



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机及分析化学

(第三版)

董元彦 王 运 张方钰 主编



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机及分析化学

(第三版)

董元彦 王 运 张方钰 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书全面、系统地介绍了化学的基本知识,为学生进一步学习专业基础课和专业课打下基础,同时训练学生掌握分析测定的基本要求。本书在第二版基础上进行了系统的修改,使之更符合现代科学技术发展对教学的要求,便于教师开展研究性教学和学生进行自主式学习。

本书可作为高等院校农科类、理科类、食品科学与工程类及生物类专业本科生的教材,也可供相关专业的教师和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/董元彦,王运,张方钰主编. —3版. —北京:科学出版社,2011

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材)

ISBN 978-7-03-030065-2

I. ①无… II. ①董… ②王… ③张… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第011243号

责任编辑:赵晓霞 丁里 杨向萍/责任校对:张怡君

责任印制:张克忠/封面设计:陈敬

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>

骏立印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000年6月第一版 开本 B5 (720×1000)

2006年9月第二版 印张 26 插页 1

2011年1月第二版 字数 506 000

2011年1月第二十三次印刷 印数 130 001—180 000

定价:39.00元(含光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第三版前言

本书在面向 21 世纪教学改革的过程中诞生，并在 21 世纪我国高等学校基础课程的创新与实践研究中修改、完善。

十年来，本书在多所高等农林院校的教学实践中使用，受到广大师生的欢迎和好评。根据各使用学校反馈的信息和专家们的意见，以及学科的发展和教学改革的要求，本书编委会于 2009 年 9 月召开会议，对教材内容进行了深入研讨，并就该系列教材的改编目的、原则、要求及安排达成共识。本次修订对教材内容作了部分增删，调整了部分章节的结构；为拓宽学生的视野，结合学科发展的前沿，增加了一些阅读材料。书中标有“*”号和小字号内容为选学内容。

为适应多媒体教学的发展，满足教师上课和学生自学的需要，本书配套有电子课件的光盘和辅助教材《无机及分析化学学习指导（第二版）》。

参加本次修订的有董元彦、王运、张方钰、胡先文、张新萍（绪论，第 3、5、7、12 章，华中农业大学），陈朝晖、吴方琼（第 1 章，西南大学），栾国有（第 2 章，吉林农业大学），李莉、韩小霞、曹洋（第 4、13 章，宁夏大学），阎杰（第 6 章，仲恺农业工程学院），黄喜根、黄忠、吴东平（第 8 章，江西农业大学），侯振雨、陶建中（第 9、10 章，河南科技学院），王春娜、周先林（第 11 章，北京农学院）。

在此向关心本书的各位同仁表示谢意，向科学出版社和编辑杨向萍、赵晓霞表示谢意。欢迎读者继续对本书提出批评和建议。

编 者

2010 年 11 月

第二版前言

本书是高等农业院校“无机及分析化学”课程的教科书，适用于农林、生物类等各专业本科生教学使用，也可供综合大学和师范院校生物系及林学、医学、轻工业等各类院校和部分专业研究生及教师参考。

本书是在面向 21 世纪教学改革的进程中诞生的，并在 21 世纪中国高等学校农林类专业数理化基础课程的创新与实践课题研究中修改、完善。

本书第一版出版后，在华中农业大学及多所农林院校的教学实践中使用，受到广大师生的欢迎和好评。根据使用本书第一版的各学校反馈的信息和专家们的意见，以及学科的发展和新世纪教学改革的要求，本书编委会于 2006 年对全书进行了修改，调整了部分章节的结构，如将电解质溶液调整到第一章；将第一版书中的十八章整合为十三章；删除了某些内容；适当强化物质结构、化学分析等内容。为拓宽学生的视野，增加了某些阅读材料。各章增加英文小结和部分英文习题，以逐步适应双语教学的需要。

为适应多媒体教学的发展，满足教师上课和学生自学的需要，本书配套出版电子课件的光盘。光盘中还有本课程的教学大纲、部分化学家的小传等内容。该光盘是本书编委会与武汉理工大学理学院应用化学系联合制作的，在此特向武汉理工大学郭丽萍教授、刘小青和刘勇等老师表示衷心的感谢。

