

DAXUE HUAXUE

大学化学

主 编 吴菊珍 熊 平
副主编 景 江 肖秀婵 彭明江



重庆大学出版社
<http://www.cqup.com.cn>

DAXUE HUAXUE
大学化学

主 编 吴菊珍 熊 平

副主编 景 江 肖秀婵 彭明江

重庆大学出版社

内容提要

大学化学作为高等教育实施化学教育的基础课程,对完善学生知识结构,实施素质教育具有重要作用。它运用化学的理论、观点、方法,审视社会关注的环境、材料、能源、生命科学等热点问题,把化学理论与工程技术应用有机结合起来。

在本书编写过程中注意与中学化学的衔接,力求理论联系实际,概念阐述准确,深入浅出,循序渐进。本书包括化学热力学基础、化学反应速率与化学平衡、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、电化学原理与应用、环境化学及材料化学、现代化学的研究进展等内容。

本书可供高等学校非化学化工类专业如材料、微电子、能源、环境、机电、地质、冶金、海洋等专业的基础化学教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学 / 吴菊珍,熊平主编. —重庆:重庆大学出版社,2016.7

ISBN 978-7-5624-9898-8

I. ①大… II. ①吴…②熊… III. ①化学—高等学校—教材
IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 133520 号

大学化学

主 编 吴菊珍 熊 平

副主编 景 江 肖秀婵 彭明江

策划编辑:鲁 黎

责任编辑:文 鹏 兰明娟 版式设计:鲁 黎

责任校对:张红梅 责任印制:赵 晟

重庆大学出版社出版发行

出版人:易树平

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路 21 号

邮编:401331

电话:(023) 88617190 88617185(中小学)

传真:(023) 88617186 88617166

网址: <http://www.cqup.com.cn>

邮箱: fxk@cqup.com.cn (营销中心)

全国新华书店经销

重庆升光电力印务有限公司印刷

*

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:19 字数:451 千

2016 年 7 月第 1 版 2016 年 7 月第 1 次印刷

印数:1—2 000

ISBN 978-7-5624-9898-8 定价:39.80 元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换
版权所有,请勿擅自翻印和用本书
制作各类出版物及配套用书,违者必究

前 言

21 世纪,我国高等教育的改革和发展进入一个新的历史阶段,教育体制、教学内容、教学方法的改革都在一个更广的范围、更深的层次展开。为了满足社会对复合型人才的需求,高校的人才培养进入知识、能力和素质有机统一的阶段。大学化学课程作为高等教育的基础课程,对完善工科学生知识能力结构、实施素质教育具有重要作用。

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能、应用及物质之间相互转化规律的学科,是自然科学的基础学科之一。

21 世纪是科学技术全面发展的世纪,也是各门学科相互渗透的时代。化学与信息、生命、材料、环境、能源、地球、空间和核科学等学科有着紧密联系,它们相互协作、交叉、融合,产生了许多生气勃勃的新学科和交叉学科,如环境化学、材料化学、地球化学、生物化学、核化学、天体化学等,化学已经成为这些学科的重要组成部分。

化学对工科大学学生而言,不仅仅是对所学专业的需要,对培养科学思维、科学方法也是极为重要的。

本书在编写过程中注意与中学化学的衔接,注重化学学科自身的系统性、完整性,在侧重学科特色的同时,不脱离化学与实际生活和社会的联系,以及与工程技术的应用,力求理论联系实际。内容上增添与现代化学及应用有关的最新成果,使化学教学跟上现代科技发展的步伐。概念阐述准确,深入浅出,循序渐进。

本书包括化学热力学基础、化学反应速率与化学平衡、四大滴定分析方法(酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法)以及滴定分析的应用、电化学原理与应用、环境化学及材料化学等内容。最后对现代化学的研究进展进行了介绍。

