/S$ 与 $1/\sqrt{n}$ 成正比，当 $n > 5$ 后，这种变化已平缓了许多， $n > 10$ 时变化已很小（见图 1-2），所以实际测试中对同一数据的获得要测试 4~6 次。至少也不能少于 3 次，否则随机误差将有可能很大。

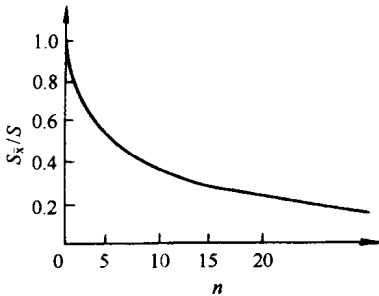


图 1-2 $S_{\bar{X}}/S$ 与测定数 n 的关系

(3) 误差的估算

对真值是无法知道它的精确值的。但可以对它所处的范围作一个估计，但伴随着的是这种估计的可信度有多大。

对真值估计的范围称作置信区间。

图 1-1 中的正态分布曲线的解析式为

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

式中， σ 为标准偏差， $\Delta X = X_i - X$ ， X 为真值， X_i 为变量， ΔX 为横轴。

正态曲线与 ΔX 轴所围成的曲边多边形的面积等于对式 (1-7) 的积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2\sigma^2}\right) d_{\Delta X} = 1 \quad (1-8)$$

$$\int_{-\sigma}^{\sigma} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2\sigma^2}\right) d_{\Delta X} = 0.683 \quad (1-9)$$

$$\int_{-2\sigma}^{2\sigma} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2\sigma^2}\right) d_{\Delta X} = 0.955 \quad (1-10)$$

$$\int_{-3\sigma}^{3\sigma} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2\sigma^2}\right) d_{\Delta X} = 0.997 \quad (1-11)$$

若做有限次，但次数很多的测试，式 (1-7) 中的 ΔX 可用 $X_i - \bar{X}$ 代替，即 \bar{X} 代替真值， σ 可用 S 代替。式 (1-8) 至式 (1-11) 的积分值分别表示真值落在 $(X \pm \sigma)$ ， $(X \pm 2\sigma)$ ， $(X \pm 3\sigma)$ 或者落在 $(\bar{X} \pm S)$ ， $(\bar{X} \pm 2S)$ ， $(\bar{X} \pm 3S)$ 范围的几率，又称之为置信度。真值在 $\bar{X} - S < X < \bar{X} + S$ 的置信度为 0.683。 $\bar{X} - 2S < X < \bar{X} + 2S$ 的置信度为 0.955 等。

若置信度取值太大，如取 1，则置信区间为 $-\infty$ 到 $+\infty$ ，则所有数据都可取，误差估计太大。

若置信度取值太小，如取 0.683，误差估计值很小，很可能没必要，而且可信度并不高，上述两种情况均不可取。一般置信度可取 0.9~0.95 比较合适，照顾了误差估计和置信度两个方面。

对于实验虽然也是有限次，但次数很少，例如：30 次以下。用平均值 \bar{X} 代替真值 X ，这是一种小样本推断。它们不服从正态分布，而是服从与正态分布近似的“学生”氏分布，又称 t 分布。 t 分布与正态分布曲线是极为相似的（图 1-3）。学生氏分布的推导复杂，故将

