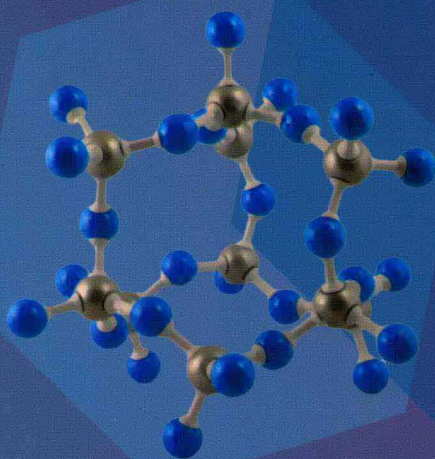


普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

# 无机化学实验

主 编 古映莹 郭丽萍  
副主编 王明文 阎建辉 刘志国  
主 审 蔡铁军



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

# 无机化学实验

主 编 古映莹 郭丽萍  
副主编 王明文 阎建辉 刘志国  
主 审 蔡铁军



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书包括无机化学实验的基础知识、无机化学实验的基本仪器与操作技术、化学原理及其相关理化性质的测定、元素化学性质实验、无机化合物的制备与表征 5 章,共 47 个实验项目。本书对无机化学实验的学习方法和基本仪器与操作做了系统介绍,对无机化学原理与理化性质的测定关系、元素性质实验及其与定性分析的融合、无机制备的方法等进行了简要阐述,并结合生产、科研实际增加了综合设计型和研究创新型实验内容。

本书可作为高等院校化学、化工、制药、矿物、材料、冶金、环境、生物工程与技术、药学、临床医学八年制、轻工、食品等专业的无机化学实验教材,也可供从事化学实验室工作的人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学实验/古映莹,郭丽萍主编. —北京:科学出版社,2013.9  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材  
ISBN 978-7-03-038691-5

I. ①无… II. ①古…②郭… III. ①无机化学-化学实验-高等学校-教材  
IV. ①O61-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 227354 号

责任编辑:陈雅娴 / 责任校对:陈玉凤  
责任印制:阎磊 / 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>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 9 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 9 月第一次印刷 印张:17 1/2

字数:445 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

化学是一门以实验为基础的科学。无机化学实验的主要任务是通过实验教学,使学生不仅掌握无机化学的基础知识、基本理论和基本技能,更注重培养观察、归纳、判断、表达能力以及实事求是的科学态度、严谨扎实的工作作风,培养创新意识和分析问题与解决问题的能力。

化学实验教学自成体系,在化学及其相关专业创新人才培养中具有化学理论教学无可替代的作用。改革与创新是化学实验教学与时俱进、充满活力的源泉。如何在化学教学中既保持实验教学的系统性和相对独立性,又做到与理论教学的合理衔接,并及时反映化学实验研究的新进展,是化学实验课程改革中的重要问题。

本书由中南大学、武汉理工大学、北京科技大学、湖南工业大学、湖南理工学院五校合编,中南大学、武汉理工大学为主编单位。本书的编写历经长沙、沈阳多次会议,凝聚了参编高校各位教师的教学经验和科研心得,是集体智慧的结晶。在本书编写过程中,充分吸收和结合了各高校在无机化学理论和实验课程改革中所取得的成果,力求反映各校的专业特色,所选实验项目涵盖“基本型”、“综合设计型”和“研究创新型”三大类型,环环相扣,由浅入深,充分体现了化学实验教学“思维训练”和“技能训练”的两大功能。本书在实验内容上不再是单一的验证型实验(即使是元素性质的一些验证型实验,也更加注重实验项目的系统性和完整性),而是在保证必要的基础实验、注重学生基础知识和基本操作训练的基础上,增大了如配合物、无机制备等综合设计型实验内容的比例和难度,引入了模拟科学研究真实情景的研究创新型实验,真正使化学基础实验课程成为一门综合能力训练的课程。另外,本书在加强无机制备产品的表征手段、实验的绿色化(如有害试剂的替换、试剂用量的微型化等)和有安全性保障的开放性实验项目的设置等方面也做了有益的尝试。

本书的编排实行“方法论”统帅下的实验教学体系模块化结构,即把全书分为多个实验方法模块,在介绍实验基本方法和原理的基础上,对每个实验方法模块安排多个可供选择的实验项目。这样有利于本书的使用,即通过选择不同实验项目,或者对同一个实验项目选做不同的实验内容,可满足不同高校、不同专业、不同课时的要求。

本书由古映莹、郭丽萍教授担任主编,并负责全书的统稿;王明文、阎建辉、刘志国担任副主编;湖南科技大学蔡铁军教授担任主审;王一凡参与统稿并负责编写中的联络协调。王一凡、古映莹和郭丽萍承担了全书的校稿。编写分工如下(以各章中编者姓名出现的先后为序,编者具体编写内容以教材正文内的落款为准):第1章中南大学王一凡、易小艺;第2章中南大学张寿春、刘绍乾、周建良,武汉理工大学杜小弟、郭丽萍、程淑玉、彭善堂;第3章中南大学王一凡,湖南理工学院张丽、阎建辉,武汉理工大学杨静、郭丽萍、童辉,北京科技大学王明文,中南大学周建良、刘绍乾、张寿春,湖南工业大学王湘英、刘志国;第4章北京科技大学王明文;第5章中南大学古映莹、王曼娟、颜军、易小艺,武汉理工大学杨静、郭丽萍。

湖南科技大学蔡铁军教授在审稿过程中提出了许多建设性意见。此外,本书的编写还得到中南大学化学化工学院、参加无机化学系列教材讨论会的兄弟院校很多领导和老师的关心和支持,在此表示诚挚的谢意!