参加本书第二版修订的有董元彦（绪论，第二、三、十一、十三章）、张方钰（第一、四章）、王运（第五、八章）、胡先文（第六、七、十二章）、张新萍（第九、十章）。

在此向关心本书的各位同仁表示谢意。

由于水平所限，本书与编者的期望尚有不少差距，书中谬误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

2006 年 7 月于武昌狮子山

第一版前言

本书为高等农林院校“无机及分析化学”课程的教材，适用于农林院校各有关专业的教学，也可供综合大学和师范院校生物系及水产、医学、轻工等各类院校的师生参考。

本书阐明化学的基本原理（化学热力学、化学平衡、化学动力学、物质结构、定量分析等）；溶液中的化学平衡及其应用；滴定分析、吸光光度分析、电势分析等基本分析方法。删除了某些过于深奥的内容，增加了配位化合物的应用，生物无机化学简介，现代仪器分析简介，生化标准吉布斯自由能，部分重要元素简介等内容。全书内容分为三个层次：第一层次是教学基本要求的内容；第二层次是深入提高的内容，书中用星号标出，供教学中选用；第三层次是拓宽知识面的内容，书中用小号字排印，供学生阅读参考。

本教材是在面向 21 世纪教学改革进程中诞生的，在华中农业大学经过几年试用，受到师生的欢迎。编者力求使本书具有较高的科学性和系统性，同时也具有鲜明的时代性，能反映化学科学的新进展及化学与农业科学、生命科学的联系，具有先进性和一定的趣味性。

根据学生的知识水平和能力，以及本课程与有机化学、物理学、生物化学、物理化学等课程的联系，编者尽力拓宽本书覆盖的知识面，同时力求避免重复、脱节，强调概念准确，重在化学知识的掌握，避免不必要的推导和证明。全书计量单位采用 SI 单位制。

本书是教育部面向 21 世纪教学改革研究 04—8 课题的一项成果，现冠以“面向 21 世纪教材”标记出版。在此谨向关心和指导本书的 04—8 课题主持人朱寿衍教授、农业部教学指导委员会基础学科组组长叶孟兆教授，向审阅本书并提出宝贵意见的赵士铎、贾之慎、王淑玉等先生，以及所有关心支持本书的同仁致以衷心谢意。

参加本书编写的有董元彦（第二、四章）、左贤云（第五、十七、十八章）、邬荆平（第六、十六章）、文利柏（第九、十、十一章）、李家良（第十二、十三、十四章）、张方钰（第一、三章）、岳霞丽（第七、八、十五章）。

由于水平所限，书中谬误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1999 年于武昌狮子山

目 录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

绪论	1
0.1 化学是 21 世纪的中心科学	1
0.2 化学与化学的分支学科	2
0.3 无机及分析化学的主要内容和学习方法	3
0.4 学习无机及分析化学的预备知识	3
第 1 章 分散体系	9
1.1 溶液	9
1.2 稀溶液的依数性	12
1.3 电解质溶液	18
1.4 胶体溶液	20
* 1.5 乳浊液和高分子溶液	29
第 2 章 化学热力学基础	35
2.1 基本概念	35
2.2 热化学	38
2.3 熵	46
2.4 自由能	49
第 3 章 化学反应速率和化学平衡	55
3.1 化学反应速率	55
3.2 温度对反应速率的影响	59
* 3.3 反应速率理论简介	61
3.4 催化剂	63
3.5 可逆反应与化学平衡	65
3.6 标准平衡常数和标准摩尔自由能变化的关系	69
3.7 化学平衡的移动	71
* 3.8 生物化学标准平衡常数	74
第 4 章 物质结构基础	79
4.1 原子结构的近代理论	79