有关参数列于表 1-1。这个分布的最大特点是它与总体标准差无关。

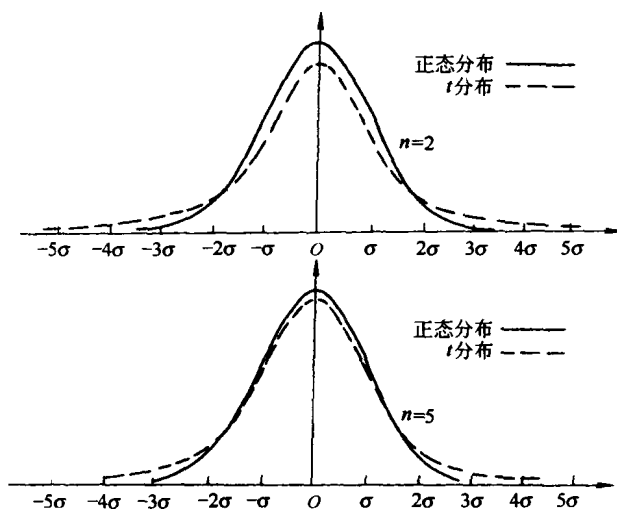


图 1-3 正态分布与 t 分布曲线

t 值与真值的关系为：

$$X = \bar{X} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (1-12)$$

式 (1-12) 的意义是，在与 t 值相对应的置信度下，用 \bar{X} 来估计真值 X ，它们的误差不会超过 $\left| \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \right|$ 。

【例 1-1】测定某物质含量，一共测试了 6 次，数据分别为 23.34, 23.41, 23.48, 23.32, 23.51, 23.47。若要求置信度为等于 95%，估计值与真值的最大误差为多少？

解：首先求 \bar{X} ，用其估计真值 X ：

$$\bar{X} = \frac{1}{6}(23.34 + 23.41 + 23.48 + 23.32 + 23.51 + 23.47) = 23.42$$

计算 S ：

$$S = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0307}{5}} = 0.07836$$

查表 1-1，得出 $t = 2.571$ ，代入式 (1-13)

$$\frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2.571 \times 0.07836}{\sqrt{6}} = 0.0822$$

用 23.42 估计真值最大误差不会超过 ± 0.08 。

从表 1-1 可以看出， n 越大， t 值越小，则 \bar{X} 越靠近 X 。但 $n = 21$ 和 n 为无穷大时， t 值相差无几，所以对同一数据的测试次数太多也没什么实际意义。

表 1-1 不同测定次数与不同置信度的 t 值

测定次数 n	置信度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	66.657	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453

续表

测定次数 n	置信度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.263	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
∞	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

1.2.4 精确度与精密度

精确度是指多次测定的平均值与真值之间的接近程度，这种程度用误差度量。误差越小，表示精确度越高。由于真值无法准确获得，可用最大误差来估计， $\pm \frac{t^*s}{\sqrt{n}}$ 就是一定置信度下的最大误差估计。

精密度是指每次测定值与多次测定值的平均值之间的接近程度，这种程度用偏差度量。

精密度和精确度之间有区别也有密切的关系。

① 精密度高是精确度高的必要条件。若精密度不高，则每个 $X_i - \bar{X}$ 比较大，则式 (1-5) 计算出的标准偏差一定大，则置信区域的宽度 $\frac{t^*s}{\sqrt{n}} \times 2$ 在相同的置信度也一定大，用 $\frac{t^*s}{\sqrt{n}}$ 估计误差值，不可避免地也大，当然精确度下降。

② 如果引起误差的因素没有人为因素，全部是随机误差，精密度高既是精确度高的必要条件，也是充分条件，两者完全一致。

③ 引起误差的原因如前所述还有可能是人为因素造成的，所以精密度高不一定精确度高。例如，一个人打靶由于枪校准得不好，向左偏。此人每枪都打在靶的左方并密集。这表明此人枪法很准，只不过枪未校好而已，只要枪校准了，原来在靶的左方密集的点就会移至靶中心。因此精密度好而精确度不好则一定存在系统误差。精密度不好一定存在过失误差。

1.3 数据的取舍及数据运算规则

在实际工作中，对同一实验重复若干次，可得到若干个数据，这些数据是否全部可靠值得研究。如前所述，若误差是随机因素造成的，那么各次的的数据均应聚集在平均值的周围。但也有可能出现 1、2 个数据离平均值较远，对这个数据的取舍就需讨论。因为较大的随机误差存在的可能性也是有的。一个数据的取舍判定法有很多，其中 Q 检验法是比较严格又方便的方法。

1.3.1 Q 检验法取舍可疑数据

Q 检验法的步骤如下。

- ① 将测得的数据从小到大按序排列 X_1, X_2, \dots, X_n 。
- ② 求出极差，即最大值减去最小值， $X_n - X_1$ ，它一定大于 0。
- ③ 可疑数据或有可能舍去的数据一定在数列的两端，因为它们离平均值最远。若它们