本书可供高等学校非化学化工类专业如材料、微电子、能源、环境、机电、地质、冶金、海洋等专业的基础化学教学使用。

本书由吴菊珍、熊平担任主编,景江、肖秀婵、彭明江担任副主编。具体分工如下:吴菊珍编写第 4、7、10 章,熊平编写第 1、5、9 章,景江编写第 8、11、12 章,肖秀婵编写第 2、6 章,彭明江编写第 3 章。此外,周笋、邱诚、陆娟、陆一新也参加了部分编写工作,并负责参考文献和附录数据的收集和整理。全书由吴菊珍定稿。

由于水平有限,书中可能存在不足和疏漏之处,恳请读者和专家不吝批评指正,深表感谢。

编 者

2016 年 3 月

目 录

第1章 误差与分析数据的处理	1
1.1 误 差	1
1.2 有效数字及其应用	8
1.3 分析数据的处理及分析结果的表示方法	13
习 题	17
第2章 化学热力学基础	20
2.1 热力学的基本概念	20
2.2 化学反应热效应	23
2.3 化学反应进行的方向	30
习 题	36
第3章 化学反应速率和化学平衡基础	38
3.1 化学反应速率表示方法	38
3.2 反应速率理论简介	39
3.3 影响反应速率的因素	40
3.4 化学平衡	47
习 题	52
第4章 氧化还原反应与电化学	55
4.1 氧化还原反应	55
4.2 电解质溶液的导电机理与法拉第定律	57
4.3 电解质溶液的电导	59
4.4 强电解质溶液的活度、活度系数和离子强度	64

4.5	原电池和电极电势	66
4.6	可逆电池热力学	72
4.7	影响电极电势的因素	75
4.8	电极电势的应用	78
4.9	浓差电池	83
4.10	电池电动势测定的应用	84
4.11	实用电化学	86
	习 题	95
第5章 酸碱滴定法		99
5.1	酸碱理论	99
5.2	酸碱的电离平衡	101
5.3	缓冲溶液	105
5.4	酸碱滴定法	109
	习 题	125
第6章 配位滴定法		127
6.1	配位化合物的基本概念	127
6.2	配合物的类型	130
6.3	配位化合物的平衡常数	132
6.4	副反应系数和条件稳定常数	134
6.5	配位滴定法	140
6.6	提高络合滴定选择性的方法	143
6.7	络合滴定法的应用	145
	习 题	146
第7章 氧化还原滴定法		148
7.1	氧化还原滴定曲线	148
7.2	氧化还原指示剂	150
7.3	氧化还原滴定前的预处理	152
7.4	氧化还原滴定法的应用	153
	习 题	162

第8章 沉淀滴定法	163
8.1 莫尔法	163
8.2 福尔哈德法	165
8.3 法扬斯法	168
习 题	169
第9章 环境与化学	172
9.1 环境与环境问题	172
9.2 大气污染及其防治	176
9.3 水体污染及其防治	192
9.4 土壤污染及其防治	197
9.5 绿色化学	204
习 题	206
第10章 能源与化学	207
10.1 能源的分类	207
10.2 全球能源结构和发展趋势	208
10.3 能量产生和转化的化学原理	210
10.4 化石能源	212
10.5 核 能	218
10.6 新能源	221
习 题	224
第11章 材料与化学	225
11.1 引 言	225
11.2 金属材料	229
11.3 非金属材料	231
11.4 有机高分子材料	234
11.5 复合材料	240
11.6 液晶材料	242
习 题	243

第 12 章 现代化学的研究进展	245
12.1 化学发展的历史	245
12.2 分析科学对化学发展的贡献	247
12.3 现代化学的发展趋势	248
习 题	252
附 录	253
附录 1 一些物质的标准热力学数据(25.0 °C, 298.15 K)	253
附录 2 一些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	271
附录 3 一些电极反应的标准电极电势	272
附录 4 一些常弱电解质在水溶液中的电离常数(25 °C)	275
附录 5 金属-无机配位体配合物的稳定常数	276
附录 6 EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	282
附录 7 难溶电解质的溶度积(25 °C)	283
习题答案	285
参考文献	292