由于编者学识有限,加之时间仓促,书中错误在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

2013年7月

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 无机化学实验的基础知识</b> .....	1
1.1 无机化学实验的目的和要求 .....	1
1.1.1 无机化学实验的目的 .....	1
1.1.2 无机化学实验守则 .....	1
1.1.3 无机化学实验课程的重要环节 .....	2
1.1.4 实验数据的处理方法 .....	5
1.2 化学实验室的安全知识.....	10
1.2.1 化学实验室安全规则 .....	10
1.2.2 化学实验室事故的预防与处理 .....	10
1.3 化学实验室“三废”的处理方法.....	13
1.3.1 化学实验室常见废气的处理 .....	13
1.3.2 化学实验室常见废液的处理 .....	13
1.3.3 化学实验室废渣的处理 .....	15
<b>第 2 章 无机化学实验的基本仪器与操作技术</b> .....	16
2.1 常用玻璃仪器与加工方法.....	16
2.1.1 常用玻璃仪器的类型、规格和用途.....	16
2.1.2 常用玻璃仪器的洗涤和干燥方法 .....	19
2.1.3 简单玻璃加工方法 .....	22
2.2 玻璃量器及其使用方法.....	24
2.2.1 量筒和量杯 .....	24
2.2.2 移液管和吸量管 .....	24
2.2.3 酸式滴定管和碱式滴定管.....	26
2.2.4 容量瓶 .....	30
2.3 衡量仪器及其使用方法.....	31
2.3.1 托盘天平.....	32
2.3.2 分析天平.....	32
2.3.3 电子天平.....	36
2.3.4 称量的常用方法 .....	38
2.4 化学试剂及其使用方法.....	39
2.4.1 化学试剂的基本知识 .....	39
2.4.2 试剂的取用方法及使用注意事项 .....	43
2.4.3 常用试剂的纯化与干燥 .....	45
2.5 实验用水的种类与选用方法.....	47
2.5.1 实验用水的种类与制备 .....	47
2.5.2 水质的检验 .....	50

2.5.3 纯水的合理选用 .....	51
2.6 常用加热与冷却的方法 .....	51
2.6.1 三种不同的温度表示及换算关系 .....	51
2.6.2 温度计与测温方法 .....	52
2.6.3 常用的加热设备 .....	54
2.6.4 常用的冷却方法 .....	61
2.7 气体的获取、收集与干燥 .....	62
2.7.1 实验室气体的获取 .....	62
2.7.2 气体的净化与干燥 .....	65
2.7.3 气体的收集与尾气处理 .....	65
2.8 物质的分离与提纯的方法 .....	66
2.8.1 固-液分离 .....	66
2.8.2 液-液分离 .....	71
2.8.3 固体物质的提纯 .....	76
2.9 常用仪器简介 .....	79
2.9.1 pH 计 .....	79
2.9.2 电导率仪 .....	83
2.9.3 分光光度计 .....	86
2.9.4 光学显微镜的构造和使用 .....	89
实验 1 化学实验基本操作 .....	93
实验 2 粗食盐的提纯 .....	94
实验 3 粗硫酸铜的提纯 .....	97
实验 4 氯化铵的提纯(设计实验) .....	99
实验 5 水的净化与水质检测 .....	100
<b>第 3 章 化学原理及其相关理化性质的测定</b> .....	<b>105</b>
3.1 溶液浓度的测定 .....	105
3.1.1 溶液组成的表示法 .....	105
3.1.2 溶液浓度的测定方法 .....	105
3.2 酸碱平衡与溶液 pH 的测定 .....	105
3.2.1 溶液的酸碱性 .....	105
3.2.2 溶液 pH 的测定 .....	106
3.3 沉淀平衡与溶解度的测定 .....	106
3.3.1 沉淀平衡与溶解度的表示 .....	106
3.3.2 溶解度的测定 .....	107
3.4 电化学基础与电极电势的测定 .....	107
3.4.1 氧化还原反应 .....	107
3.4.2 原电池与能斯特方程 .....	108
3.4.3 原电池电动势和电极电势的测定 .....	109
3.4.4 电解池 .....	109
3.5 配合物及其稳定常数的测定 .....	110
3.5.1 配合物的生成 .....	110