4.2	核外电子运动状态	86
4.3	原子电子层结构和元素周期系	90
4.4	离子键	98
4.5	价键理论	100
4.6	杂化轨道理论	107
4.7	分子间作用力和氢键	111
* 4.8	晶体结构	115
第5章	化学分析	123
5.1	分析化学概述	123
5.2	定量分析中的误差	126
5.3	滴定分析法	136
第6章	酸碱平衡和酸碱滴定法	147
6.1	酸碱质子理论	147
6.2	酸碱平衡的移动	150
6.3	酸碱平衡中有关浓度的计算	152
6.4	缓冲溶液	158
6.5	酸碱指示剂	162
6.6	酸碱滴定的基本原理	165
6.7	酸碱滴定法的应用	176
第7章	沉淀溶解平衡和沉淀滴定法	185
7.1	难溶电解质的溶度积	185
7.2	沉淀的生成和溶解	187
* 7.3	沉淀滴定法	191
* 7.4	重量分析法	194
第8章	配位平衡和配位滴定法	199
8.1	配位化合物的组成与命名	199
* 8.2	配合物的价键理论	203
8.3	配位平衡	208
8.4	螯合物	216
8.5	EDTA 的性质及配位滴定	218
8.6	影响金属与 EDTA 配合物稳定性的因素	222
8.7	配位滴定的基本原理 (单一金属离子的滴定)	226
8.8	金属离子指示剂	233
8.9	提高配位滴定选择性的方法	235
8.10	配位滴定的方式和应用	239

第 9 章 氧化还原平衡和氧化还原滴定法	250
9.1 氧化还原反应的基本概念	250
* 9.2 氧化还原反应方程式的配平	252
9.3 原电池与电极电势	253
9.4 影响电极电势的因素	259
9.5 元素电势图及其应用	266
9.6 条件电极电势	268
9.7 氧化还原滴定法	269
9.8 常用的氧化还原滴定方法	278
第 10 章 电势分析法	293
10.1 电势分析法概述	293
10.2 电势分析法的应用	301
第 11 章 吸光光度法	315
11.1 概述	315
11.2 光吸收定律	318
* 11.3 分光光度计	321
11.4 显色反应和显色条件的选择	322
11.5 吸光度测量条件的选择	325
11.6 吸光光度法的应用	328
* 第 12 章 现代仪器分析简介	336
12.1 光谱分析法	336
12.2 电分析法	344
12.3 色谱分析法	346
12.4 其他分析方法	350
* 第 13 章 元素选述	354
13.1 卤素及其化合物	354
13.2 氧、硫、硒及其化合物	357
13.3 氮、磷、砷及其化合物	360
13.4 碳、硅、硼及其化合物	363
13.5 稀有气体	365
13.6 碱金属与碱土金属	366
13.7 过渡金属元素	368
13.8 稀土元素及其应用	374
13.9 生命元素	376
主要参考文献	384

附录	385
附录 I 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ (298.15K, 100kPa)	385
附录 II 弱酸、弱碱的离解平衡常数 $K^\ominus$	389
附录 III 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus$ (298.15K)	390
附录 IV 常用的缓冲溶液	391
附录 V 常见配离子的稳定常数 $K_f^\ominus$ (298.15K)	392
附录 VI 标准电极电势 (298.15K)	393
附录 VII 一些氧化还原电对的条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$ (298.15K)	396
附录 VIII 一些化合物的相对分子质量	397
附录 IX 国际单位制	399
附录 X 希腊字母表	402

绪 论

0.1 化学是 21 世纪的中心科学

化学(chemistry)是一门既古老又年轻的科学,在某种意义上,可以说化学是人类文明进步的标杆。利用火是从猿进化到人的标志之一,燃烧是人类最早掌握的化学反应;烧制陶器诞生了人类的早期文明;金属冶炼技术的进步,使人类社会从青铜时代步入铁器时代,从奴隶制社会步入封建社会;酿酒、陶瓷、玻璃、染色等工艺是古代实用化学的结果;我国古代四大发明无一不与化学有关。

17 世纪中叶以后,数学、物理学、天文、哲学等学科的进步促进化学发展,逐步建立了正确的研究方法。波义耳(Boyle)把化学确立为科学,明确提出“化学的对象和任务就是寻找和认识物质的组成和性质”。

