

无机化学

INORGANIC CHEMISTRY

王 强 主 编
张 拦 副主编

应用技术大学系列教材

无机化学

王 强 主 编

张 拦 副主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/王强主编. —2 版. —北京: 中国环境出版社,
2015. 7

应用技术大学系列教材

ISBN 978-7-5111-2195-0

I. ①无… II. ①王… III. ①无机化学—高等学校—
教材 IV. ①061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 003084 号

出 版 人 王新程
责任编辑 黄晓燕 李卫民
责任校对 尹 芳
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112739 (建筑图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2015 年 7 月第 2 版
印 次 2015 年 7 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 26.5
字 数 502 千字
定 价 36.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

化学是在分子、原子或离子水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学，在人类当前所面临的人口、资源、能源、环境等严峻问题中处于中心科学的地位。无机化学是高等学校化学、化工、环境、材料等专业的第一门专业基础课程，它对人才的专业知识结构和应用能力的培养不可缺少。随着近年来社会经济的发展对应用型人才的需求不断升温 and 教学课程体系改革的持续进行，老的教学体系已明显不适应素质教育的要求。我们根据理工类化学相关专业的人才培养目标，本着“厚基础、拓宽专业口径”的基本思想，在总结多年教学实践的基础上，对无机化学的教学内容进行了整理和组织，在选材时力求做到够用、实用，在继承《无机化学》理论知识系统性的基础上，注重在生产实际中的应用。

本书适合于理工类化学相关专业（化学、化工、环境、材料等）的学生使用。通过本课程的学习，学生可较好地掌握无机化学的基本知识、基本理论和基本技能，初步建立准确的“量”的概念，即化学反应的宏观规律、物质的微观结构、四大平衡和有关计算；培养学生对物质世界的正确认识，培养学生科学思维的能力，灵活运用相关知识分析和解决问题的能力，养成严肃认真、实事求是的科学态度和严谨的工作作风，使学生在科学方法上得到初步训练，为后续课程的学习奠定良好的基础。

进入大学学习首先面临的是适应新的学习和生活环境。大学的教学方法和中学有很大的区别，要注重学习方法的改变，要学会全面、综合地看问题；同时要克服松懈思想，虽然有些概念在高中学习过，但它是在不同的层次和深度上对问题进行探究，作为第一门专业基础课，希望同学们重视，把它学好。

本课程理论教学学时数建议为 48 ~ 72 学时。本书按学时上限编写，分为 15 章，使用时可按专业要求不同加以选用。

本书由王强担任主编和统稿，各章执笔人分别为：王强（第 1 ~ 6 章及附录），孙雪萍（第 7 章），陈冬梅（第 8 章），王万慧（第 9 章、第 10 章），尹国

杰 (第 11 章、第 12 章), 张拦 (第 13 ~ 15 章)。

由于编者水平有限, 书中难免存在错误和疏漏, 恳切希望使用本书的师生和其他读者多多指正, 提出宝贵意见和建议。联系邮箱: qwang@lit.edu.cn。

编 者

2014 年 9 月

目 录

第 1 章 化学反应计量基础	1
1.1 化学中的计量	1
1.2 有效数字的概念及测量或计量中的误差	8
第 2 章 化学热力学基础与化学平衡	15
2.1 热化学	15
2.2 化学反应的方向和吉布斯自由能变	26
2.3 化学平衡和标准平衡常数	35
第 3 章 化学反应速率与化学动力学的初步概念	49
3.1 化学反应速率及其表示方法	50
3.2 反应速率理论简介	52
3.3 影响化学反应速率的因素	56
第 4 章 酸碱反应和沉淀反应	62
4.1 水的解离反应和溶液的酸碱性	62
4.2 弱酸、弱碱的解离平衡	67
4.3 盐类的水解反应	78
4.4 沉淀溶解平衡	83
第 5 章 氧化还原反应和化学电源简介	97
5.1 氧化还原反应的基本概念	98
5.2 氧化还原方程式的配平	99
5.3 电极电势	102
5.4 元素电势图及其应用	112
*5.5 化学电源简介	116