3.5.2 配合物的组成 .....	110
3.5.3 配位平衡与稳定常数的测定 .....	110
3.6 相对分子质量和热力学、动力学数据的测定 .....	111
3.6.1 相对分子质量及其测定 .....	111
3.6.2 化学热力学数据的测定 .....	111
3.6.3 化学动力学数据的测定 .....	112
实验 6 溶液的配制与标定 .....	113
实验 7 分光光度法测定水和废水中总磷 .....	118
实验 8 氟离子选择性电极测定水中微量氟 .....	121
实验 9 乙酸解离常数和解离度的测定 .....	124
实验 10 解离平衡与缓冲溶液的配制、性质 .....	126
实验 11 硝酸钾溶解度与温度的关系 .....	129
实验 12 硫酸钙溶度积测定 .....	131
实验 13 碘化铅溶度积测定 .....	134
实验 14 沉淀的生成与溶解平衡 .....	137
实验 15 氧化还原反应与电化学 .....	140
实验 16 电解法测定阿伏伽德罗常量 .....	144
实验 17 配合物的生成和性质 .....	146
实验 18 磺基水杨酸合铜(Ⅱ)配合物的组成和稳定常数的测定 .....	148
实验 19 银氨配离子配位数的测定 .....	153
实验 20 无机化合物模型作业 .....	155
实验 21 气体密度法测定二氧化碳的相对分子质量 .....	160
实验 22 摩尔气体常量的测定 .....	162
实验 23 氯化铵生成热的测定 .....	165
实验 24 化学反应速率和化学平衡 .....	167
实验 25 丙酮碘化的反应速率 .....	171
<b>第 4 章 元素化学性质实验</b> .....	<b>176</b>
4.1 元素的化学性质 .....	176
4.1.1 酸碱性 .....	176
4.1.2 溶解性 .....	176
4.1.3 氧化还原性 .....	177
4.1.4 配位性 .....	179
4.1.5 元素性质与元素周期表 .....	179
4.2 元素化学性质实验方法 .....	179
4.2.1 元素性质实验常用仪器 .....	179
4.2.2 元素性质实验须知 .....	179
4.2.3 元素性质实验报告格式 .....	181
4.3 离子的分离与鉴定 .....	182
4.3.1 阳离子系统分析 .....	182
4.3.2 阴离子分析 .....	186
实验 26 碱金属、碱土金属、铝 .....	187



实验 27	硼族、碳族和氮族元素 .....	190
实验 28	氧族和卤素元素 .....	193
实验 29	铜副族和锌副族元素 .....	196
实验 30	铬副族元素和钛、钒、锰 .....	198
实验 31	铁系元素 .....	201
实验 32	混合阳离子分离与鉴定 I (设计实验) .....	204
实验 33	混合阳离子分离与鉴定 II (设计实验) .....	204
实验 34	混合阴离子分离与鉴定 (设计实验) .....	205
实验 35	未知物的鉴定 .....	207
<b>第 5 章</b>	<b>无机化合物的制备与表征</b> .....	<b>209</b>
5.1	无机化合物制备的反应 .....	209
5.2	选择合成路线的基本原则 .....	211
5.3	无机化合物的常见制备方法 .....	212
5.4	无机化合物的分离与提纯方法 .....	216
5.5	无机化合物的分析与表征方法 .....	217
实验 36	硫酸铝的制备 .....	218
实验 37	硫代硫酸钠的制备和应用 .....	220
实验 38	二草酸合铜(II)酸钾的制备及组成测定 .....	221
实验 39	共沉淀法制备 ZnO 压敏陶瓷 .....	224
实验 40	化学共沉淀法制备镍锌铁氧体粉料 .....	226
实验 41	水解法制备纳米氧化铁 .....	228
实验 42	焦磷酸钾的制备和无氰镀铜 .....	230
实验 43	电解法制备过二硫酸钾 .....	233
实验 44	非水体系四碘化锡的制备 .....	236
实验 45	室温固相反应法合成硫化镉半导体材料 .....	237
实验 46	由废易拉罐制备明矾及明矾、铬钾矾单晶培养 .....	239
实验 47	三草酸根合铁(III)酸钾的制备及组成分析 .....	243
<b>主要参考书目</b>	.....	<b>249</b>
<b>附录</b>	.....	<b>250</b>
附录一	不同温度下水的饱和蒸气压 ( $\times 10^2$ Pa, 273.2~313.2K) .....	250
附录二	常用酸、碱的浓度 .....	251
附录三	常见弱酸、弱碱在水中的解离常数(298.15K) .....	251
附录四	某些难溶电解质的溶度积常数(298.15K) .....	253
附录五	不同温度下无机化合物和有机酸的金属盐在水中的溶解度 .....	255
附录六	常见离子和化合物的颜色 .....	259
附录七	常用标准电极电势表(298.15K) .....	263
附录八	某些常见配合物的稳定常数(298.15K) .....	267
附录九	某些常用试剂的配制 .....	268
附录十	常用基准物质的干燥条件和应用 .....	270
附录十一	国际相对原子质量表 .....	271

# 第 1 章 无机化学实验的基础知识

## 1.1 无机化学实验的目的和要求

### 1.1.1 无机化学实验的目的

作为 21 世纪的中心科学,化学在人类社会可持续发展的战略中扮演着重要的角色,同时也面临着巨大的挑战。要解决可持续发展中的种种化学问题,需要我们以全新的观念、思路和方式去学习化学。

实验性是化学学科的主要特征之一。一部化学史充分地证明了现存的化学原理和学说几乎都是在实验数据的基础上建立的。也就是说,化学学科的任何一项重大突破,无一例外都是化学实验的结果。即使在化学发展到理论与实践并重的今天,化学实验仍然是化学学科发展的基石。因此,在实验中学习化学,无疑是最有效和最重要的化学学习方法之一。