第1章 误差与分析数据的处理

定量分析的任务是通过一定的分析方法和手段准确测量试样中各组分的含量。因此,必须使分析结果具有一定的准确度;不准确的分析结果会得出错误的结论,导致产品报废,造成资源上的浪费。

试样中各种组分的含量是客观存在的,即存在一个真实值。但在实际测量过程中,定量分析需要经过一系列步骤,每一步测量产生的误差均会影响分析结果的准确性;同时,由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析人员主观因素的限制,测量结果与真实值不可能完全一致。即使是技术熟练的分析人员,用最完善的分析方法、最精密的仪器和最纯的试剂,在同一时间、同样条件下,对同一试样进行多次测量,也不能得到完全一致的分析结果,这表明分析过程中客观上存在难以避免的误差。在一定条件下,测量结果只能接近真实值。

在定量分析中,不仅要使试样中各组分进行准确的测量和正确的计算,还应对分析结果进行评价,判断其准确度,同时还要对产生误差的原因进行分析,采取适当措施减小误差,从而提高分析结果的准确度。

本章将重点介绍误差产生的原因和减小方法,有效数字及运算规则,以及对测量数据进行统计处理的基本方法。

1.1 误差

1.1.1 误差的分类及产生原因

测量值与真实值之间的差值称为误差。测量值大于真实值,误差为正;测量值小于真实值,误差为负。在定量分析中,根据误差产生的原因和性质,可将误差分为系统误差、偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差

系统误差又称可定误差,是由某些确定因素造成的误差,对分析结果的影响比较固定。它的特点有:确定性——引起误差的原因通常是确定的;重复性——由于造成的原因是固定的,在同一条件下测定时,会重复出现;单向性——误差的方向一定,即误差的正或负通常是固定的;可测性——误差的大小基本固定,通过实验可测量其大小。由于系统误差的大小、正负是可以测定的,故可以设法减小或加以校正。根据误差的来源,可将系统误差分为方法误差、仪器误差、试剂误差和操作误差四类。

1) 方法误差

由于分析方法本身不够完善所引起的误差,通常对测量结果影响较大。例如,滴定分析法中,由于反应不完全、副反应的产生、干扰离子的影响、滴定终点与化学计量点不完全符合等,均能产生方法误差。

2) 仪器误差

由于仪器本身不够精确或未经校正所引起的误差。例如,天平两臂不等长,砝码被腐蚀,滴定管、移液管等容量仪器的刻度不准确等,均能产生仪器误差。

3) 试剂误差

由于试剂不纯或蒸馏水中含有杂质所引起的误差。例如,试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质,都会使测定结果系统偏高或偏低。

4) 操作误差

在正常操作情况下,由于操作者的主观原因以及控制实验条件与规范要求稍有出入所引起的误差。例如,滴定管读数时视线偏高或偏低,辨别滴定终点时颜色偏深或偏浅均能造成操作误差。

(2) 偶然误差

偶然误差又称不可定误差或随机误差,是由一些随机的、不固定的偶然因素造成的误差。例如,测量时环境温度、湿度、气压的微小变化,仪器性能的微小变化等偶然因素,都可能造成测量数据的波动而带来偶然误差。

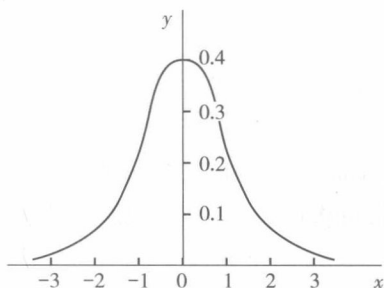


图 1.1 偶然误差的正态分布曲线

偶然误差的特点是其大小和方向都不固定,时大时小,时正时负,难以预测和控制,因此无法进行测量和校正。但在相同条件下对同一样品进行多次平行测量时,可发现偶然误差的分布符合正态分布规律:绝对值相等的正误差和负误差出现的概率相等;绝对值小的误差出现的概率大,绝对值大的误差出现的概率小。偶然误差的正态分布规律如图 1.1 所示。

