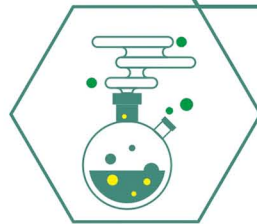
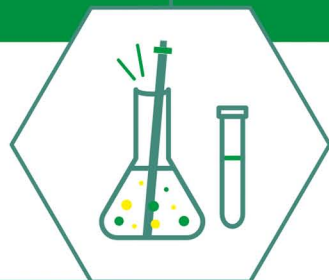
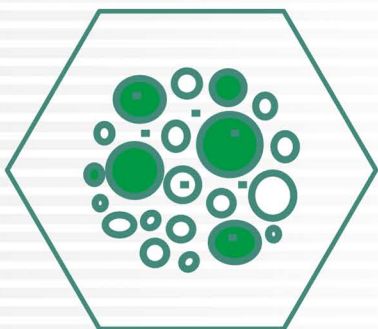


高等院校应用型特色规划教材

# 无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

主编 朱江 倪海涛



高等院校应用型特色规划教材

# 无机及分析化学

主 编 朱 江 倪海涛

副主编 (排名不分先后)

刘红盼 王召东 陈国榕 胡 荣

罗 燕 程 江 黄孟军

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

-----  
图书在版编目 ( C I P ) 数据

无机及分析化学 / 朱江, 倪海涛主编. —成都:  
西南交通大学出版社, 2019.8  
高等院校应用型特色规划教材  
ISBN 978-7-5643-7016-9

I. ①无… II. ①朱… ②倪… III. ①无机化学 - 高  
等学校 - 教材②分析化学 - 高等学校 - 教材 IV. ①O61  
②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 172916 号  
-----

高等院校应用型特色规划教材

Wuji ji Fenxi Huaxue

无机及分析化学

主 编 / 朱 江 倪海涛

责任编辑 / 牛 君  
封面设计 / 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行  
( 四川省成都市金牛区二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼 610031 )  
发行部电话: 028-87600564 028-87600533  
网址: <http://www.xnjdcbs.com>  
印刷: 成都中永印务有限责任公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm  
印张 16.75 字数 417 千  
版次 2019 年 8 月第 1 版 印次 2019 年 8 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-7016-9  
定价 45.00 元

课件咨询电话: 028-87600533  
图书如有印装质量问题 本社负责退换  
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

# 前 言

本书是在面向 21 世纪高等教育教学改革的进程中诞生，并在我国高等院校基础课程的创新与实践研究中得到完善和发展。主要针对各个高校特别是地方本科院校基础课程的学习情况改编，更加适合地方应用型高校理工农各专业学生的学习与参考。

编写本教材的基本指导思想是：贯彻落实全国教育大会和新时代全国高等学校本科教育工作会议精神，从我国高等院校特别是地方本科院校对无机及分析化学课程的实际需求出发，充分体现地方院校教学改革的成果和特色，结合教育信息化的推进和深入，更新课程编写体系，精简课程内容篇幅；注重基础，突出本学科的研究前沿和热点的同时，加强与相关学科的渗透；以学生为中心，注重学生学习能力的培养。

本教材分为 9 章和附录。章节有详有略，附录为辅助文件，帮助同学们完成课后习题等。每章节配有数量较多、深浅适度的例题和习题。

此外，本教材结合超星在线学习平台，配套了该课程的在线教学资源（<https://mooc1-2.chaoxing.com/course/200113194.html>），可以实现“泛在学习”（U-Learning）模式，创造出让学生随时随地、利用任何终端进行学习的环境，实现更有效的学生中心教育。学生可以根据各自的需要在多样的空间、以多样的方式进行学习。知识的获得、储存、编辑、表现、传授、创造等最优化的智能化环境可提高学生的创造性和问题解决能力。这也为广大师生的教学活动提供了更多的选择和参考，为高等教育的信息化手段提供了更多的实验平台。

