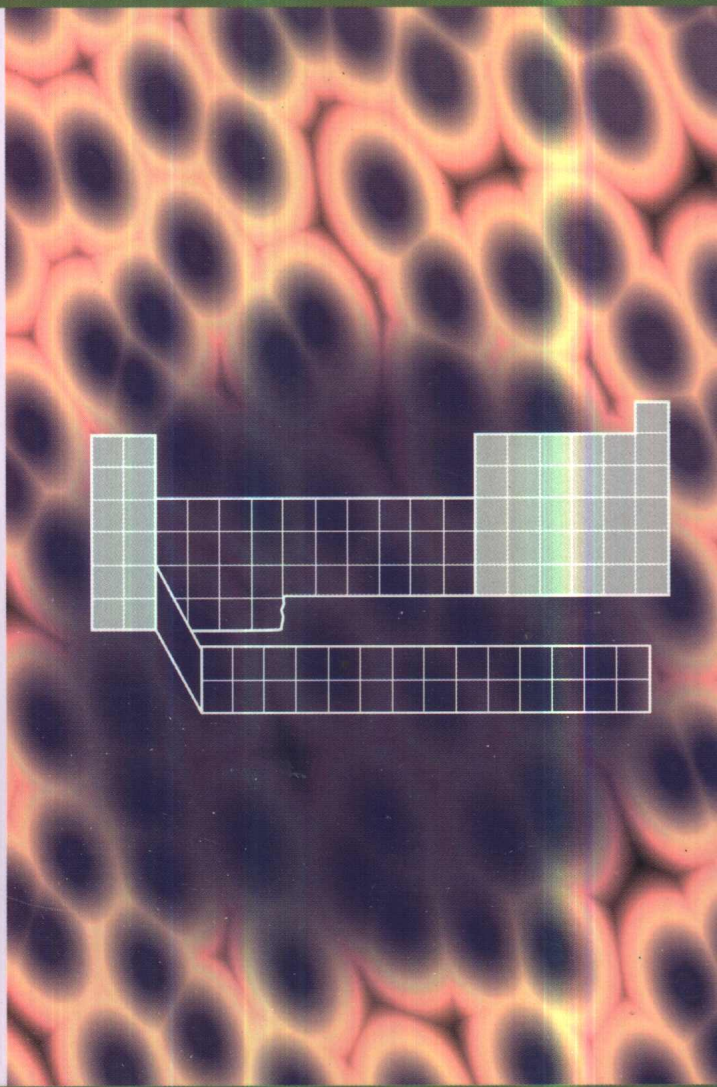


21世纪高等院校教材

基础化学

李东方 主编



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书为 21 世纪高等院校教材之一。

本书由中国人民解放军第一、二、四军医大学联合编写,总结了三所军医大学基础化学课程教学的经验。全书共分 14 章,包含医科学生必备的无机化学、分析化学、物理化学及胶体化学等基本内容。选材上以思想性、先进性和适用性为原则,力求做到简明易懂,重点突出。

本书可供医学院校各专业本科生选作基础课教材,亦可供相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/李东方主编. —北京:科学出版社,2002

(21 世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-010444-7

I. 基… II. 李… III. 化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 035593 号

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>

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2002 年 8 月第一次印刷 印张:18 插页:1

印数:1—10 000 字数:334 000

定价: 20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

本书是在中国人民解放军第一、第二和第四军医大学多年教学实践的基础上集体编写而成。在强调医学学生必须具备的基础化学基本理论和基础知识的同时,作者吸收了国内外近几年出版的化学教材的新内容,对问题分步解析,环环相扣,启发学生积极思考,举一反三,触类旁通。书中文字简明扼要,准确易懂。