第6章 原子结构和元素周期律	123
6.1 氢原子光谱和玻尔原子模型	123
6.2 微观粒子运动的基本特征	127
6.3 原子结构的波动力学模型	130
6.4 原子中电子的排布	137
6.5 原子核外电子排布与元素周期率	144
6.6 元素性质的周期性	148
第7章 化学键与分子结构	156
7.1 化学键	156
7.2 离子键理论	159
7.3 共价键理论	162
7.4 分子的几何构型	168
7.5 分子轨道理论 (MO 法)	177
7.6 金属键理论	183
7.7 分子间作用力	186
第8章 配位化合物	198
8.1 配位化合物的基本概念	198
8.2 配位化合物的结构	204
8.3 配位平衡及其影响因素	215
8.4 配合物的应用	218
第9章 主族金属元素 (一)	225
9.1 化学元素的自然资源	225
9.2 s 区元素概述	228
9.3 碱金属和碱土金属的性质	229
9.4 碱金属和碱土金属的化合物	232
第10章 主族金属元素 (二)	243
10.1 p 区元素概述	243
10.2 铝	244
10.3 锡、铅	247
10.4 砷、锑、铋	252

第 11 章 非金属元素 (一)	259
11.1 氢	259
11.2 稀有气体	262
11.3 硼	265
11.4 碳	270
11.5 硅	277
第 12 章 非金属元素 (二)	282
12.1 氮	282
12.2 磷	292
12.3 氧	297
12.4 硫	301
12.5 卤素	312
第 13 章 过渡元素 (一)	327
13.1 过渡元素的通性	327
13.2 铜族元素	333
13.3 锌族元素	343
第 14 章 过渡元素 (二)	356
14.1 铬及其化合物	356
14.2 锰及其化合物	362
14.3 铁、钴、镍	368
第 15 章 f 区元素	377
15.1 镧系元素	377
15.2 锕系元素简介	394
参考文献	403
附录一 弱酸和弱碱的解离常数	404
附录二 常用酸碱的浓度	405
附录三 标准电极电势 (298.15K)	405
附录四 配离子的稳定常数 (298.15K)	409
附录五 溶度积常数 (298.15 K)	409
附录六 一些物质的商品名或俗名	411

第 1 章 化学反应计量基础

1.1 化学中的计量

化学计量 (stoichiometry) 主要包括化学中的测量 (measurement) 及计算 (calculation) 两个方面。在计量过程中常常会遇到一些物理量, 例如质量、体积、长度、温度、压力、时间、物质的量、浓度等。根据国家法律规定, 这些物理量必须采用国际单位制 (International System of Units, SI) 规定的单位。

化学中常用的一些量及其单位见表 1-1。

表 1-1 化学中常用的一些量及其单位

量	量的符号	单位名称	单位符号
元素的相对原子质量	A_r	—	1
物质的相对分子质量	M_r	—	1
摩尔质量	M	千克每摩尔	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔体积	V_m	立方米每摩尔	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
物质 B 的相对活度	a_B	—	1
物质 B 的活度系数	γ_B	—	1
密 度	ρ	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
相对密度 (以前称比重)	d	—	1
物质 B 的质量分数	ω_B	—	1
物质 B 的摩尔分数	x_B	—	1
物质 B 的物质的量浓度	$c_B, [B]$	摩尔每立方米	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

注: 单位为一的量, 以往称为无量纲量。这种量纲为一的量表示为数。

1.1.1 物质的量及其单位

“物质的量” (Amount of Substance) 是用于计量指定的微观基本单元, 如分子、原子、离子、电子等微观粒子或其特定组合的一个物理量 (符号为 n), 其单位名称为摩尔 (mole), 单位符号为 mol (中文符号为摩), 它是国际单位制 (SI) 的第七个基本单位。摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目相等。 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 所含的碳原子数目 (6.022×10^{23} 个) 称为阿伏伽德罗常数 [Avogadro (N_A)]。因此, 如果某物质系统中所含的基本单元数目为 N_A 时, 则该物质系统的“物质的量”即为 1 mol 。

例如: 1 mol H_2 表示有 N_A 个氢分子;

2 mol C 表示有 $2N_A$ 个碳原子;

3 mol Na^+ 表示有 $3N_A$ 个钠离子;

$4 \text{ mol } (\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 表示有 $4 N_A$ 个 $(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 的特定组合体, 其中含有 $4 N_A$ 个氢分子和 $2 N_A$ 个氧分子。