1777 年,拉瓦锡(Lavoisier)提出燃烧的氧化学说,“把过去建筑在燃素说基础上倒立着的全部化学正立过来了”(恩格斯)。1811 年,阿伏伽德罗(Avogadro)提出分子假说。1827 年,道尔顿(Dalton)建立原子论,合理地解释定组成定律和倍比定律,为化学新理论的诞生奠定基础。1869 年,门捷列夫(Mendeleev)提出元素周期律,形成较为完整的化学体系。1913 年,丹麦科学家玻尔(Bohr)把量子概念引入原子结构理论,量子力学的建立开辟了现代原子结构理论发展的新历程。

20 世纪是自然科学飞速发展的世纪,涌现了许多重大发明,最重要的当属信息技术、生物技术和包括合成抗生素、新药物、新材料和高分子的化学合成技术。这一时期,化学取得了一系列令人瞩目的巨大成就,在化学理论、研究方法、实验技术及应用各方面都发生了深刻的变化。

在 21 世纪的今天,科学技术高速发展,许多领域与化学关系密切,包括农业科学、生物科学、计算机科学、环境科学、材料科学、信息科学、医药科学、能源科学、军事科学、纳米科技、航天技术、遥感技术等。

化学在工农业生产中发挥重要的作用,对人类社会的发展起着无可替代的作用。化学科学处于中心科学的地位,要解决人类最关心的资源、环境、能源、人口、粮食等问题都离不开化学。

0.2 化学与化学的分支学科

世界是物质组成的,物质是不断运动和变化的。化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。

化学科学涉及范围广泛,具有广阔的发展前景。化学各分支学科之间的界限不是很分明,而且彼此交叉,按传统可将化学分为四大分支学科:无机化学、有机化学、物理化学和分析化学。

无机化学(inorganic chemistry):无机化学研究无机物质的组成、性质、结构和反应。无机物包括所有化学元素的单质及其化合物。简单的碳化合物属无机物,其余含碳的化合物为有机物。

无机化学是化学学科中发展最早的一个分支学科。这一分支的形成是以 19 世纪 60 年代元素周期律的发现为标志,它奠定了现代无机化学的基础。随着原子能工业和半导体材料工业的兴起,宇航、能源、催化、生化等领域的出现和发展促使无机化学在实践和理论均有新的突破。1990 年,科学家发现了 C_{60} 。近年以 C_{60} 为代表的球烯化学飞速发展,尽管球烯是否属于无机化合物尚未定论。

有机化学(organic chemistry):有机化学是最大的化学分支学科,是“碳的化学”,以碳氢化合物及其衍生物为研究对象。有机化合物和无机化合物没有绝对分界。碳位于元素周期表第二周期第四主族,通常与其他原子共用外层电子,形成稳定的电子构型,这种共价键结合方式决定了有机化合物内在的特有联系和性质。

世界上每年合成的近百万个新化合物中,70%以上是有机化合物,这些化合物直接或间接地为人类提供大量的必需品。有机化学的迅速发展产生了不少分支学科,包括有机合成、金属有机、元素有机、天然有机、有机催化等。

物理化学(physical chemistry):物理化学以物理学和数学的原理和方法为基础,研究化学性质和物理性质之间的本质联系。物理化学包括化学热力学,研究化学变化的方向和限度;化学动力学,研究化学变化的速率和机理;结构化学,研究物质的微观结构及其与物质性质的关系。

分析化学(analytical chemistry):分析化学是测定物质的化学组成、研究测定方法及其有关理论的分支学科。分析化学的主要研究对象是物质的化学组成(定性分析);各种成分的数量或物质纯度(定量分析);分子内原子的连接及空间排列(结构分析)等。

现代分析化学以化学基本理论和实验技术为基础,结合物理学、统计学、电子计算机、自动控制等方面的研究进展,向快速、准确、微量、远程、自动化的方向发展,是人类认识物质的敏锐“眼睛”。