偶然误差和系统误差两者常伴随出现,不能分开。

例如,某人在观察滴定终点颜色的变化时,总是习惯偏深,产生属于操作误差的系统误差;但此人在多次测量中,每次观察滴定终点的颜色深浅程度时又不可能完全一致,因此也必然有偶然误差。

(3) 过失误差

除了上述两类误差外,还可能出现由于分析人员粗心大意或操作不正确所产生的过失误差。例如,读错刻度、加错试剂、溶液溅失、记录错误等,实际上属于操作错误,应与操作误差严格区分开来。通常只要在工作中细心认真,遵守操作规程,这种错误是可以避免的。在分析工作中,当出现较大误差时,应查明原因,如确因过失误差造成的错误,应将该次测量结果弃去不用。

1.1.2 误差的表示方法

(1) 准确度与误差

准确度是指测量值与真实值之间接近的程度,两者越接近,准确度越高。准确度的高低用误差来表示,误差越小,表示测量值与真实值越接近,准确度越高;反之,表示准确度越低。误差可分为绝对误差和相对误差。

1) 绝对误差(E)

指测量值(x)与真实值(T)之差,如式(1.1)所示:

$$E = x - T \quad (1.1)$$

2) 相对误差(E_r)

指绝对误差在真实值中所占的比例,常用百分率表示,如式(1.2)所示:

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{x - T}{T} \times 100\% \quad (1.2)$$

绝对误差和相对误差都有正、负值,正值表示测量值偏高,负值表示测量值偏低。测量值的准确度用相对误差表示较绝对误差更为合理。

例 1.1 用分析天平称量两份试样,其质量分别为 1.654 7 g 和 0.165 4 g,已知两份试样的真实质量为 1.654 9 g 和 0.165 6 g,分别计算两份试样称量的绝对误差和相对误差。

解:称量的绝对误差分别为:

$$E_1 = x - T = 1.654 7 - 1.654 9 = -0.000 2 \text{ g}$$

$$E_2 = x - T = 0.165 4 - 0.165 6 = -0.000 2 \text{ g}$$

称量的相对误差分别为:

$$E_{r1} = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.000 2}{1.654 9} \times 100\% = -0.012\%$$

$$E_{r2} = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{-0.0002}{0.1656} \times 100\% = -0.12\%$$

虽然两份试样称量的绝对误差相等,但相对误差却明显不同,第二份称量结果的相对误差是第一份称量结果相对误差的10倍。

可见,当测量值的绝对误差恒定时,测定的试样量越大,相对误差就越小,其准确度越高;反之,准确度则越低。因此,常量分析的相对误差应尽可能小些,而微量分析的相对误差可以允许大些。例如,用滴定分析法、质量分析法等化学分析法进行常量分析时,允许相对误差仅为千分之几;而用色谱法、光谱法等仪器分析法进行微量分析时,允许的相对误差可为百分之几甚至更高。

(2) 精密度与偏差

精密度是指在相同条件下对同一试样进行多次平行测量时,各次测量值之间相互接近的程度。它反映了测量值的重复性和再现性。精密度的高低用偏差来衡量,偏差越小,表明各测量值之间越接近,测量结果的精密度越高;反之,精密度越低。偏差有以下五种表示方法:

1) 绝对偏差(d)

指各单个测量值 x_i 与所有测量值的算术平均值 $\bar{x}$ 之差,如式(1.3)所示,绝对偏差只能衡量单个测量值与平均值的偏离程度。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1.3)$$

2) 平均偏差($\bar{d}$)

指各测量值与平均值之差的绝对值的平均值,如式(1.4)所示,平均偏差可衡量一组数据的精密度。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1.4)$$

式中, n 为测量次数,平均偏差均为正值。

3) 相对平均偏差($R\bar{d}$)

指平均偏差占测量平均值的百分率,如式(1.5)所示,使用相对平均偏差表示测量结果的精密度比较简单、方便。

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.5)$$

4) 标准偏差(S)