基础化学作为医学学生的基础课,所包含的内容极为广泛,很难在有限的篇幅内包罗万象。本书以溶液、原子分子结构、化学热力学、化学动力学等基本理论作为切入点,贯穿进一步学习生物医学所必备的化学基础知识,以经典理论为主,适当介绍一些现代理论和最新进展,培养学生探索自然科学的思维能力,塑造面向现代生物医学的理工科基本素质。同时,适当介绍最新成果和发展趋势,力求化学与医学及军事医学的紧密结合。各章之后均附有习题,供学生预习或复习之用。

本书有关的化学名词术语以科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》(2000年第四版)为准;量和单位则严格按照国家标准 GB 3100~3102(1993)的规定妥善处理。

在本书即将出版之际,我们无法忘记第一军医大学的崔铭玉、张殿志、潘兰娣等教授,第二军医大学的赵德山教授,第三军医大学的李文津、李怀德等教授以及第四军医大学的张生勇、郭正仁、刘有初等教授给予的鼓励和支持。他们的敬业精神堪称楷模,丰富的教学经验和深厚的学术造诣使我们受益匪浅。由于他们对本书的关心、指导和通力合作,使得本书得以顺利出版。

集体编写教材虽然可以集百家之长,但也带来一些不利因素,如各人编写风格不尽相同,各章内容难以平衡,甚至会出现重复或遗漏。虽经各方多次协调和修改,正、副主编也尽了很大努力,但由于我们水平有限,难免出现一些谬误和疏漏,恳请广大读者批评指正,编者将不胜感谢。

编 者

2002年1月

目 录

前 言	
第 1 章 化学基本概念	1
§ 1.1 化学与医学	1
§ 1.2 量和单位	2
§ 1.3 物质的量及其单位	4
§ 1.4 数字的科学表达	5
习题	7
第 2 章 溶液	8
§ 2.1 分散系	8
§ 2.2 溶液的组成量度表示法	10
§ 2.3 溶解度	13
§ 2.3.1 溶解度的定义及影响因素	13
§ 2.3.2 固体在液体中的溶解度	13
§ 2.3.3 液体在液体中的溶解度	14
§ 2.3.4 气体在液体中的溶解度	15
§ 2.4 稀溶液的依数性	17
§ 2.4.1 溶液的蒸气压下降	17
§ 2.4.2 溶液沸点的升高	19
§ 2.4.3 溶液的凝固点下降	20
§ 2.4.4 溶液的渗透压	22
习题	28
第 3 章 电解质溶液和酸碱理论	30
§ 3.1 强电解质溶液	30
§ 3.1.1 离子互吸学说	30
§ 3.1.2 活度和活度系数	32
§ 3.1.3 离子强度与活度系数	33
§ 3.2 弱电解质溶液	34
§ 3.2.1 弱电解质的离解平衡	34
§ 3.2.2 多元弱酸或弱碱的离解	36
§ 3.2.3 弱电解质离解平衡的移动	37

§ 3.3 沉淀-溶解平衡	40
§ 3.3.1 溶度积	40
§ 3.3.2 影响微溶电解质溶解度的因素	42
§ 3.3.3 沉淀的生成与溶解	43
§ 3.4 酸碱理论	46
§ 3.4.1 酸碱质子理论	46
§ 3.4.2 酸碱电子理论	51
习题	52
第 4 章 溶液的 pH 值和缓冲溶液	54
§ 4.1 溶液的 pH 值计算	54
§ 4.1.1 水的质子自递反应和 pH 值	54
§ 4.1.2 溶液的 pH 值计算	55
§ 4.2 酸碱指示剂	60
§ 4.2.1 酸碱指示剂的变色原理	60
§ 4.2.2 酸碱指示剂的变色范围	61
§ 4.3 缓冲溶液	62
§ 4.3.1 缓冲作用	63
§ 4.3.2 缓冲溶液的 pH 值	64
§ 4.3.3 缓冲容量	65
§ 4.3.4 缓冲溶液的配制	67
§ 4.3.5 缓冲溶液在医学上的意义	67
习题	68
第 5 章 原子结构	70
§ 5.1 原子核外电子运动的特征	70
§ 5.1.1 玻尔理论	70
§ 5.1.2 微观粒子的波粒二象性	71
§ 5.1.3 核外电子运动的统计性	72
§ 5.2 核外电子运动状态的描述	72
§ 5.2.1 波函数和原子轨道	72
§ 5.2.2 量子数及其物理意义	73
§ 5.2.3 原子轨道和电子云	75
§ 5.3 核外电子的排布	78
§ 5.3.1 多电子原子的能级	78
§ 5.3.2 原子核外电子的排布规律	80
§ 5.4 元素周期律	81