在使用摩尔这个单位时, 一定要指明基本单位 (以化学式表示), 否则示意不明。例如, 若笼统地说“ 1 mol 氢”, 就难以断定是指 1 mol 氢分子还是指 1 mol 氢原子或 1 mol 氢离子。

在混合物中, B 的物质的量 (n_B) 与混合物的物质的量 (n) 之比, 称为 B 的物质的量分数 (x_B), 又称为 B 的摩尔分数。例如在含有 1 mol O_2 和 2 mol N_2 的混合气体中, O_2 和 N_2 的摩尔分数分别为:

$$x_{(\text{O}_2)} = \frac{1 \text{ mol}}{(1 + 2) \text{ mol}} = \frac{1}{3}$$

$$x_{(\text{N}_2)} = \frac{2 \text{ mol}}{(1 + 2) \text{ mol}} = \frac{2}{3}$$

1.1.2 摩尔质量和摩尔体积

1.1.2.1 摩尔质量

摩尔质量 (M) 被定义为某物质的质量 (m) 除以该物质的物质的量 (n):

$$M = \frac{m}{n} \quad (1-1)$$

M 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。例如, 1 mol H_2 的质量近似为 $2.02 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 则 H_2 的摩尔质量即为 $2.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见物质的摩尔质量 (M) 与其相对分子质量 (M_r) 的关系为:

$$M(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) = 10^3 \times M_r$$

1.1.2.2 摩尔体积

摩尔体积 (V_m) 被定义为某气体物质的体积 (V) 除以该气体物质的量 (n):

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1-2)$$

例如, 在标准状况 (STP) (273.15 K 及 101.325 kPa) 下, 任何理想气体的摩尔体积为:

$$V_{m, 273.15\text{K}} = 0.022\,414\,\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22.414\,\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 22.4\,\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.1.3 物质的量浓度

浓度 (concentration) 指某物种在总量中所占的分量, 大体上可分为质量浓度和体积浓度两类表示方法。物质的量浓度 (体积摩尔浓度) 是化学上最常用的浓度表示方法。

物质的量浓度 (c_n) 被定义为混合物 (主要指气体混合物或溶液) 中某物质 B 的物质的量 (n_B) 除以混合物的体积 (V):

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-3)$$

对溶液来说, 亦即 $1\,\text{dm}^3$ 溶液中所含溶质 B 的物质的量, 其单位名称为摩尔 [尔] 每立方分米, 单位符号为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。例如, 若 $1\,\text{dm}^3$ 的 NaOH 溶液中含有 $0.2\,\text{mol}$ 的 NaOH, 其浓度可表示为:

$$c(\text{NaOH})^{\text{①}} = 0.2\,\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

物质的量浓度可简称为浓度。

【例1】若把 $16.00\,\text{g}$ NaOH (s) 溶于少量水, 然后将所得溶液稀释至 $2.0\,\text{dm}^3$, 试计算该溶液的物质的量浓度。

解: $M_r(\text{NaOH}) = 22.99 + 16.00 + 1.01 = 40.00$

$$M(\text{NaOH}) = 40.00\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据 $M = \frac{m}{n}$

① 量符号的附加记号除有些特定位置外, 最常用的是右上角或右下角。此外, 当量的附加记号比较多时, 可以用括号齐线地置于量符号之后。

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{16.00 \text{ g}}{40.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.40 \text{ mol} \text{ ①}$$

$$\text{则 } c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{0.40 \text{ mol}}{2.0 \text{ dm}^3} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

1.1.4 气体的计量

物质处在气体状态时，气体分子间的距离远远大于气体分子本身的大小，分子间的引力非常小，各个分子都在做无规则的热运动（Brown movement），因此，可认为气体的存在状态几乎和它们的化学组成无关，致使气体具有许多共同性质，主要是扩散性（diffusibility）和可压缩性（compressibility），这给研究气体的存在状态带来了方便。

1.1.4.1 理想气体②状态方程

实际工作中，一定温度（temperature）下的气体常用气体的压力（pressure）或体积（volume）来进行计量。在压力不太高、温度不太低的情况下，气体分子间的距离大，分子本身的体积和分子间的作用力均可忽略，气体的压力、体积、温度以及物质的量之间的关系可近似地用理想气体状态方程来描述：