本教材的编者都是长期从事无机及分析化学课程教学和科研的老师。期盼这本书作为一种新的尝试，能在高等教育基础课程教学过程中起到抛砖引玉的作用。

由于编者水平所限，书中难免存在错漏之处，欢迎读者对这本书提出批评和建议。

编 者

2019 年 3 月

# 目 录

1 绪 论.....	1
1.1 无机化学与分析化学.....	1
1.2 实验数据与误差.....	2
习 题.....	8
2 化学反应的基本原理.....	10
2.1 热力学的基本概念.....	10
2.2 化学反应中的能量变化.....	13
2.3 反应速率和速率方程.....	26
2.4 具有简单级数的反应.....	29
2.5 温度对反应速率的影响.....	36
2.6 催化反应.....	40
习 题.....	43
3 酸碱平衡与酸碱滴定法.....	45
3.1 酸碱理论.....	45
3.2 水溶液中酸碱的解离平衡（一）.....	48
3.3 水溶液中酸碱的解离平衡（二）.....	54
3.4 滴定分析法简介.....	67
3.5 酸碱指示剂.....	72
3.6 酸碱滴定法及应用.....	79
习 题.....	92
4 沉淀溶解平衡与重量分析法.....	93
4.1 沉淀溶解平衡.....	93
4.2 沉淀溶解平衡的移动.....	95

4.3	沉淀的类型与纯度.....	100
4.4	重量分析法.....	103
	习 题.....	107
5	原子结构和元素周期表.....	109
5.1	原子的玻尔模型.....	109
5.2	原子的量子力学模型.....	112
5.3	多电子原子结构.....	119
5.4	元素周期表.....	127
5.5	原子参数的周期性.....	128
	习 题.....	132
6	化学键与晶体结构.....	134
6.1	共价键与原子晶体.....	135
6.2	分子之间的作用力和分子晶体.....	139
6.3	金属键与金属晶体.....	142
6.4	离子键与离子晶体.....	144
6.5	混合型晶体.....	148
	习 题.....	149
7	配位平衡与配位滴定法.....	151
7.1	配位化合物的基本概念.....	151
7.2	配合物的化学键理论.....	154
7.3	配合物在溶液中的离解平衡.....	159
7.4	配位滴定法.....	165
	习 题.....	173
8	氧化还原平衡与氧化还原滴定.....	176
8.1	氧化还原反应的基本概念.....	176
8.2	原电池与电极电势.....	179
8.3	电极电势的影响因素.....	182
8.4	元素电势图及其应用.....	187

8.5	条件电极电势 .....	190
8.6	氧化还原滴定法 .....	192
8.7	重要的氧化还原滴定法 .....	198
8.8	氧化还原滴定法的计算 .....	204
	习 题 .....	205
9	仪器分析原理 .....	208
9.1	紫外-可见吸收光谱法 .....	208
9.2	红外吸收光谱法 .....	213
9.3	气相色谱分析法 .....	215
9.4	高效液相色谱分析法 .....	220
9.5	等离子体质谱分析法 .....	224
9.6	激光粒度分析 .....	229
9.7	原子吸收光谱分析法 .....	233
9.8	差示扫描量热法 .....	238
9.9	热重分析法 .....	239
	习 题 .....	241
	主要参考文献 .....	242
	附 录 .....	243

# 1 绪 论

## 1.1 无机化学与分析化学

在化学的发展过程中，根据研究的对象、方法、目的和任务等衍生出许多分支学科，在 20 世纪 20 年代左右，形成了传统的“四大化学”，即无机化学、分析化学、有机化学和物理化学。

无机化学是基于元素周期表而建立起来的系统化学，其研究内容可分为化学基本原理和元素化学两部分。主要研究无机物的组成、性质、结构和反应，无机物包括含碳以外的所有元素的单质及化合物，以及一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等。其他含碳的化合物属于有机物，有机化学的研究内容是有机物的来源、制备、性质、应用及相关理论。分析化学研究的是物质的化学组成（定性分析）、各组分含量（定量分析）、物质的微观结构（结构分析）及有关分析理论。物理化学是用物理学的原理和方法研究物质及其反应，探寻物质的化学性质与物理性质之间的联系。