都可保留，其他数据自必不待言。首先计算两端的数据与其相邻数据之差为 $X_n - X_{n-1}$ 或 $X_2 - X_1$ 。

④ 求 $X_n - X_{n-1}$ 或 $X_2 - X_1$ 在极差中所占的比例，若比例不高，表明各数据的间隔相近，它们便不是可疑的。若占的比例很高，表明 X_n 或 X_1 远离了数据的密集区域，可疑。令：

$$q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \text{ 或 } q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

⑤ 根据数据的个数 n 和置信度，从表 1-2 中查出标准 Q 值，若 $q > Q$ 表明 $X_n - X_{n-1}$ 或 $X_2 - X_1$ 在极差中所占比例过大，离数据密集区过远。舍去该数据 X_n 或 X_1 。若 $q < Q$ ，则该数据保留。若数据保留，检验过程结束。

表 1-2 舍取可疑数据的 Q 值表

测定次数 n	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.54	0.63
9	0.44	0.51	0.60
10	0.41	0.48	0.57

⑥ 若舍去数据 X_1 或 X_n ，则数列变为 X_2, X_3, \dots, X_n 或 X_1, X_2, \dots, X_{n-1} ，则按上述过程继续检查 X_2 或 X_{n-1} 直到数据全部保留或数据只剩 3 个为止。

【例 1-2】 有一组平行测定数据，它们是 55.32, 55.54, 55.53, 55.87, 55.44, 55.40, 55.47, 55.51, 55.51, 55.50, 55.50。用 Q 法检验有无可舍去的数据，要求置信度为 90%。

解：从小到大排列：55.32, 55.40, 55.44, 55.47, 55.50, 55.50, 55.51, 55.53, 55.54, 55.87。

求极差

$$X_n - X_1 = 55.87 - 55.32 = 0.55$$

则

$$q_1 = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} = \frac{55.87 - 55.54}{0.55} = \frac{0.33}{0.55} = 0.60$$

$$q_2 = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} = \frac{55.40 - 55.32}{0.55} = \frac{0.08}{0.55} = 0.15$$

查表

$$Q = 0.41$$

因为

$$q_2 < Q, \text{ 所以 } X_1 = 55.32 \text{ 保留}$$

因为

$$q_1 > Q, \text{ 所以 } X_n = 55.87 \text{ 舍去}$$

再检验 X_{n-1} ，即 55.54

极差

$$X_{n-1} - X_1 = 55.54 - 55.32 = 0.22$$

$$q_3 = \frac{X_{n-1} - X_{n-2}}{X_n - X_1} = \frac{55.54 - 55.53}{0.55} = 0.018 < Q$$

$\therefore X_{n-1} = 55.54$ 应保留。

1.3.2 数据运算规则

由于实验取得的数据是有误差的，因此数据的表达应将误差的可能性也表达出来，但又

不可能每次加上文字说明。其次，这些有误差的数之间的运算，也会将误差传递下去，因此，对计算结果的表达也是重要的。

(1) 数据的表达

任何一个数，总可以写成 $*.*** \times 10^n$ 的形式，小数点前整数部分是一个大于 0 小于 9 的数。 n 为正负整数或零。从小数点前的整数开始向右数，这个数据 $***$ 的数字的个数称之为有效数字，其中最后一位若是零也不能省略。如 1.315 和 2.320×10^{-1} ，是四位有效数字。对于对数如 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ 则不同，小数点前的整数是首数，它就是 10 的幂指数，相当于 n 。小数点后的数字才是有效数字。 $\text{pH} = 12.13$ ，有效数字只有两位而不是四位。

测试获得数据时，有效数字的最后一位总是估计的，肯定是不准确的。因为刻度之间总有距离，指示线或面等总有可能落在两条刻线之间，那就要根据位置进行估计，当然是不准确的。最后一位有效数字是零也是估计值，也是不准确的。