目前,人们不仅能够通过实验研究地球重力场作用下发生的化学过程,而且已开始通过实验系统研究物质在磁场、电场、光能、力能和声能等作用下的化学反应,还有在高温、高压、高纯、高真空、无氧、无水、太空失重、强辐射以及这些条件组合下的化学反应。化学实验水平的不断提升,将进一步促进化学与其他学科的相互交叉和融合,也必将使化学为人类社会的发展创造更多新的奇迹。

无机化学实验的目的如下:

(1) 在理论课堂中所获得的基本概念、重要理论和元素性质等通过实验得到验证、巩固、拓宽和提高。

(2) 正确地掌握实验操作的基本技能和常见精密仪器的使用方法。

(3) 通过独立准备与设计实验,细致观察与记录实验现象,分析和归纳实验结果,正确处理实验数据和作出科学的结论等环节,初步了解科学研究的基本方法,从而培养独立思考和勇于实践的工作能力。

(4) 培养严谨的科学态度,实事求是的工作作风,准确、细致、整洁的工作习惯,创新的意识和环保的观念,为学习其他课程和今后从事与化学相关领域的科研和生产打下坚实的基础。

### 1.1.2 无机化学实验守则

(1) 实验前认真预习、领会实验的目的和原理,熟悉实验步骤和注意事项,做到心中有数,有条不紊地做好实验;预习时,根据实验内容写好预习报告,设计好表格,查好有关数据,以便实验过程中及时、准确地记录现象和数据。

(2) 进入实验室后,一切要听从指导教师安排,特别是注意遵守实验室的安全要求,如未经教师指点,不要任意扭动仪器旋钮、开关等。

(3) 实验开始前先清点仪器设备,如发现缺损,应事先报告教师并补领。实验中如有仪器破损,应及时报告并按规定手续换取新仪器和按章赔偿,未经教师同意,不得挪用其他同学的仪器。

(4) 实验时应保持肃静,集中精力,严格按照教师示范的基本操作要领进行操作,仔细观察和及时记录实验现象和数据,并运用所学理论知识积极思考,得出实验结论或解释实验现象。

(5) 实验时应保持实验室和实验台面的整洁。实验中的废弃物应倒入废液缸中,严禁投

人或倒入水槽内,以防水槽和下水管堵塞或腐蚀。

(6) 实验时要爱护国家财产,注意节约水、电、试剂。按照规定的方法取用试剂。使用精密仪器时必须严格按照操作规程,如发现仪器有故障,应立即停止使用,并及时报告。

(7) 实验室内的一切物品(仪器、试剂和产品)均不得带出实验室。

(8) 实验完毕,实验原始记录须经教师签字认可。若无需补做,才能将玻璃仪器洗涤干净,放回原处,并整理自己的台面,做好个人卫生。每次实验由学生轮流当值日生,值日生职责如下:整理公用仪器和试剂,打扫实验室卫生,清倒废物,关好水、电、门、窗。

(9) 认真撰写和按时上交实验报告,报告的条目和格式应符合要求,对于实验现象和可能存在的问题要进行深入的讨论。

### 1.1.3 无机化学实验课程的重要环节

#### 1. 实验预习

实验预习归纳起来是看、查、写、测四个字。

(1) 看:认真阅读实验教材和理论教材的有关内容。预习时应解决以下几个问题:明确实验目的和要求,懂得实验的基本原理和操作方法,熟悉实验步骤,预测实验现象,找出实验关键,解答相应的思考题。

(2) 查:通过查阅本书附录、有关手册以及与本次实验相关的教材内容或文献,了解实验中要用到的或可能出现的基本原理、化学物质的性质和有关理化常数。

(3) 写:在看和查的基础上认真书写预习报告。其内容包括:找出本实验的重点、难点和实验成败的关键,要做的步骤,要看的结果,要注意的事项。

(4) 测:预习完毕,有条件的话,通过网上实验预习测试系统验证预习效果。

#### 2. 基本操作

基本操作包括玻璃仪器的操作和精密仪器的操作规程,是化学实验技能的重要体现。教材对基本操作有图文描述,教师在实验课中也会示范,学生应仔细观察教师强调的动作要领(这些要领往往是基本操作考试的计分点)。

例如“移液管洗涤与使用”操作,若要求学生取 25.00mL 一定浓度的 HCl 溶液于锥形瓶中,其动作要领为:①移液管润洗程序、次数和手法;②吸液时,左手持洗耳球,管尖伸入试剂瓶内液体中部,不能吸空;③放液至刻度的方法(右手食指控制管口、管垂直、管尖停靠试剂瓶内壁、平视);④管尖停靠试剂瓶内壁约 15s;⑤放液至锥形瓶的方法(双手垂下放松、管垂直、管尖靠锥形瓶内壁);⑥液面放至管尖后,管尖停靠锥形瓶内壁约 15s,再左右旋动即可。

#### 3. 实验原始记录

原始记录是第一手资料,不许誊写和用铅笔书写,数据不得涂改,要求如下:

(1) 记录每一步操作所观察到的现象,如溶液颜色变化、有无气体或沉淀产生、是否放热等,气体的颜色、沉淀的颜色和形状。

(2) 记录实验中测得的各种数据,如质量、体积、吸光度、pH、旋光度、熔点、沸点、蒸气压、真空度等。

(3) 记录产品的色泽、晶形等。

(4) 实验步骤中的内容可用符号简化,如“加”用“+”表示,加热用“ $\Delta$ ”表示,沉淀用“ $\downarrow$ ”表示,气体逸出用“ $\uparrow$ ”表示,滴数用“d”表示,化合物仅写分子式,仪器以图示代之等。

(5) 实验操作中的失误也应记录。

## 4. 实验报告

实验结束只能说科学研究工作完成了一半,当论文撰写完毕时才算最终完成。论文撰写是感性认识上升到理性认识、综合运用上升到创新思维的过程,其基础是实验报告。因此,实验报告是科学训练的重要环节,要求内容翔实、条理清楚、简明扼要。实验报告一般应包括下列几个部分:

- (1) 实验目的。实验目的是要明确为什么进行实验,应掌握哪些原理和基本操作。
- (2) 实验原理。文字叙述或图表要简单明了,写出主要反应的方程式。
- (3) 实验试剂与仪器。写出主要的试剂和仪器,包括规格、型号和编号。
- (4) 实验步骤。尽量用简图、表格、框图、化学式、符号等形式清晰地表示实验步骤。
- (5) 实验现象与原始记录。注意应将教师签字的实验原始记录卡贴在报告里。
- (6) 数据处理。这是对整个实验记录的处理。根据原始记录,将观察到的现象和测得的原始数据重新整理(最好列表,表格要精心设计,使其易于显示数据或现象的变化规律及其与参数之间的相互关系)后写入报告中。对于定量实验,按照误差分析要求进行数据处理;对于合成或提纯实验,应计算产率或回收率。
- (7) 实验结果。实验结果是整个实验的成果。对于定量实验,其结果应列出表格与图,并作必要的说明。对于定性和合成实验,其结果主要描述、分析和解释实验现象,如产物的形态、颜色或气味、产量等,并尽量写出对应的化学反应方程式。
- (8) 实验讨论或结论。讨论是对影响实验的主要因素、异常现象或异常数据以及实验结果与理论值产生差异的原因进行解释,同时,可对实验方法及装置提出改进建议。结论是根据讨论对实验结果用明确、肯定的语言作出的最后判断。

无机化学实验报告的形式可以多种多样,但归结起来主要有定性实验和合成提纯实验两种。定性实验常用表格形式表示(具体例子参见第4章4.2.3表4-1),主要包括步骤、现象、反应式、解释或结论等栏目;合成提纯实验报告常用到流程图形式,如“氯化钠提纯”报告中实验步骤的流程图,见图1-1:

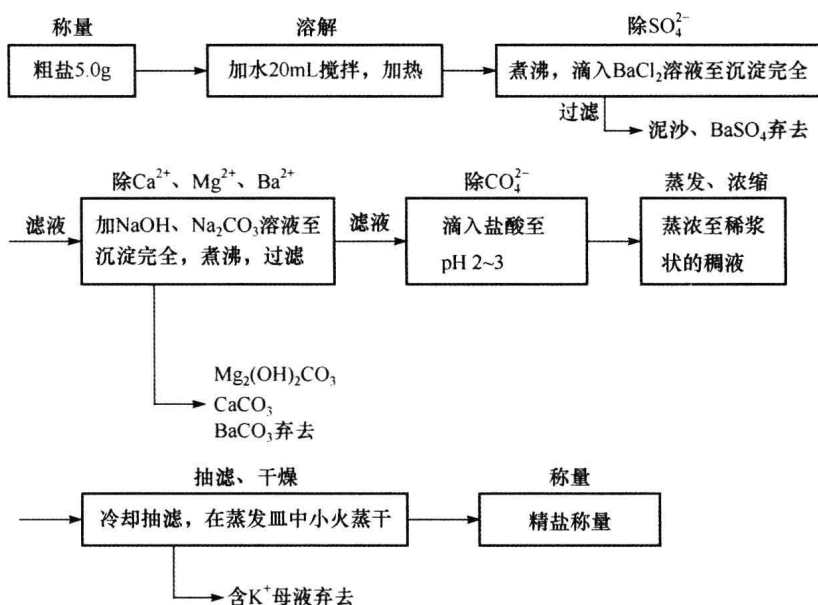


图 1-1 实验步骤的流程图形式示例

## 5. 文献查阅

### 1) 工具书

(1) *Lange's Handbook of Chemistry* (兰氏化学手册)。第 1~10 版由 N. A. Lange 主持编纂,原名《化学手册》。N. A. Lange 逝世后,从第 11 版开始至第 15 版由 J. A. Dean 任主编,并更为现名,以纪念 N. A. Lange。最新版第 16 版于 2004 年 12 月发行,由 J. G. Speight 任主编。全书英文版共 1600 余页,分 11 部分,内容包括有机化合物,通用数据,换算表和数学,无机化合物,原子、自由基和键的性质,物理性质,热力学性质,光谱学,电解质、电动势和化学平衡,物理化学关系,聚合物、橡胶、脂肪、油和蜡及实用实验室资料等。该书所列数据和命名原则均取自国际纯粹与应用化学联合会最新数据和规定。