无机化学在 20 世纪中期以后得到了迅猛的发展。一方面，现代物理学和物理化学的实验手段和理论方法的应用使得无机化学的研究进入了微观化和理论化的发展阶段；另一方面，无机化学与其他学科交叉渗透，使得无机化学形成了许多分支，如无机合成化学、无机固体化学、配位化学、稀土元素化学等。还有一些边缘学科，如生物无机化学、无机高分子化学、金属有机化学、固体材料化学等。无机化学是化学科学中最基础的部分，是学习其他各科的基础。

分析化学是人们获得物质的化学组成和结构信息的科学。对于许多科学研究领域，如矿物学、地质学、生理学、生物学、医学、农林学等技术学科，只要涉及化学现象，都无一例外地需要分析测定，许多定律和理论都是用分析化学的方法确定的，分析化学被称为工业生产的“眼睛”。

根据分析测定原理和具体操作方式的不同，分析化学又可分为化学分析法和仪器分析法。以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法、它包括滴定分析法和重量<sup>①</sup>分析法。仪器分析法是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法，由于这类分析方法都要使用特殊的仪器设备，故一般称为仪器分析法。

无机及分析化学包含了无机化学和分析化学两个分支最基础的内容，是高等院校各相关专业的第一门基础课程，它不仅为学生学习后续课程，如有机化学、物理化学、环境化学、环境监测、生物化学等奠定了必要的理论基础，也会对学生日后的实际工作起一定的指导作用。因此，学习本课程时，要了解化学变化过程的一些变化规律，从原子、分子的角度解释元素及其化合物的性质，重视实验，切实掌握分析方法及相关原理，自觉培养严谨、认真和

---

<sup>①</sup> 注：实为质量，包括后文的称重、恒重等。但现阶段我国农林等行业及分析化学领域一直沿用，为使学生了解、熟悉行业实际，本书予以保留。——编者注

实事求是的科学作风，提高分析和处理实际问题的能力。

## 1.2 实验数据与误差

### 1.2.1 误差的产生及减免

在实际测定过程中，即使采用最可靠的分析方法，使用最精密的仪器和最纯的试剂，由技术很熟练的分析人员进行测定，也不可能每次都得到完全相同的实验结果，所以误差在客观上难以避免。

根据误差产生的原因及性质，可以将其分为系统误差和随机误差。

#### 1.2.1.1 系统误差

系统误差是指由某种确定的原因造成的误差，根据产生的原因可分为以下几种。

(1) 方法误差：指由分析方法本身不够完善而引入的误差。例如，滴定分析时指示剂的变色点与化学计量点不一致；重量分析法中沉淀的溶解等。

(2) 仪器误差：指由仪器本身不够准确或未经校准引起的误差。例如，滴定管、容量瓶、砝码未经校正等。

(3) 试剂误差：指由试剂不纯或蒸馏水中含有微量杂质所引起的误差。例如，蒸馏水中含有微量的待测组分或者含有干扰测定的杂质。

(4) 主观误差：指由操作人员的主观原因引起的误差。例如：对颜色的敏感程度不同造成滴定终点颜色辨别不同，有人偏深，有人偏浅；平行滴定时，人的下意识总是想使这次的滴定结果与前面的结果相吻合等。

所以，系统误差具有以下特征：① 重现性，系统误差是由确定的原因造成的，所以在相同条件下，重复测定时误差会重复出现；② 可测性，系统误差也称为可测误差；③ 单向性或周期性，即系统误差一般有固定的大小和方向（指统一偏大或偏小，或按一定的规律变化）。

系统误差存在与否，可以做对照试验进行检测，即选择组成与试样相近的标准试样，用同样的测定方法，以同样的条件、同样的试剂进行分析，将测定结果与标准值比对，用统计方法检验是否存在系统误差。对照试验是检查分析过程中有无系统误差的最有效的方法。