例如，一物为 2.3567g，则表示该物的实际质量为 $(2.3567 \pm 0.0001)\text{g}$ ，某溶液体积为 23.20 mL，则表示其体积的真实体积为 $(23.20 \pm 0.01)\text{mL}$ 。若写成 23.2mL 则表示其真实体积为 $(23.2 \pm 0.1)\text{mL}$ 。很明显，两者相距非常远。因此在做实验数据记录时，在第一位非零数后面的零是决不可省略的，也是不能任意添加的。若一物质量为 2.0000g，表示此天平加减 0.1mg 的物质都会引起天平读数的改变。从左向右数，前三个零全部是精确的，只有最后一个零是不精确的。若写成 2.0g，则称此物质只需用一般的台式天平则可，而不要用较精密的电子天平或分析天平。在数据的记录上 $3.60 \neq 3.6$ 。

(2) 加法规则

数据进行加减运算时，运算结果的绝对误差不会扩大，结果的有效数字与绝对误差最大数据的有效数字一致。

首先将各数字写成 $*** \times 10^n$ 的形式，其中绝对值最大的数在小数点前的数的绝对值应大于零。其余各数也写成此数形式，但 n 必须与最大数相一致。计算结果将保留至最大数的最后一位有效数字。

$$\text{例：} 1.351 \times 10^2 + 0.0002 \times 10^2 = 1.351 \times 10^2$$

即保留至小数字后第三位，而第二个数 0.0002×10^2 在第四位才有 2 因此不保留。这是因为 1.351 的最后一个 1 已经不准确了，它可能是 1.351 ± 0.001 。如果结果写成 1.3512×10^2 ，那么表示它是 $(1.3512 \pm 0.0001) \times 10^2$ 。其实最后一位 2 的前一位 1 已经不准确，2 还有何意义呢？此时 1.351×10^2 的绝对误差是 0.001×10^2 ，而 0.0002×10^2 的绝对误差是 0.0001×10^2 ，当然以 1.351×10^2 的有效数字为准，保留四位。

(3) 乘除法规则

数据进行乘除时，结果的相对误差绝对值等于各数据相对误差绝对值之和。计算结果的有效数字和各数据中有效数字最短的相一致。即与相对误差最大的数据的有效位数相一致。

$$\text{例如计算：} \frac{0.351 \times 2.314 \times 21.20}{178.5}$$

式中各数据相对误差： 0.351 为 $\frac{0.001}{0.351} = 0.3\%$ ； 2.314 为 $\frac{0.001}{2.314} = 0.04\%$ ， 21.20 为 $\frac{0.01}{21.20} = 0.05\%$ ； 178.5 为 $\frac{0.1}{178.5} = 0.03\%$ 。其中 0.351 的相对误差最大，所以结果只能有三位有效数字：

$$\frac{0.351 \times 2.314 \times 21.20}{378.5} = 0.04549 \approx 0.0455$$

如果写成 0.04549 就不对了。0.04549 的相对误差为 $\frac{0.00001}{0.04549} = 0.02\%$ 而原始数据中没有一个数据的相对误差比它小。严格地讲计算结果的第一个有效数字的值大于原始数据中相对误差最大的那个数据的第一个有效数字的值时，计算结果的有效数字应比其再少一位。不过，在化学计算中一般并不做这样的处理。

(4) 混合运算

先按乘法规则确定有效数字后，再按加法规则处理运算结果。

(5) 有效数字的取舍的注意事项

某数据的第一个有效数字的值大于等于 8 时，则可认为有效数字比实际位数多一位。

8.26 可看做四位有效数字。

计算结果多保留一位有效数字，最后再四舍六入五成双。五成双的含义是：若最后一位有效数字是 5，则看其前一位是奇还是偶，是奇数则进入一位，是偶数是舍去，即结果的最后一位一定是偶数。例如 4.1235 可近似为 4.124，而 4.1245 则只能近似为 4.124；