随着科学进步,诞生了许多新的化学分支学科,如高分子化学、胶体化学、仪器

分析、化学工程及工业化学、合成化学、量子化学、催化化学等。

化学与物理、地质、能源、材料、生物、医学等学科相互影响,共同发展,衍生出许多交叉学科,如生物化学、农业化学、地球化学、土壤化学、海洋化学、大气化学、材料化学、环境化学、食品化学、宇宙化学、放射化学、光化学、激光化学、药物化学、化学信息学、化学生物学等。化学已成为 21 世纪的中心科学。

0.3 无机及分析化学的主要内容和学习方法

无机及分析化学是高等院校重要的基础课程,许多专业(如农学、生物学、土壤科学、环境科学、食品科学等)的专业基础课和专业课与化学联系紧密,运用化学的原理和方法。

在中学化学课程和物理课程的基础上,无机及分析化学主要介绍化学反应的基本规律以及无机化学、分析化学的基本知识。学习本课程的目的:了解化学的基础理论;学会用现代结构理论理解物质的性质;掌握溶液中的化学平衡与化学分析的理论和方法;了解无机化学、分析化学和仪器分析的基础原理。

大学教学课堂讲授内容多,信息量大。要求学生提高自学能力,认真听讲,做好课堂笔记,掌握基本概念和基本理论。学习中充分发挥主动性,既要独立思考,又要加强互相讨论,包括同学之间、师生之间的讨论。

重视化学实验。化学是以实验为基础的学科,实验不仅训练学生实验操作的基本技能,同时培养学生理论联系实际的能力和创新能力,培养学生的科学态度。

网络技术的发展为学生发散性思维、创造性思维的发展和创新提供平台。互联网是最大的知识库、资源库。网上有许多优质教育资源,有一批精品课程,可以充分利用共享。

学习无机及分析化学,不仅要求学生掌握化学基础知识,更重要的是培养学生对物质世界的正确认识,为后续课程打下基础;培养学生严谨的科学态度和实事求是的作风,初步掌握科学研究的技能,初步具备科学研究的素质。正如化学家戴安邦院士所说:“化学人才的智力因素是由动手、观察、查阅、记忆、思维、想象和表达七种能力所组成。”化学能力乃至科学素养的提高需要从课堂到实验室,从理论到实践,多方面培养、锻炼。

0.4 学习无机及分析化学的预备知识

0.4.1 分压定律

科学上常用理想气体状态方程式描述气体的行为:

$$pV=nRT$$

式中: R 为摩尔气体常量, $R=8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

在生产、科学实验和日常生活中所遇到的气体有时是气体混合物。气体的特性是能均匀地充满它占有的全部空间, 容器中的混合气体只要不发生化学反应(或反应已达到平衡), 其中任一组分, 分子之间的作用力可以忽略, 如同该组分气体单独存在时一样, 均匀地分布在容器中。

一定温度下, 某组分气体占据与混合气体相同体积时所具有的压力称为该组分气体的分压(partial pressure)。混合气体总压力是由各组分共同产生的。

$$p(\text{总}) = p(\text{A}) + p(\text{B}) + p(\text{C}) + \dots$$

式中: $p(\text{总})$ 为混合气体的总压; $p(\text{A})$ 、 $p(\text{B})$ 、 $p(\text{C})$ 分别为混合气体中 A、B、C 组分气体的分压。该式就是道尔顿分压定律的数学表示式。它表明“一定温度、一定体积条件下, 混合气体的总压等于各组分气体分压之和”。

理想气体状态方程式不仅适用于单组分理想气体, 也适用于多组分的混合理想气体:

$$p(\text{总}) = \frac{n(\text{总})}{V} RT$$

$$p(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V} RT$$

将上两式相除得

$$\frac{p(\text{B})}{p(\text{总})} = \frac{n(\text{B})}{n(\text{总})} = x(\text{B})$$