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

式中： p ——气体的压力，帕（Pa）；

V ——气体的体积，米³（m³）；

n ——气体的物质的量，摩（mol）；

T ——气体的热力学温度，简称气体温度，开（K）；

R ——摩尔气体常数，实验证明其值与气体种类无关。

式（1-4）称为理想气体状态方程，它反映了决定气体存在状态的四个物理量：体积、压力、温度和物质的量之间的关系。

气体常数可由实验测定。如测得 1.00 mol 气体在 273.15 K、101.325 kPa 的条件下所占有的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，代入式（1-4）则得：

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 22.414 \times 10^{-3}}{1.000 \times 273.15} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

① 严格来讲，在采用有关的量进行计算的过程中，式中的物理量代以数值时都应带有代入单位。为使算式简明起见，以后本书在运算过程中只代入数值而不附单位，仅在最后的结果上注明单位的习惯写法。

② 理想气体：分子本身不占有体积，分子之间没有作用力，实际不存在的假想气体。当温度不是很低或很高、压力不是很低或很高，或没有其他特殊条件时，一般气体均可视为理想气体。

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

我们把行为完全符合式(1-4)要求的气体叫理想气体(ideal gas)。理想气体实际上是不存在的,它是一种科学的抽象,是一种人为的气体模型,它要求气体分子间完全没有作用力,气体分子本身完全不占有体积,实际气体都不能完全符合这一要求。但是当实际气体处于低压(低于数百千帕)、高温(高于273.15 K)的条件下,这时分子间距离甚大,气体的体积已远远超过分子本身所占的体积,因而可忽略后者,而且分子间作用力也因分子间距离拉大而迅速减小,故可把它近似地看做理想气体。

【例2】在298.15 K下,一个体积为50 dm³的氧气钢瓶,当它的压力降为1 500 kPa时,试计算钢瓶中剩余的氧气质量是多少?

$$\begin{aligned} \text{解:} \quad n &= \frac{pV}{RT} = \frac{1500 \times 10^3 \text{ Pa} \times 50 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\ &= 30.26 \text{ mol} \end{aligned}$$

氧气的摩尔质量为32.00 g·mol⁻¹,所剩余的氧气质量为:

$$30.26 \text{ mol} \times 32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 968.6 \text{ g} \approx 0.97 \text{ kg}$$

1.1.4.2 理想气体分压定律

我们在日常生活、工业生产以及科学实验中所遇到的气体大多为混合气体(gas mixture),如空气,气体的特性之一是具有扩散性,能够均匀地充满整个容器。在任何容器内的气体混合物中,如果各组分气体间不发生化学反应,则在达到扩散平衡(diffusive equilibrium)时,每一种气体都能均匀地分布在容器内,它所产生的压力和它单独占有整个容器时所产生的压力相同;也就是说,一定物质的量的气体在一定容积的容器中所产生的压力仅与温度有关。例如,0℃时,1 mol 氧气在容积22.4 dm³的容器内所产生的压力是101.3 kPa。如果向容器内加入1 mol 氮气并保持容器体积不变,则氧气的压力还是101.3 kPa,但容器内的总压力却增大一倍,可见,1 mol 氮气在这种状态下产生的压力也是101.3 kPa。

我们把多组分的气体混合物中,其某一组分气体B对器壁所施加的压力,称为该气体的分压(partial pressure, p_B),它等于相同温度下该气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。混合气体的压力等于各组分气体的分压之和,此经验规则称为道尔顿分压定律(Dalton's law of partial pressure)(图1-1),其数学表达式为:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum_i p_i \quad (1-5)$$

图1-1 是分压定律的示意图 [(a), (b), (c), (d)] 为体积相同的四个容

器]。图 1-1 中 (a), (b), (c) 中的砝码表示 A, B, C 三种气体单独存在时所产生的压力。(d) 表示 A, B, C 混合气体所产生的总压。

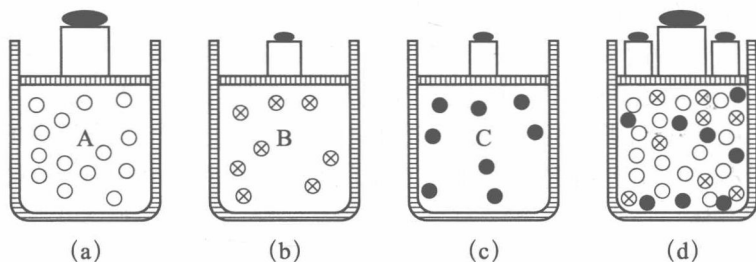


图 1-1 分压定律示意图

理想气体定律同样适用于气体混合物, 如混合气体中各气体物质的量之和为 $n_{\text{总}}$, 温度 T 时混合气体总压为 $p_{\text{总}}$, 体积为 V , 则由式 (1-4) 可得:

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

如以 n_i 表示混合气体中组分 i 的物质的量, p_i 表示其分压力, V 为混合气体体积, 温度为 T , 则:

$$p_i V = n_i RT$$

将该式除以上式可得:

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-6)$$

或

$$p_i = p_{\text{总}} \times \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-7)$$

令 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i$, 则:

$$p_i = x_i p_{\text{总}} \quad (1-8)$$

其中 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}}$ 为组分气体的物质的量与混合气体物质的量总数之比, 称为该组分的物质的量分数 (mole fraction of substance) 即摩尔分数。式 (1-8) 表明: 混合气体每一组分气体的分压力等于混合气体总压力乘以该组分的摩尔分数, 这是分压定律的另一表达形式。

工业上常用各组分气体的体积分数 (volume fraction) 表示混合气体的组成。由于同温同压下, 气态物质的量与它的体积成正比, 不难导出混合气体中组分气体 B 的体积分数等于物质 B 的摩尔分数:

$$V_B/V = n_B/n \quad (1-9)$$

式中: V_B 、 V 分别表示组分气体 B 和混合气体的体积。把式 (1-9) 代入式 (1-8)

得下式:

$$p_B = \frac{V_B}{V} \times p_{\text{总}} \quad (1-10)$$

道尔顿分压定律对于研究气体混合物非常重要。在实验室中常用排水集气法收集气体(图1-2)。用这种方法收集的气体中总是含有水蒸气,所以这种情况下所测出的压力应是混合气体的总压力。即:

$$p(\text{总压}) = p(\text{气体}) + p(\text{水蒸气})$$

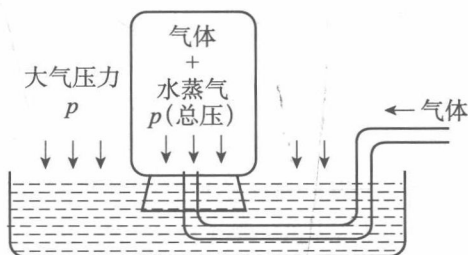


图1-2 用排水集气法收集气体

【例3】有一煤气罐其容积为 30.0 dm^3 , 27.00°C 时内压为 600 kPa 。经气体分析, 储罐内煤气中 CO 的体积分数为 0.600 , H_2 的体积分数为 0.100 , 其余气体的体积分数为 0.300 , 求该储罐中 CO 、 H_2 的质量和分压。

解: 已知 $V = 30.0 \text{ dm}^3 = 0.0300 \text{ m}^3$

$$p = 600 \text{ kPa} = 6.00 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = (27.00 + 273.15) \text{ K} = 300.15 \text{ K}$$

$$\text{则 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{6.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.0300 \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15 \text{ K}} = 7.21 \text{ mol}$$

根据 $M = \frac{m}{n}$:

$$n(\text{CO}) = 7.21 \text{ mol} \times 0.600 = 4.33 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 7.21 \text{ mol} \times 0.100 = 0.721 \text{ mol}$$

$$m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \times M(\text{CO}) = 121 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2) = 1.45 \text{ g}$$

再根据 $p_B = \frac{V_B}{V} \times p$:

$$p(\text{CO}) = \frac{V(\text{CO})}{V} \times p = 0.600 \times 600 \text{ kPa} = 360 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V} \times p = 0.100 \times 600 \text{ kPa} = 60.0 \text{ kPa}$$

分压定律适用于理想气体混合物，对低压下的真实气体混合物近似适用。

1.2 有效数字的概念及测量或计量中的误差

化学是一门实验科学，许多实验本身离不开计量，往往一个实验中有许多计量过程。化学计量（stoichiometry）主要包含化学中的测量（measurement）及计算（calculation）两个方面。