如果系统误差确实存在，可以根据产生的原因采用相应的措施来减免。

(1) 方法误差的减免：根据分析样品的含量和具体要求选择恰当的分析方法。另外，实验过程中每一步的测量误差都会影响最后的结果，所以要尽量减小各步的测量误差。

(2) 仪器误差的减免：实验前应校准仪器，例如，对滴定管和砝码进行校准，计算时用校正值，在容量瓶和吸量管之间进行相对校准等。

(3) 试剂误差的减免：可做空白试验进行校正，即不加待测试样，用与分析试样完全相同的方法及条件进行平行测定。进行空白试验的目的是检查和消除试剂、蒸馏水、实验器皿和环境等带入的杂质的影响，所得结果称为空白值。从分析结果中扣除空白值就可得到比较

准确的分析结果。空白值不应过大，如果太大，直接扣除会引起较大误差，应该通过提纯试剂等方法来解决问题。

### 1.2.1.2 随机误差

随机误差是指由一些难以控制的偶然原因所引起的误差，所以也称为偶然误差。例如，分析过程中室温、气压、湿度等条件的微小变化都会引起实验结果的波动，或者操作人员一时辨别的差异而使读数不一致等。在实际分析中，虽然操作人员认真操作，分析方法相同，仪器相同，外界条件也尽量保持一致，但对同一试样多次重复测定，结果往往仍有差别，这类误差就属于随机误差。

所以，随机误差具有以下特征：① 不可测性，造成随机误差的原因不明，所以误差的大小和方向都不固定；② 双向性，误差有时大，有时小，有时正，有时负。

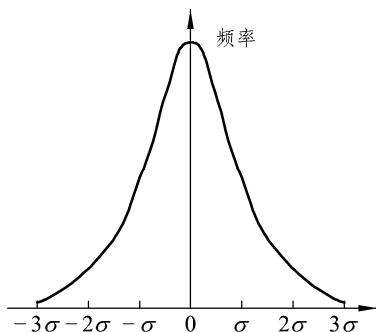


图 1-1 随机误差的正态分布曲线

随机误差是由不确定的偶然原因造成的，所以无法用实验的方法减免。但是，在同样的条件下进行多次测定，发现随机误差的大小和方向服从统计学正态分布规律，如图 1-1 所示，其中横坐标为误差的大小，纵坐标为误差出现的频率。由图 1-1 可见：① 大小相近的正、负误差出现机会相等；② 小误差出现频率高，大误差出现频率较低；③ 无限多次测定时，误差的算术平均值极限为零。可用统计学方法来减免随机误差，即增加平行测定次数，取其平均值作为测定值。

除了上述两类误差外，还有一种过失误差，是由操作人员在操作中疏忽大意或不遵守操作规程造成的。例如，器皿不洁净、溶液溅出、加错试剂、记录及计算错误等，这些都会给分析结果带来严重影响，如果发现，应剔除所得结果。

## 1.2.2 误差的表示方法

### 1.2.2.1 准确度与误差

准确度：测量值与真实值接近的程度。它说明测定结果的可靠性，两者差值越小，则分析结果准确度越高，数据越可靠。

准确度的高低可用误差的大小来衡量。误差分为绝对误差  $E$  和相对误差  $E_r$ ，其计算式如下。

绝对误差：测量值 ( $x$ ) 与真实值 ( $T$ ) 之差，用 ( $E$ ) 表示，即

$$E_i = x_i - T$$

通常对一个试样要平行测定多次，上式中  $x_i$  为个别测量值， $E_i$  为这次测量的绝对误差。测量结果一般用平均值  $\bar{x}$  表示，绝对误差可表示为

$$E = \bar{x} - T$$

绝对误差并不能完全反映测量的准确度，因为它与被测物质的总量没有联系起来。例如，两个试样的质量分别为 1 g 和 0.1 g，称量时的绝对误差都是 0.01 g，用绝对误差无法显示它们的不同，所以分析结果的准确度常用相对误差来表示。