用平均偏差和相对平均偏差表示精密度比较简单、方便,但在一系列测量结果中,由于总是小偏差占多数,大偏差占少数,如果按总的测量次数求平均值,所得结果就会偏小,大偏差得不到充分反映。因此,为了更好地说明数据的分散程度,在数理统计学中常采用标准偏

差来衡量精密度,在测量次数 n 无限大时,用 σ 表示,如式(1.6)所示:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1.6)$$

式中, μ 为当 n 趋于无限大时无限次测量结果的平均值,也称总体平均值。

在实际工作中, n 是有限的,当测量次数 $n \leq 20$ 时,标准偏差常用 S 来表示,如式(1.7)所示:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.7)$$

计算标准偏差时,对单次绝对偏差加以平方,不仅避免了单次绝对偏差相加正负相互抵消为零的情况,而且大偏差能明显地表现出来。

例如,甲、乙两人经 8 次测得一组数据,各次测量的绝对偏差分别为:

甲: 0.11, -0.73, 0.24, 0.51, -0.14, 0.00, 0.30, -0.21;

乙: 0.18, 0.26, -0.25, -0.37, 0.32, -0.28, 0.31, -0.27。

经计算,甲、乙两人的平均偏差都是 0.28,但甲的测量数据较为分散,其中有两个较大的偏差(-0.73 和 0.51),所以用平均偏差无法反映两组数据精密度的高低。若用标准偏差来表示: $S_{\text{甲}} = 0.38$, $S_{\text{乙}} = 0.29$,说明乙数据的精密度较高。

5) 相对标准偏差(S_r)

指标准偏差占测量平均值的百分率,如式(1.8)所示:

$$s_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.8)$$

例 1.2 分析铁矿中铁的质量分数,得到如下数据: 67.48%, 67.37%, 67.47%, 67.43%, 67.40%, 计算此测量结果的平均值、绝对偏差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

解: 测量结果的平均值为:

$$\bar{x} = \frac{67.48\% + 67.37\% + 67.47\% + 67.43\% + 67.40\%}{5} = 67.43\%$$

各次测量的绝对偏差是:

$$d_1 = 0.05\%, d_2 = -0.06\%, d_3 = 0.04\%, d_4 = 0.00\%, d_5 = -0.03\%$$

平均偏差是:

$$\bar{d} = \frac{0.05\% + 0.06\% + 0.04\% + 0.00\% + 0.03\%}{5} = 0.04\%$$

相对平均偏差为:

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.04\%}{67.43\%} \times 100\% = 0.06\%$$

标准偏差为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.05\%)^2 + (0.06\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.00\%)^2 + (0.03\%)^2}{5-1}}$$

$$= 0.05\%$$

相对标准偏差为:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.05\%}{67.43} \times 100\% = 0.07\%$$

(3) 准确度与精密度的关系

准确度表示测量结果的正确性,精密度表示测量结果的重现性,两者的含义不同,不可混淆。系统误差是定量分析中误差的主要来源,影响测量结果的准确度;而偶然误差影响测量结果的精密度。测量结果的好坏应从准确度和精密度两个方面衡量。

如图 1.2 所示,采用四种不同的方法测量铜合金中铜的含量,每种方法均测量了 6 次,已知铜合金中铜的真实含量为 10.00%。由图 1.2 可以看出,方法 1 中每次测量的结果很接近,说明它的精密度高,偶然误差很小,但平均值与真实值之间相差较大,说明它存在较大的系统误差,准确度较低;方法 2 的准确度、精密度都高,说明它的系统误差和偶然误差都很小;方法 3 虽然其平均值接近真实值,但精密度低,几个数值彼此相差很大,只是由于正负误差相互抵消的偶然结果,若少测量一次或多测量一次,都会显著影响平均值的大小;方法 4 的准确度、精密度都很低,即系统误差和偶然误差都很大。