§ 5.4.1 元素周期表的特点	81
§ 5.4.2 周期表中的元素分区	82
§ 5.4.3 元素的性质与原子结构的关系	83
习题	86
第 6 章 共价键与分子间作用力	88
§ 6.1 共价键理论	88
§ 6.1.1 现代价键理论	88
§ 6.1.2 杂化轨道理论	93
§ 6.1.3 分子轨道理论	96
§ 6.2 分子间作用力	102
§ 6.2.1 范德华力	102
§ 6.2.2 氢键	104
习题	106
第 7 章 配位化合物	108
§ 7.1 配合物的基本概念	108
§ 7.1.1 配合物的定义	108
§ 7.1.2 配合物的组成	109
§ 7.1.3 配合物的命名	112
§ 7.1.4 配合物的空间结构与异构现象	113
§ 7.2 配合物的化学键理论	115
§ 7.2.1 价键理论	115
§ 7.2.2 晶体场理论	118
§ 7.3 配合物的离解平衡	124
§ 7.3.1 配合物的离解常数	124
§ 7.3.2 配合平衡的移动	127
§ 7.4 螯合物	128
§ 7.4.1 螯合物的结构特点	129
§ 7.4.2 影响螯合物稳定性的因素	129
§ 7.4.3 配合物与医学的关系	130
习题	130
第 8 章 化学热力学基础	132
§ 8.1 基本概念	132
§ 8.1.1 体系和环境	132
§ 8.1.2 状态和状态函数	133
§ 8.1.3 过程和途径	134

§ 8.1.4 热和功	134
§ 8.2 热力学第一定律和热化学	135
§ 8.2.1 热力学第一定律	135
§ 8.2.2 化学反应的热效应	136
§ 8.2.3 热效应的计算	139
§ 8.3 化学反应自发性与自由能	142
§ 8.3.1 自发过程的特征	142
§ 8.3.2 可逆过程与最大功	143
§ 8.3.3 热力学第二定律	144
§ 8.3.4 化学反应中的自由能变化	145
§ 8.3.5 化学反应的等温方程式	147
§ 8.4 化学平衡	149
§ 8.4.1 平衡常数	149
§ 8.4.2 化学平衡移动	150
§ 8.5 非平衡体系热力学简介	152
§ 8.5.1 热寂论的局限性	152
§ 8.5.2 无生命世界的自组织现象	153
§ 8.5.3 生命过程的自组织现象	153
§ 8.5.4 开放系统的熵变	154
§ 8.5.5 偏离平衡的系统	155
§ 8.5.6 远离平衡的系统	156
§ 8.5.7 通过涨落达到有序	157
习题	158
第 9 章 氧化还原与电极电位	160
§ 9.1 氧化还原反应	160
§ 9.1.1 氧化数	160
§ 9.1.2 氧化还原反应方程式的配平	161
§ 9.2 原电池	162
§ 9.2.1 原电池的工作原理	162
§ 9.2.2 半电池、电极和电对	163
§ 9.2.3 电池的书写方式	164
§ 9.2.4 常见电极类型	164
§ 9.3 电极电位	165
§ 9.3.1 电极电位的产生和电池电动势	166
§ 9.3.2 电极电位的测定	167