相对误差：绝对误差在真实值中所占的比例，用  $E_r$  表示，即

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{\bar{x} - T}{T} \times 100\%$$

上例中，两个试样的相对误差分别为 1% 和 10%，对于同样的绝对误差，如果被测定的量较大，相对误差就比较小，测定的准确度也就比较高。因此，用相对误差来表示各种情况下测定结果的准确度比较合理。

绝对误差和相对误差都有正值和负值。正值表示分析结果偏高，负值表示分析结果偏低。

### 1.2.2.2 精密度与偏差

在实际分析时，真实值往往是不知道的，所以准确度无法获得，常用另一种表达方式来说明分析结果的好坏，这就是精密度。

精密度：在相同条件下对同一试样进行多次测定，测定结果之间相互符合的程度。精密度体现了测定结果的再现性。

精密度的大小用偏差表示，偏差就是个别测定结果与几次测定结果的平均值之间的差别。

(1) 绝对偏差  $d_i$  和相对偏差  $d_r$

$$d_i = x_i - \bar{x}, d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$$

绝对偏差和相对偏差表示个别测量值偏离平均值的程度，对于平行测定的一组数据，通常用平均偏差和相对平均偏差表示。

(2) 平均偏差  $\bar{d}$  和相对平均偏差  $\bar{d}_r$

平均偏差是各个偏差绝对值的平均值，相对平均偏差是平均偏差在平均值中所占的比例。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}, \bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中， $n$ 为测量次数。

平均偏差和相对平均偏差没有正负号，它们取绝对值的原因是各个偏差有正有负，偏差之和为零。

用平均偏差和相对平均偏差表示精密度，计算比较简单，但是不能反映测量数据中的大偏差。在数理统计中，衡量测量结果精密度用得最多的是标准偏差。

### (3) 标准偏差 $s$ 和变异系数 $CV$

标准偏差：各测量值对平均值的偏离程度。在一般的分析工作中，测定次数有限，统计学中有限次数的样本标准偏差  $s$  的表达式为

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

变异系数 (Coefficient of Variation)：又称相对标准偏差，指标准偏差在平均值中所占的比例。

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

### 1.2.2.3 准确度与精密度的关系

准确度是反映系统误差和随机误差两者的综合指标，用于衡量测量值与真实值接近的程度。精密度是测量值之间相互接近的程度，所以精密度是保证准确度的先决条件。精密度差，所测结果不可靠，就失去了衡量准确度的前提；精密度好，准确度不一定高。只有在消除了系统误差的前提下，精密度好，准确度才会高。而准确度高，精密度一定要高。

### 1.2.3 可疑数据的取舍

在实验数据中，常常会有个别数据与其他数据相差很大，称为可疑值。如果确实知道这个数据是由过失造成的，可以舍去，否则不能随意剔除，应该根据一定的统计学方法决定其取舍。统计学处理取舍的方法有多种，下面介绍一种常用的方法—— $Q$ 检验法，检验步骤如下。

(1) 将测定值按从小到大的顺序排列： $X_1, X_2, \dots, X_n$ 。

(2) 计算可疑值的摒弃商  $Q$  值。可疑值在一组测定值中不是最大 ( $X_n$ ) 就是最小 ( $X_1$ )，其  $Q$  值的计算方法是用可疑值与最邻近数据之差除以极差 (最大值与最小值之差， $X_n - X_1$ )，即

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

(3) 根据测量次数  $n$  和置信度查  $Q$  值表 (表 1-1)，得  $Q_{表}$ ，如果  $Q > Q_{表}$ ，舍去可疑值；反之，则应予保留。