涉及化学平衡的有关计算，只保留二位有效数字；

对于物质组成的测定，含量大于 10% 的一般保留四位有效数字。含量为 1% ~ 10%，保留三位有效数字。小于 1% 的保留二位有效数字；

表示误差大多数保留一位有效数字，不超过二位。

习 题

1.1 甲、乙两人同时分析矿物中的硫含量，每次取样 4.7g，分析结果报告如下：

甲：0.047%，0.048% 乙：0.04698%，0.04701%

哪一份是合理的？为什么？

1.2 有一试样，经测定结果为 2.487%，2.492%，2.489%，2.491%，2.491%，2.490%，求分析结果的标准偏差，变异系数，最终报告的结果是多少？（无须舍去数据）

1.3 在水处理工作中，常要分析水垢中的 CaO，其百分含量测试数据如下：

CaO/% 52.01 51.98 52.12 51.96 52.00 51.97

根据 Q 检验，是否有可疑数据要舍去，置信度取 90%，求平均值，标准偏差，变异系数和对应的置信区间。

1.4 下列数据包括几位有效数字？

(1) 0.0280 (2) 1.8502 (3) 2.4×10^{-5} (4) pH = 12.85

(5) 1.80×10^5 (6) 0.00001000

1.5 根据有效数字的运算规则，给出下列各式的结果：

(1) $3.450 \times 3.562 + 9.6 \times 10^{-2} - 0.0371 \times 0.00845$

(2) $24.32 \times 85.67 \div 28.70 \times 53.15$

(3) $\left[\frac{0.2865 \times 6.000 \times 10^3}{167.0} - 32.15 \times 0.1078 \right] \times 94.01 \times 3.210$

(4) $\sqrt{\frac{1.61 \times 10^{-3} \times 5.2 \times 10^{-9}}{3.80 \times 10^{-5}}}$

1.6 已知浓硫酸的密度为 $1.84 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，其中 H_2SO_4 的含量为 98.1%，求硫酸的物质的量浓度。

2 原子结构

物质在不同条件下表现出来的物理和化学性质，在很大程度上都与它们的原子内部结构有关。为了掌握物质性质及其变化规律，人们早就开始探索物质的结构。长期的研究表明，物质原子是由带正电荷的原子核和带负电荷并在核外运动的电子所组成。在一般的化学反应中，不是原子核而是核外电子的运动状态发生变化。电子属微观粒子，微观粒子的运动规律不能用经典理论而只能用量子力学理论来描述。

2.1 原子中的电子

2.1.1 氢原子光谱和波尔理论

(1) 氢原子光谱

由不同频率光线所组成的白光，通过三棱镜时发生折射，形成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫次序的连续分布色带，这种色带称为连续光谱。

任何元素的气态原子加热或在高压电中，只能发射某些颜色或频率的光。如果将玻璃管中的空气抽掉，充入少量氢气，并将玻璃管封闭。在玻璃管的两端通入高压电流，将该管发出的光通过三棱镜，在可见光区内得到红、蓝绿、蓝、紫四条特征明显的谱线，见图2-1。这种光谱是不连续的，所以称之为不连续光谱；这种光谱是线状的，所以又称线状光谱。

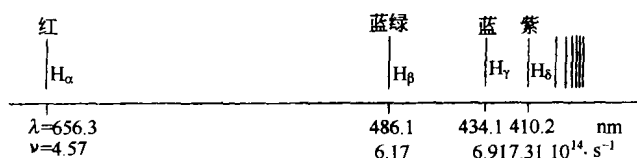


图 2-1 氢原子光谱

不少科学家对氢原子光谱进行了研究。其中，瑞典科学家 J. R. 里德堡于 1913 年提出了能概括氢原子光谱中谱线之间普遍联系的经验公式即里德堡方程：

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2-1)$$

式中， n_1 、 n_2 为正整数， λ 是波长， R_H 为里德堡常数 ($1.0967758 \times 10^7 \text{m}^{-1}$)。

不同的 n_1 、 n_2 ，可形成不同系列的氢原子光谱：

拉曼系 $n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4 \dots$;

巴尔末系 $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5 \dots$;

帕邢系 $n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6 \dots$;

布拉克特系 $n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7 \dots$;

普丰特系 $n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8 \dots$ 。

(2) 玻尔理论

到 1911 年，科学家们对原子结构的概念已获得了一些进展，这表现在：