式中: $x(\text{B})$ 为 B 组分气体的摩尔分数, 则

$$p(\text{B}) = p(\text{总}) \cdot x(\text{B})$$

这是分压定律的另一种数学表示式。

在实际反应中, 直接测定各组分气体的分压较困难。而测定某一组分气体的摩尔分数及混合气体的总压较方便, 故通常需用上式来计算各组分气体的分压。

例 在 298.15K 和总压为 100kPa 时, 一容器中含有 2mol O_2 、3mol N_2 和 1mol H_2 , 求三种气体的分压。

解 混合气体的总量为

$$n(\text{总}) = 2 + 3 + 1 = 6(\text{mol})$$

据 $p(\text{B}) = p(\text{总}) \cdot x(\text{B})$, 有

$$p(\text{O}_2) = 100 \times \frac{2}{6} = 33.3(\text{kPa})$$

$$p(\text{N}_2) = 100 \times \frac{3}{6} = 50.0(\text{kPa})$$

$$p(\text{H}_2) = 100 - 33.3 - 50.0 = 16.7 (\text{kPa})$$

定温条件下,某组分气体的分压与混合理想气体总压相同时,其单独占据的体积称为该组分气体的分体积(partial valume)。混合气体的总体积是各组分气体分体积的加和,称为分体积定律。

$$V(\text{总}) = V(\text{A}) + V(\text{B}) + V(\text{C}) + \cdots = \sum_{\text{B}} V_{\text{B}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{RT}{p} \right)$$

$$V(\text{总}) = \frac{n(\text{总})}{p} RT$$

$$V(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{p} RT = x(\text{B}) \cdot V(\text{总})$$

0.4.2 有效数字

有效数字 (significant figure) 是实际能测量的数字,通常包括由仪器直接读出的全部准确数字和最后一位估计的可疑数字。在记录测定数值时,只保留一位可疑数字,一般认为在可疑数字的位数上有 ± 1 个单位的误差。例如,从滴定管放出的标准溶液体积是 24.25mL,其中 24.2 是准确数字,最后一位“5”是可疑数字,可能是“4”,也可能是“6”,有 ± 1 个单位的误差,这个“5”虽然是估计的,但不是臆造的,所以是有效的,因此 24.25mL 有四位有效数字。又如

试样质量 0.2450g,四位有效数字,分析天平称量。

溶液体积 20.20mL,四位有效数字,滴定管量取。

标准溶液浓度 $0.1030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,四位有效数字。

离解常数 1.8×10^{-5} (0.000 018),两位有效数字。

pH 4.30 两位有效数字。

数字“0”具有双重意义。当“0”表示测量值时,它是有效数字;当“0”用来定位,即用“0”表示小数点位数时,它是非有效数字。即数字中间和数字后面的“0”是有效数字;而数字前面的“0”是非有效数字,只起定位作用。例如,0.2050 中数字中间的“0”和末位的“0”都是有效数字,离解常数 0.000 018 中的前五个“0”是定位的非有效数字,为了避免混淆,应当用 1.8×10^{-5} 的指数形式正确表示它是两位有效数字。

对数数值的有效数字位数只取决于小数部分的位数,整数部分代表该数为 10 的多少次方,起定位作用。例如, $\text{pH} = 4.30$,只有两位有效数字,表示 $c(\text{H}^+) = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

化学计算中的自然数、倍数、分数、系数等,非测量所得,可视为无误差数字,其有效数字的位数是无限的。

1. 有效数字的修约

对分析数据进行处理时,必须合理保留有效数字而弃去多余的尾数,这个过程

称为有效数字的修约(rounding)。有效数字的修约规则是“四舍六入五留双”。当尾数 ≤ 4 时则舍;当尾数 ≥ 6 时则入;当尾数等于5时,若“5”前面为偶数(包括零)则舍,为奇数则入,总之保留偶数。例如,将下列数据修约为四位有效数字

$$0.526\ 64 \rightarrow 0.5266$$

$$0.526\ 66 \rightarrow 0.5267$$

$$10.2452 \rightarrow 10.24$$

$$10.2450 \rightarrow 10.24$$

$$10.2350 \rightarrow 10.24$$

应当注意,在修约有效数字时,必须一次修约到所需位数,不可分次修约。例如,将0.1749修约到两位有效数字,应一次修约到0.17,不可先修约到0.175,再修约到0.18。