表 1-1  $Q$  值表

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

表中  $Q_{0.90}$ 、 $Q_{0.95}$ 、 $Q_{0.99}$  分别表示置信度为 90%、95%和 99%时的  $Q$  值。

**例 1.1** 测得某矿石中的含铁量, 平行测定的数据如下: 22.42%, 22.51%, 22.55%, 22.68%, 22.54%, 22.52%, 22.53%, 22.52%

试用  $Q$  检验法判断置信度为 90%时是否有可疑值要舍去。

解: (1) 先按递增顺序排列, 排列结果如下: 22.42%, 22.51%, 22.52%, 22.52%, 22.53%, 22.54%, 22.55%, 22.68%

(2) 本题未指定可疑值, 则先考虑最大值和最小值, 计算最大值 22.68%的  $Q$  值。

$$Q = \frac{22.68\% - 22.55\%}{22.68\% - 22.42\%} = 0.5$$

查表:  $n=8$  时,  $Q_{0.90}=0.47$ , 显然  $Q > Q_{表}$ , 22.68%应该舍去。

再检验最小值, 由于 22.68%已经舍去, 此时的最大值为 22.55%。

$$Q = \frac{22.51\% - 22.42\%}{22.55\% - 22.42\%} = 0.69$$

查表:  $n=7$  时,  $Q_{0.90}=0.51$ ,  $Q > Q_{表}$ , 22.42%应该舍去

再检验新的最大值 22.55%, 算得其  $Q=0.25$ , 而  $n=6$  时,  $Q_{0.90}=0.56$ ,  $Q < Q_{表}$ , 所以 22.55%应予保留。检验最小值 22.51%, 算得其  $Q=0.25$ ,  $Q < Q_{表}$ , 所以 22.51%应予保留。

通过检验, 这组数据要舍去 22.68%和 22.42%两个数据。

分析实验结果时应该先对数据进行检验, 看是否有可疑值要舍弃, 然后再进行相关的数据处理, 如计算平均值、标准偏差等。

## 1.2.4 有效数字

### 1.2.4.1 有效数字的概念

实验时, 不仅要尽量减免误差, 准确地进行测量, 还应该正确地记录和计算, 这样才能得到准确的分析结果。记录的数字既表示了数量的大小, 同时也反映了测量的精确程度。例如, 用普通的分析天平称量, 称出某物体的质量为 2.1680 g, 这个数值中, 2.168 是准确的, 最后一位数字 0 是估计的, 可能有正负一个单位的误差, 也就是说, 实际质量是  $(2.1680 \pm 0.0001)$  g 范围内的某一个数值。若记录为 2.168, 则说明 8 是估计的, 该物体的实际质量为  $(2.168 \pm 0.001)$  g 范围内的某一数值。最后一位 0 从数学角度看写不写都行, 但在实验中

这样记录显然降低了测量的精确程度。

所谓有效数字，就是实际能测到的数字，它只有最后一位是可疑的。有效数字的位数判断举例如下：

原始数据	1.000 0	0.100 0	0.033 0	54	0.05
有效数字的位数	5 位	4 位	3 位	2 位	1 位

有效数字中 0 具有双重意义，例如 0.0330，前面的两个 0 只起定位作用，不是有效数字，而后面的一个 0 表示该数据准确到小数点后第 3 位，第 4 位可能会有 $\pm 1$  的误差，所以这个 0 是有效数字。

某些数字如 3300，末位的两个 1 可能是有效数字，也可能仅是定位的非有效数字，为了防止混淆，最好用科学计数法来表示，写成  $3.3 \times 10^3$ 、 $3.30 \times 10^3$ 、 $3.300 \times 10^3$  等。

对于 pH、pM、lgK 等对数，其有效数字的位数取决于小数部分（尾数）数字的位数，整数部分（首数）说明相应真数 10 的方次。

例如：

$$\lg(6.3 \times 10^7) = \underbrace{7}_{\text{真数}} . \underbrace{80}_{\text{首数 尾数}}$$