(2) 《分析化学手册》(第二版,化学工业出版社)。全套书由 10 个分册构成:《基础知识与安全知识》、《化学分析》、《光谱分析》、《电分析化学》、《气相色谱分析》、《液相色谱分析》、《核磁共振波谱分析》、《热分析》、《质谱分析》和《化学计量学》。该手册注意贯彻国家标准《量和单位》的基本原则,注重所用单位与有关国标规定的一致性;在取材上突出实用性,注重基础知识、基础数据与分析技术的最新进展内容;在内容上注重科学性与准确性;在编排上强调系统性与查阅方便。

(3) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC 化学与物理手册) (90th ed, D. R. Lide, 2010)。该手册分为基本常数、单位和换算因子,符号、术语和命名法,无机化合物物理常数(给出近 3000 种元素和无机化合物的一些主要性质和数据),有机化合物物理常数(收集了 10000 多种有机化合物的熔点、沸点、密度、折射率数据和在不同溶剂中的溶解性能),化学物质的标准热力学性质表(包括标准摩尔生成热、标准摩尔吉布斯自由能、标准摩尔熵和等压摩尔热容),流体的性质(包括水的一些性质,气体的范德华常量、临界常数、蒸气压等),分析化学(主要有无机物测定用有机分析试剂,酸和碱的解离常数,水溶液的性质等),分子结构和光谱(包括键长,化学键强度,偶极矩,电负性等),固体的性质(主要有晶体的对称性及晶体的其他性质,金属及合金的性质等),实验室常用数据(包括常用实验室溶剂及其性质,压力对沸点的影响,沸点升高常数,凝固点降低常数),索引等 20 个部分。

### 2) 化学相关网址

#### (1) 网上化学课程。

大学化学实验 CAI <http://chemlabs.nju.edu.cn/lab/>

美国德克萨斯大学网上课程 <http://www.utexas.edu/world/lecture>

#### (2) 化学数据库。

汤森路透科学数据库 <http://thomsonreuters.com/web-of-science/>

万方数据库 <http://db.sti.ac.cn>

科学数据库 <http://www.sdb.ac.cn>

美国国家标准与技术研究院(NIST)物性数据库 <http://webbook.nist.gov/chemistry>

#### (3) 信息资源。

中国期刊网 <http://chinajournal.net.cn/>

美国化学与工程新闻 <http://cen.acs.org/index.html>

化学学科信息门户 <http://chin.csdl.ac.cn/>

化工引擎 <http://www.chemyq.com/index.htm>

Google 学术搜索 <http://scholar.google.com/hk/>

美国化学会化学文摘(CAS)<http://www.cas.org>

Sigma 公司 <http://www.sigmaldrich.com>

#### 1.1.4 实验数据的处理方法

##### 1. 实验数据与有效数字

###### 1) 有效数字的定义

要想获得准确的实验数据,不仅需要准确测量,还需要正确记录与计算。正确记录是指记录数字的位数,数字的位数反映测量的准确程度。所谓有效数字就是实际上能够测量得到的数字。

有效数字包括可靠数字和可疑数字。有效数字的位数是由分析方法和仪器准确度决定的,其最末位的数字称为可疑数字,可疑数字前面的所有数字都是可靠数字。过多或过少地使用有效数字都会对分析结果的准确度产生误解。

例如,用最小刻度为 1mL 的量筒测量出液体的体积为 10.3mL,其有效数字是三位,其中 10 直接由量筒的刻度读出,为可靠数字,而 0.3 则是用肉眼估计的,它不太准确,是可疑数字。又如,在台秤上称量某物体的质量为 5.6g,其有效数字是两位,由仪器制造精度所限,台秤只能称准到 0.1g,故该物体的质量为  $5.6 \pm 0.1$ g,即使在游码上可以读出 5.62g。再如,万分之一分析天平可以称准到 0.0001g,在分析天平上称量某物体的质量为 5.6000g,表示该物体质量为  $5.6000 \pm 0.0001$ g,其有效数字是五位,即便分析天平的读数可达小数点后 5 位。

值得指出的是,“0”在数字中有时是有效数字,有时不是。这与“0”在数字中的位置有关。

(1) “0”在数字前,仅起定位作用,不是有效数字。因为“0”与所取的单位有关。例如体积记为 0.0025L 与 2.5mL 准确度完全相同,两者都是两位有效数字。

(2) “0”在数字的中间或在小数的数字后面,则是有效数字。例如 2.05、0.200、0.250 都是三位有效数字。

(3) 以“0”结尾的正整数,它的有效数字的位数不确定。例如 25000,这种数应根据实际有效数字情况改写成指数形式。如果为两位有效数字,则改写成  $2.5 \times 10^4$ ;如果为三位有效数字,则写成  $2.50 \times 10^4$ 。