2. 有效数字的运算

对分析数据进行处理时,每个测定值的误差都传递到分析结果中,因此必须按有效数字运算规则合理取舍,既不保留过多位数使计算复杂化,也不舍弃过多尾数使准确度受到损失。运算过程中应先按上述规则将各个数据进行修约,再计算结果。

1) 加减法

当几个数相加减时,保留有效数字的位数以绝对误差最大或以小数点后位数最少的那个数为标准。例如

$$0.0121 + 1.0356 + 25.64 = 0.01 + 1.04 + 25.64 = 26.69$$

原数	绝对误差	修改为
0.0121	± 0.0001	0.01
1.0356	± 0.0001	1.04
+ 25.64	± 0.01	25.64
26.6877	± 0.01	26.69

三个数中以第三个数的绝对误差为最大,其他误差小的数不起作用,结果的绝对误差仍保持 ± 0.01 ,故为26.69。

实际计算中,先以小数点后位数最少的数25.64为准,将其他各数修约为两位小数的数,再相加求和,这样较为简捷,如右式所示,结果也为26.69。

2) 乘除法

当几个数相乘除时,保留有效数字的位数以相对误差最大或通常以有效数字位数最少的那个数为标准。例如

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.0356 = 0.0121 \times 25.6 \times 1.04 = 0.322$$

这三个数的相对误差为

$$0.0121: \quad \frac{1}{121} \times 100\% = 0.8\%$$

$$25.64: \quad \frac{1}{2564} \times 100\% = 0.04\%$$

$$1.0356: \quad \frac{1}{10356} \times 100\% = 0.01\%$$

其中以 0.0121 的相对误差为最大,有效数字是三位最少,应以它为准,其他各数都修约为三位有效数字,然后相乘,如上所示,结果为 0.322。

应当指出,当几个数相乘或相除时,如果位数最少的数的首位数是 8 或 9,则有效数字位数可多算一位。例如, 0.9×1.26 , 可将 0.9 看成两位有效数字,因为 0.9 与两位有效数字 1.0 的相对误差相近,因此 $0.9 \times 1.26 = 1.1$ 。

定量分析结果一般要求准确到四位有效数字,若用计算器运算,应特别注意将最后结果修约成适当位数。

按照有效数字正确表示分析结果时,通常填报分析结果的标准是,对于高含量组分($>10\%$)的测定,化学分析中用到的分析天平和滴定管等仪器测定结果一般有四位有效数字,则要求分析结果有四位有效数字(如 19.36%);对于中含量组分($1\% \sim 10\%$)的测定,一般要求三位有效数字(如 5.74%),对于微量组分($<1\%$)的测定,一般要求两位有效数字(如 0.56%)。此外,在表示误差时,一般只取一位有效数字,最多取两位有效数字。

习 题

0-1 处于室温一密闭容器内有水及与水相平衡的水蒸气。现充入不溶于水也不与水反应的气体,则水蒸气的压力()。

- A. 不变 B. 减少 C. 增加 D. 不能确定

0-2 25℃时以排水集气法收集氧气于钢瓶中,测得钢瓶压力为 150.5kPa,已知 25℃时水的饱和蒸气压为 3.2kPa,则钢瓶中氧气的压力为()。

- A. 147.3kPa B. 153.7kPa C. 150.5kPa D. 101.325kPa

0-3 以加热驱除水分法测定 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 中结晶水的含量,称取试样 0.2000g;已知天平称量误差为 $\pm 0.1\text{mg}$,分析结果的有效数字应取()。

- A. 一位 B. 四位 C. 两位 D. 三位

0-4 下列各数中,有效数字位数为四位的是()。

- A. $c(\text{H}^+) = 0.0003\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $\text{pH} = 10.42$
C. $c(\text{MgO}) = 0.1996$ D. 4000

0-5 已知某溶液 $\text{pH} = 0.070$,其氢离子浓度的正确值为()。

- A. $0.85\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $0.8511\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C. $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $0.851\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

0-6 测得某种新合成的有机酸 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ 值为 12.35,其 $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 值应表示为()。