所以， $\text{pH} = 7.80$ ，其有效数字的位数为 2 位，不是 3 位。

#### 1.2.4.2 数的修约

在整理数据和运算中，几个实验数据的有效数字的位数不相同，常常要舍去多余的数字，这就是数的修约。

舍去的方法按“四舍六入五留双”的原则进行，即被修约的数小于或等于 4，则舍去；大于或等于 6，则进位；当等于 5 时，前一位是奇数则进位，而 5 的前一位是偶数则舍去。例如，保留两位有效数字： $2.148 \rightarrow 2.1$ ， $8.396 \rightarrow 8.4$ ， $0.835 \rightarrow 0.84$ ， $66.5 \rightarrow 66$ 。

如果被修约的数等于 5，但 5 后面还有数字，则该数字总是比 5 大，此时应进位。

例如，保留两位有效数字， $62.5001 \rightarrow 63$ 。

只能一次修约到所需位数，不能分次修约，这样可能会产生误差。例如，保留两位有效数字，一次修约： $4.5473 \rightarrow 4.5$ ；两次修约： $4.5473 \rightarrow 4.55 \rightarrow 4.6$ 。

常用的“四舍五入”，其缺点是见五就进，会使修约后的总体值偏高，而“四舍六入五留双”，逢五有舍有入，则由五的舍入所引起的误差本身可以互相抵消。

#### 1.2.4.3 运算规则

(1) 几个数据相加减，和或差只保留一位可疑数字。

例如： $0.023 \underline{1} + 35.7 \underline{4} + 2.063 \underline{7} \underline{2} = 37.826 \underline{2} \underline{8}$ （画线部分为可疑数字），计算结果保留这么多位可疑数字完全没有必要，结果应为 37.83。

所以说，加减法的有效数字保留几位应根据原始数据中小数点后位数最少的数（即绝对误差最大的那个数）确定。

(2) 几个数据的乘除运算, 积或商的有效数字位数根据原始数据中有效数字位数最少(即相对误差最大)的数确定。

例如:  $0.023 \times 35.74 = 0.82202 \rightarrow 0.82$ 。

(3) 在计算过程中, 可以先计算后修约。如果先对原始数据进行修约, 为避免修约造成误差的积累, 可多保留一位有效数字进行运算, 最后将计算结果按修约规则进行修约。

(4) 进行乘除法运算时, 如果遇到第一位数字是大于或等于 2 的大数, 有效数字可多算一位。

例如: 计算  $0.0833 \times 54.28 \times 621.34 = ?$

式中 0.0833 的第 1 位数字为 8, 8(1 位有效数字)与 10(两位有效数字)接近, 故 0.0833 可视为 4 位有效数字进行运算, 计算结果应为 4 位有效数字。