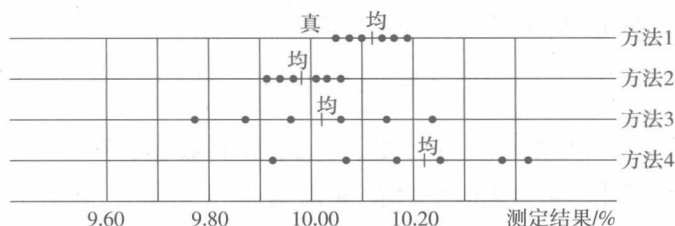


图 1.2 定量分析中的准确度与精密度

由此可见,精密度是保证准确度的前提,准确度高一定需要精密度高,但精密度高,不一定准确度高。精密度低,说明测量结果不可靠,本身已失去了衡量准确度的前提。只有在消除系统误差的前提下,精密度高,准确度才会高。

在实际工作中,由于被测物的真实值是不知道的,测量结果是否正确,只能根据测量结果的精密度来衡量。

1.1.3 提高分析结果准确度的方法

要提高分析结果的准确度,应尽可能地减小系统误差和偶然误差。下面介绍减小误差的几种主要方法。

(1) 选择适当的分析方法

不同的分析方法具有不同的准确度和灵敏度。对常量组分的测定,常采用重量分析法或滴定分析法;对微量或痕量组分的测定,一般都采用灵敏度较高的仪器分析法,如果采用滴定分析法,往往得不出结果。因此,在选择分析方法时,必须根据分析对象、样品情况及对分析结果的要求来选择合适的分析方法。

(2) 减小测量误差

为了提高分析结果的准确度,必须尽量减小各测量步骤的误差,一般要求测量误差应 $\leq 0.1\%$ 。在消除系统误差的前提下,所有的仪器都有一个最大不确定值。例如,50 mL 滴定管每次读数的最大不确定值为 ± 0.01 mL,万分之一天平每次称量的最大不确定值为 ± 0.0001 g。因此,可以增大被测物的总量来减小测量的相对误差。

例如,滴定管两次读数的最大可能误差为 ± 0.02 mL,当消耗滴定液的体积为20 mL时,

$$E_r = \frac{\pm 0.02}{20} \times 100\% = \pm 0.1\%$$

而当滴定液的体积为10 mL时,

$$E_r = \frac{\pm 0.02}{10} \times 100\% = \pm 0.2\%$$

一般滴定分析的相对误差要求 $\leq 0.1\%$,所以滴定液的体积应 ≥ 20 mL。

又如,一般分析天平的称量误差为万分之一,用减量法称量两次,称量可能引起的绝对误差为 ± 0.0002 g,为使称量的相对误差 $\leq 0.1\%$,所需称量试样的最少量为:

$$m_{\text{试样}} = \frac{\text{最大可能误差}}{\text{相对误差}} = \frac{\pm 0.0002 \text{ g}}{\pm 0.1\%} = 0.2 \text{ g}$$

(3) 减小偶然误差

根据偶然误差的正态分布规律,在消除或减小系统误差的前提下,随着平行测定次数的增多,测量的平均值越接近真实值。因此,适当增加平行测定次数,可以减小测量中的偶然误差。

需要说明的是,测定次数并不是越多越好,因为这样做会浪费大量的人力、物力和时间。实践表明,当平行测定次数很少时,偶然误差随测定次数的增加迅速减小;当平行测定次数大于10次时,偶然误差已经显著减小。在实际工作中,一般对同一试样平行测定3~4次,其精密度即可符合要求。

(4) 减小系统误差

1) 校准仪器

在精确的分析中,必须对仪器进行校正以减小系统误差,如砝码、移液管、滴定管和容量

瓶等,并把校正值应用到分析结果的计算中去。此外,在同一操作过程中使用同一仪器,可以使仪器误差相互抵消,这是一种简单而有效的减小系统误差的办法。

2)空白试验

用纯溶剂代替试样或者不加试样,按照与测定试样相同的方法、条件、步骤进行的分析实验,称为空白试验,所得结果称为空白值。从试样的测定值中减掉空白值,就可以消除由于试剂、溶剂、实验器皿和环境带入的杂质所引起的系统误差。