###### 2) 有效数字的运算规则

数据处理时,经常遇到一些有效数字位数不相同的数据,必须按一定规则进行计算,减少错误,使之符合准确度的实际情况。

(1) 加减运算。加减运算后,各个数值绝对误差传递,所得结果的有效数字位数应与各原数中小数点后的位数最少者相同。例如

$$0.254 + 21.2 + 1.23 = 22.7$$

21.2 是三个数中小数点后位数最少者,该数有  $\pm 0.1$  的误差,因此运算结果只保留到小数点后第一位。这几个数相加的结果不是 22.684,而是 22.7。

(2) 乘除运算。乘除运算后,各个数值相对误差传递,所得结果的有效数字位数应与原数中有效数字位数最少的相同,而与小数点的位置无关。例如

$$2.3 \times 0.524 = 1.2$$

其中 2.3 的有效数字位数最少,因此,结果应保留两位有效数字。

(3) 对数运算。对数的有效数字位数仅由尾数的位数决定,而且尾数部分的所有“0”都为有效数字。首数只起定位作用,代表该数的方次,不是有效数字。对数运算时,对数尾数的位

数应与相应真数的有效数字位数相同。例如,  $c(\text{H}^+) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 它有两位有效数字, 所以,  $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 4.74$ , 其中首数“4”不是有效数字, 尾数“74”是两位有效数字, 与  $c(\text{H}^+)$  的有效数字位数相同。又如, 由  $\text{pH}$  计算  $c(\text{H}^+)$  时, 当  $\text{pH} = 2.72$ , 则  $c(\text{H}^+) = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 不能写成  $c(\text{H}^+) = 1.91 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 3) 有效数字的修约规则

数据处理时, 常遇到一些准确度不同即有效数字位数不同的数字, 每一个测量值的误差都要传递到结果里面去, 对于这些数据, 必须按一定规则修约。当有效数字位数确定后, 多余的尾数应弃去。有效数字的修约一般应遵循“四舍六入五留双”的规则:

当尾数  $\leq 4$  时, 舍去; 当尾数  $\geq 6$  时, 进位; 当尾数 = 5 时, 5 后面有非 0 数时, 进位; 当尾数 = 5 时, 5 后面为 0 时, 若 5 的前位数为奇数, 则进位, 若 5 的前位数为偶数, 则舍去。

在确定有效数字位数时, 还应注意化学计算中常会遇到表示分数或倍数的数字, 不是测量所得数字, 称为非测量数, 其有效数字位数可视为无限。误差表示时, 如准确度和精密度在多数情况下只取 1~2 位有效数字, 最多不超过两位。此外, 用计算器计算时, 只对最后的结果进行修约。

## 2. 实验结果的误差分析

由于分析方法、测量仪器、试剂和分析人员主客观因素等方面的原因, 实验结果的测量值与真实值不可能完全一致。分析结果与真实值之差称为误差(error)。误差是客观存在的, 只可能尽量减小, 不可能完全消除。依据产生的原因不同, 误差可分为系统误差和偶然误差两大类。

### 1) 系统误差与偶然误差

(1) 系统误差(systematic error) 又称可测误差, 是由某种固定、经常性原因引起的具有单向性和重复性的误差, 其大小、正负可重复显示, 并可测量。系统误差影响分析结果准确度, 它可以通过校正减小或消除。

系统误差的产生可由分析方法本身原因引起, 如重量分析中沉淀的溶解损失、滴定分析中反应不完全等; 也可由仪器不够精密引起, 如容量器皿刻度不准确、砝码质量不符等; 还可由分析人员操作技术与正确操作技术之间的差别引起, 如分析人员辨别颜色偏深、读取刻度数偏高等均会引起实验分析结果偏高或偏低。

(2) 偶然误差(accidental error) 又称随机误差, 是由一些偶然原因引起的误差, 其大小、正负不定, 不能重复显示。引起原因可能是测量时外界温度、湿度、气压、放置时间等微小的变化。偶然误差影响分析结果的精确度和准确度。很难找到定量的影响因素, 它不能通过校正的方法减小或消除, 但可以通过增加测定次数、用数理统计方法处理分析结果以减小。

(3) 过失(fault) 是工作中的差错, 是由操作者违反规程而造成, 如加错试剂、读错刻度, 此数据应在处理分析结果前舍去。

### 2) 误差的表示方法

(1) 误差与准确度。准确度(accuracy) 是指测量值与真实值接近的程度。测量值与真值越接近, 测量越准确。误差是衡量测量准确度高低的尺度, 有绝对误差(absolute error) 和相对误差(relative error) 两种表示方法。

绝对误差是测量值与真值之差。若以  $x_i$  代表单次测量值, 以  $x_t$  代表真值, 则绝对误差  $E$  为

$$E = x_i - x_t \quad (1-1)$$

绝对误差以测量值的单位为单位,误差可正可负。误差的绝对值越小,测量值越接近于真值,测量的准确度就越高。

相对误差 RE 是绝对误差  $E$  与真值  $x_i$  的比值,表示如下:

$$RE = \frac{E}{x_i} \times 100\% \quad (1-2)$$

相对误差反映了误差在测量结果中所占的比例,它同样可正可负,但无单位。在比较各种情况下测量值的准确度时,采用相对误差更为合理。

例如,用分析天平称量两个试样,一个是 0.0020g,另一个是 0.5002g。两个测量值的绝对误差都是 0.0001g,但相对误差分别为

$$RE = \frac{0.0001}{0.0020} \times 100\% = 5\%$$

$$RE = \frac{0.0001}{0.5002} \times 100\% = 0.02\%$$

可见,当测量值的绝对误差相同时,测定的试样量越大,相对误差就越小,准确度越高。因此,对常量分析的相对误差应要求严格,而对微量分析的相对误差可以允许大些。例如,用滴定法进行常量分析时,允许的相对误差仅为千分之几,而用光谱仪器法等进行微量分析时,允许的相对误差可为百分之几,甚至更高。