(5) 乘方或开方时, 结果的有效数字位数不变。

例如:  $3.12^2 = 9.73$ 。

(6) 如果在计算过程中遇到倍数、分数关系, 因为这些倍数、分数并非测量所得, 不必考虑其有效数字的位数或视为无限多位有效数字。

(7) 对数的有效数字的位数应与真数的有效数字的位数相等。

(8) 计算误差或偏差时, 有效数字取 1 位即可, 最多两位。

## 习 题

1. 判断下列误差属于何种误差。

(1) 在分析过程中, 读取滴定管读数时, 最后一位数字  $n$  次读数不一致, 由此对分析结果造成的误差。

(2) 标定 HCl 溶液用的 NaOH 标准溶液中吸收了  $\text{CO}_2$ , 由此对分析结果造成的误差。

(3) 移液管、容量瓶相对体积未校准, 由此对分析结果造成的误差。

(4) 在称量试样时, 试样吸收了少量水分, 由此对分析结果造成的误差。

2. 判断题。

(1) 偏差小, 表示测定结果的精密度高。

(2) 绝对误差即测定值  $x$  与真实值  $T$  之差的绝对值。

(3) 标准偏差也称均方根偏差; 标准偏差越小, 准确度越高。

(4) 测定结果的重现性好, 则精密度高, 准确度才高。

(5) 随机误差在分析中是不可避免的。

(6) 系统误差在同一条件下重复测定时可重复出现。

(7) 实际工作中的系统误差或随机误差, 实质上均是偏差。

(8) 因为非零数字都是有效数字, 所以  $\text{pH} = 11.22$ , 有效数字为 4 位。

(9) 在含有加、减、乘、除的四则运算中, 所得结果的有效数字的位数取决于各数中有效数字位数最少(即相对误差最大)的那个数据。

(10) 根据有效数字运算规则,  $\lg 339$  等于 2.53。

3. 误差的绝对值与绝对误差相同吗? 误差既然可用绝对误差表示, 为什么还要引入相对

误差的概念？

4. 为什么评价定量分析结果的优劣，应从精密度和准确度两个方面衡量？两者是什么关系？它们与系统误差、随机误差有何关系？

5. 分析过程中的系统误差可采取哪些措施来消除、减免？

6. 下列情况各引起什么误差？若为系统误差，应如何消除？

(1) 天平砝码腐蚀；

(2) 称量时样品吸收了微量水分；

(3) 容量瓶和移液管不匹配；

(4) 在滴定分析中，用指示剂确定终点颜色时稍有变化；

(5) 试剂中含有微量被测组分；

(6) 滴定管读数时，最后一位估计不准。

7. 确定下列数值有效数字的位数。

(1) 0.004 023； (2)  $5.8 \times 10^5$ ； (3) 4 600； (4) 23.487 0。

8. 测定某样品的含氮量，5次平行测定结果为：20.48%，20.55%，20.58%，20.53%，20.50%。

计算测定结果的平均值、平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

9. 按有效数字的运算规则，计算下列各式：

(1)  $1.060 + 0.059\ 74 - 0.001\ 3$ ；

(2)  $35.672\ 4 \times 0.001\ 7 \times 4.700 \times 10$ ；

(3)  $2.187 \times 0.854 + 9.6 \times 10^{-5} - 0.032\ 6 \times 0.008\ 14$ ；

(4)  $\frac{89.827 \times 50.62}{0.005\ 164 \times 136.6}$ ；

(5)  $\text{pH} = 2.56$ ,  $c(\text{H}^+)$ 。

## 2 化学反应的基本原理

化学热力学 (Chemical Thermodynamics) 是研究化学变化的方向和限度及其伴随变化过程中能量的相互转换所遵循规律的科学。化学热力学是一门宏观科学, 研究方法是热力学状态函数的方法, 不涉及物质的微观结构。本章阐述反应热效应的计算、应用吉布斯能变来判断化学反应的方向、讨论化学平衡及其移动。最后介绍热力学在生命系统中的应用。

### 2.1 热力学的基本概念

#### 2.1.1 系 统

热力学把所研究的对象称为系统 (System), 在系统以外与系统有互相影响的其他部分称为环境 (Surroundings)。与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统称为敞开系统 (Open System); 与环境之间只有能量交换而没有物质交换的系统称为封闭系统 (Closed System); 与环境之间既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系统 (Isolated System)。

生命系统可以认为是复杂的化学敞开系统, 能与外界进行物质、能量、信息的交换, 结构整齐有序。通常把化学反应中所有的反应物和生成物选作系统, 所以化学反应系统通常是封闭系统。

#### 2.1.2 热力学状态函数

系统的状态是系统的各种物理性质和化学性质的综合表现。系统的状态可以用压力、温度、体积、物质的量等宏观性质进行描述, 当系统的这些性质都具有确定的数值时, 系统就处于一定的状态, 这些性质中有一个或几个发生变化, 系统的状态也就可能发生变化。在热力学中, 把这些用来确定系统状态的物理量称为状态函数 (State Function), 主要有内能、焓、熵、吉布斯能等。它们具有下列特性:

(1) 状态函数是系统状态的单值函数, 状态一经确定, 状态函数就有唯一确定的数值, 此数值与系统到达此状态前的历史无关。

(2) 系统的状态发生变化, 状态函数的数值随之发生变化, 变化的多少仅取决于系统的终态与始态, 与所经历的途径无关。无论系统发生多么复杂的变化, 只要系统恢复原态, 则