在实验测定和计算过程中总要涉及各种物理量、分析结果和分析准确度的数字表示。喜欢思考问题的同学经常会提出这样一类问题：溶液的 pH 值为什么要表示为 6.00，而不是 6.0 或 6.000？为什么台秤的称量结果要表示为 5.1 g，而分析天平的称量结果要表示为 5.100 0 g？数字 1.2×10^5 与 120 000 有什么区别？这些问题的解答都涉及有效数字的概念和计量误差。

1.2.1 有效数字的概念

科学工作中会遇到两类数字：一类叫“精确数字”；一类叫“不精确数字”。前者是指规定数值的数字（如 1 kg 规定为 1 000 g，1 g 规定为 0.001 kg）或能表示原来物体或事件的实际数量的数字（如某班有 27 个男同学，28 个女同学，这 27 和 28 是两个准确数），这里的“1 000”，“0.001”和“27 和 28”都是精确数字。不精确数字是指测量数字，任何测量数字都是不精确数字，有效数字只用于表达这类数字。

所谓有效数字（significant figure）是指实际能够测量到的数字。也就是说，在一个测量数据中，除了最后一位是可疑的外，其他各位数字都是准确的。即：

$$\text{有效数字} = \text{准确数字} + \text{一位可疑数字}$$

这位可疑数字必须在测量结果中反映出来，因为它不是臆造，而是测量出来的，与准确数字相比，只不过测得不那么准确而已。例如让三位同学在 0.1 mL 刻度的滴定管上读取同一次测定中消耗的标准溶液的体积，学生甲读的是 21.56 mL，学生乙和丙分别读的是 21.55 mL 和 21.57 mL。他们读的前三位都相同，差别仅在第四位上，由于滴定管上最小刻度是 0.1 mL，第四位数字显然是估计出来的。前三位数字是准确的，第四位数字是可疑的。

实验测得的任何物理量的准确度都受到测量仪器和测量方法的限制。有效数字可以表达测量的准确度，如果错误地记录了计量数据的有效数字的位数，就会把测量结果的误差扩大或缩小。如分析天平称得某物质质量为 2.250 0 g，误差为

± 0.0001 , 相对误差为:

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\pm 0.0001}{2.2500} \times 100\% = \pm 0.004\%$$

如果将称量结果记录为 2.25 g, 那么误差为 ± 0.01 g, 相对误差为:

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\pm 0.01}{2.25} \times 100\% = \pm 0.4\%$$

在记录时少了两个零就把相对误差扩大了 100 倍。因此, 在计量或测定中, 要求记录的数据和计算结果不仅都必须有效数字, 而且也必须与所用的分析方法和所用仪器的精密程度相适应。不得任意增加或减少有效数字的位数。

1.2.2 计量中的误差

计量或测定是人类认识和改造客观世界的一种重要手段, 人们通过计量或测定获得客观世界的定量信息, 获得有关事物某种特征的数字表征。

在计量或测定中, 误差是客观存在的。化学计量的最终结果不仅表示了具体数值的大小, 而且还表示了计量本身的精确程度。在化学中, 所用的数据、常数大多数来自于实验, 通过计量或测定得到, 获得这些数据或常数时所采用的计量装置本身有一定的计量或测量误差。因此, 在物质组成的测定中, 即使使用最可靠的分析方法, 使用最精密的仪器, 由很熟练的分析人员进行测定, 也不可能得到绝对准确的结果; 同一个人对同一样品进行多次测定, 所得结果也不尽相同。另外, 在化学的计算中还常会有许多近似处理, 这种近似处理所求得的结果与精确计算所得的结果之间也存在一定的误差。因此, 我们有必要了解实验过程中误差产生的原因及其出现的规律, 学会采取相应措施减小误差, 以使测定结果更接近客观真实值。

1.2.2.1 误差和偏差

(1) 准确度 (accuracy) 与误差 (error)

准确度是指在一定条件下, 测定值 (x) 与真值 (μ) 的接近程度, 准确度的高低通常用误差表示。误差愈小, 说明测定的准确度愈高。

根据表示方式的不同, 可将误差分为两大类: 测量值与真值之差叫绝对误差 (absolute error, E_a), 相对误差 (relative error, E_r) 则是指绝对误差占真值的百分率。

$$E_a = x - \mu \quad (1-11)$$

$$E_r = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1-12)$$

需要指出的是, 真值是客观存在的, 但又是难以得到的。这里所说的真值是