(2) 偏差与精密度。精密度(precision)是平行测量的各测量值之间互相接近的程度。各测量值间越接近,测量的精密度越高。精密度的高低用偏差来衡量。偏差表示数据的离散程度,偏差越大,数据越分散,精密度越低。反之,偏差越小,数据越集中,精密度就越高。偏差有以下几种表示方法。

绝对偏差(deviation)是单个测量值与测量平均值之差,其值可正可负。若令  $\bar{x}$  代表一组平行测量的平均值,则单个测量值  $x_i$  的偏差  $d$  为

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

平均偏差(average deviation)是各单个偏差绝对值的平均值,以  $\bar{d}$  表示:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-4)$$

式中: $n$  表示测量次数。平均偏差均为正值。

相对平均偏差(relative average deviation)是平均偏差  $\bar{d}$  与测量平均值  $\bar{x}$  的比值,以  $R\bar{d}$  表示,其定义式如下:

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| / n}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

实验教学中一般要求学生用  $R\bar{d}$  表示分析结果的精密度,因为其计算简便。

标准偏差(standard deviation)以  $s$  表示。在平均偏差和相对平均偏差的计算过程中忽略了个别较大偏差对测定结果重复性的影响,而采用标准偏差则可以突出较大偏差的影响。对少量测定值( $n \leq 20$ )而言,标准偏差  $s$  的定义式如下:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{或} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n-1}} \quad (1-6)$$



相对标准偏差(relative standard deviation)RSD是标准偏差  $s$  与测量平均值的比值,也称为变异系数(coefficient of variation)CV。RSD的定义式如下:

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-7)$$

在实际工作中,多用 RSD 表示分析结果的精密度。

例如,4次标定某溶液的浓度为 0.2041、0.2049、0.2039 和 0.2043 mol · L<sup>-1</sup>。其测定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差及相对标准偏差分别为

$$\begin{aligned} \bar{x} &= (0.2041 + 0.2049 + 0.2039 + 0.2043) / 4 = 0.2043 \\ \bar{d} &= (0.0002 + 0.0006 + 0.0004 + 0.0000) / 4 = 0.0003 \\ \text{Rd} &= \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = (0.0003 / 0.2043) \times 100\% = 0.2\% \\ s &= \sqrt{\frac{0.0002^2 + 0.0006^2 + 0.0004^2 + 0.0000^2}{4-1}} = 0.0004 \\ \text{RSD} &= (0.0004 / 0.2043) \times 100\% = 0.2\% \end{aligned}$$

(3) 重复性与再现性。重复性(repeatability)和再现性(reproducibility)均反映了测定结果的精密度,但两者具有不同概念。重复性是指在同样操作条件下,在较短时间间隔内,由同一分析人员对同一试样测定所得结果的接近程度;再现性是指在不同实验室之间,由不同分析人员对同一试样测定结果的接近程度。如果要分析确定方法为法定标准时,应进行再现性试验。

(4) 准确度与精密度的关系。准确度与精密度的概念不同。当有真值(或标准值)作比较时,它们从不同侧面反映了分析结果的可靠性。准确度表示测量结果的正确性,精密度表示测量结果的重复性或再现性。

图 1-2 表示甲、乙、丙、丁 4 人测定同一试样中某组分含量时所得的结果。每人均测定 6 次。试样的真实含量为 10.00%。由图 1-2 可见,甲所得结果的精密度虽然很高,但准确度较低;乙的精密度和准确度均好,结果可靠;丙的精密度很差,其平均值虽然接近真值,但是由于大的正负误差相互抵消的结果,纯属偶然,并不可取;丁所得结果的精密度和准确度都不好。由此可见,精密度是保证准确度的先决条件,精密度差,所得结果不可靠。但高的精密度不一定能保证高的准确度,因为可能存在系统误差(如甲的结果)。总之,精密度高不一定准确度高,而准确度高必须以精密度高为前提。

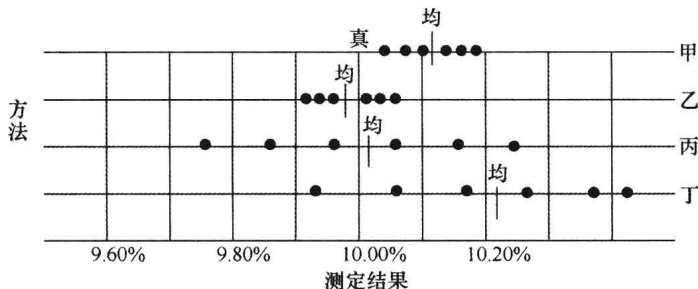


图 1-2 定量分析中的准确度与精密度