3)对照试验

对照试验是检验系统误差的有效方法。把含量已知的标准试样或纯物质当作样品,按所选用的测定方法,与未知样品平行测定。由分析结果与已知含量的差值,便可得出分析误差,用此误差值对未知试样的测定结果加以校正。对照试验主要用于检查测量方法是否可靠、反应条件是否正常、试剂是否失效。

4)回收试验

对于组成不太清楚的试样,常进行回收试验。所谓回收试验,就是向试样中加入已知量的被测物质,然后用与被测试样相同的方法进行测量。从测量结果中被测组分的增加值与加入量之比,便能估计出分析误差,并用此误差值对样品的分析结果进行校正。

1.2 有效数字及其应用

在定量分析中,为了获得准确的分析结果,不仅要准确地测量试样中组分的含量,而且要正确记录和科学计算。所谓正确记录数据,是指正确地记下根据仪器测量得到数据的位数,它不仅表示测量结果的大小,而且反映了测量的准确程度。所以记录实验数据和计算结果时,究竟应保留几位数字是很重要的,任意增加或减少位数的做法都是不正确的,下面着重介绍有效数字的概念、修约规则、运算规则及其在定量分析中的应用。

1.2.1 有效数字的概念

有效数字是指测量到的具有实际意义的数字,它包括所有准确数字和最后一位可疑数字。记录数据和计算结果时,确定几位数字作为有效数字,必须和测量方法及所用仪器的精密程度相匹配,不可任意增加或减少有效数字。

例如,称一烧杯质量,记录为:

烧杯质量	有效数字位数	使用的仪器
16.5 g	3	台秤
16.543 g	5	普通摆动天平
16.5444 g	6	分析天平

所以在记录测量数据和分析结果时,应根据所用仪器的准确度和应保留的有效数字中的最后一位数字是“可疑数字”的原则进行记录和计算。

例如,用万分之一的分析天平称量某试样的质量是4.5128 g,表示称量结果有 ± 0.0001 g的绝对误差,4.5128为五位有效数字,其中4.512是确定的数字,最后一位“8”是可疑数字。如果用百分之一的台秤称量同一试样,则应记为4.51 g,表示称量结果有 ± 0.01 g的绝对误差,4.51为三位有效数字,其中4.5是确定的数字,最后一位“1”是可疑数字。

分析天平称量的相对误差为:

$$E_r = \pm \frac{0.0002}{4.5128} \times 100\% = \pm 0.004\%$$

台秤称量的相对误差为:

$$E_r = \pm \frac{0.02}{4.51} \times 100\% = \pm 0.4\%$$

结果表明分析天平测量的相对误差比台秤低100倍,因此如果错误地保留有效数字的位数,会把测量误差扩大或缩小。

在判断数据的有效数字位数时,要注意以下几点。

①数字“0”在有效数字中的双重作用。数字“0”若位于非零数字之前,不是有效数字,和小数点一起起定位作用;数字“0”若位于非零数字之间或之后,则为有效数字。

例1.3 指出下列数据的有效数字位数。

0.0007, 0.05% 一位有效数字

0.020, 0.0011, 0.30% 两位有效数字

0.0640, 3.25×10^{-2} 三位有效数字

0.4000, 25.08% 四位有效数字

2.0001, 12.090, 5.0310×10^{10} 五位有效数字

②非测量得到的数字,如倍数、自然数、常数、分数等,可视为准确数字或无限多位的有效数字,在计算中考虑有效数字位数时与此类数字无关。例如,5 mol 硫酸的5是自然数,非测量所得数,就可以看作无限多位的有效数字。

③在变换单位时,有效数字位数不变

例如,10.00 mL 可写成0.01000 L 或 1.000×10^{-2} L; 10.5 L 可写成 1.05×10^4 mL。

④对于pH、pKa、lg K 等对数数据,其有效数字位数只决定于小数部分数字的位数,因为整数部分只代表原值是10的方次部分。