§ 9.3.3 电极电位的计算——能斯特方程式	168
§ 9.4 电池电动势与化学反应自由能	169
§ 9.4.1 电池电动势与能斯特方程式	169
§ 9.4.2 电池反应方向的判断	170
§ 9.4.3 判断氧化还原反应进行的程度	173
习题	175
第 10 章 胶体分散系	176
§ 10.1 界面现象	176
§ 10.1.1 分散度	176
§ 10.1.2 表面能	177
§ 10.2 乳化作用	178
§ 10.3 溶胶	180
§ 10.3.1 溶胶的性质	180
§ 10.3.2 溶胶的稳定因素	185
§ 10.3.3 溶胶的聚沉	186
§ 10.3.4 溶胶的净化	187
§ 10.4 高分子化合物溶液与凝胶	188
§ 10.4.1 高分子化合物溶液	188
§ 10.4.2 凝胶	189
§ 10.5 胶体化学与医药学	190
习题	192
第 11 章 滴定分析	193
§ 11.1 滴定分析概述	193
§ 11.1.1 滴定分析的基本概念	193
§ 11.1.2 滴定分析的操作程序	194
§ 11.1.3 滴定分析的计算	195
§ 11.1.4 滴定分析的误差	196
§ 11.2 酸碱滴定法	198
§ 11.2.1 强碱滴定强酸	198
§ 11.2.2 强碱滴定弱酸	201
§ 11.2.3 多元酸和多元碱的滴定	204
§ 11.2.4 酸碱滴定法应用示例	205
§ 11.3 氧化还原滴定法	206
§ 11.3.1 概述	206
§ 11.3.2 高锰酸钾法	207

§ 11.4 配合滴定法	208
§ 11.4.1 EDTA 配合滴定的基本原理	208
§ 11.4.2 EDTA 配合滴定应用示例——水的总硬度测定	212
习题	213
第 12 章 常用仪器分析方法概论	215
§ 12.1 电位分析法	215
§ 12.1.1 电位法测定溶液的 pH 值	215
§ 12.1.2 离子选择性电极	217
§ 12.2 紫外-可见分光光度法	219
§ 12.2.1 光度分析的基本原理	219
§ 12.2.2 紫外-可见分光光度计	222
§ 12.2.3 测量方法	223
§ 12.3 色谱分析法	225
§ 12.3.1 色谱分析中的基本概念	225
§ 12.3.2 色谱分析的基本原理	229
§ 12.3.3 气相色谱法	231
§ 12.3.4 高效液相色谱法	234
习题	236
第 13 章 化学动力学基础	238
§ 13.1 化学反应速率	238
§ 13.1.1 化学反应速率表示法	238
§ 13.1.2 均相反应和非均相反应	240
§ 13.2 反应速率理论	240
§ 13.2.1 有效碰撞理论	240
§ 13.2.2 过渡状态理论	242
§ 13.3 浓度对化学反应速率的影响	243
§ 13.3.1 基元反应和非基元反应	243
§ 13.3.2 基元反应的速率方程——质量作用定律	243
§ 13.3.3 反应分子数与反应级数	244
§ 13.3.4 不同级数化学反应的速率方程	245
§ 13.4 温度对反应速率的影响	251
§ 13.5 催化剂对反应速率的影响	254
§ 13.5.1 催化剂和催化作用	254
§ 13.5.2 催化作用理论	254
§ 13.5.3 生物催化剂——酶	255

习题	256
第 14 章 人体中的化学元素	258
§ 14.1 人体组成元素	258
§ 14.1.1 必需元素和非必需元素	258
§ 14.1.2 人体必需元素的理化性质和生理功能	259
§ 14.1.3 环境污染对人体健康的影响	263
§ 14.2 元素的选择与演化	264
§ 14.2.1 丰度规则和生物可利用规则	265
§ 14.2.2 有效规则	266
§ 14.2.3 基本适宜规则	266
§ 14.2.4 有效性和特异性的进化规则	266
§ 14.3 生物无机化学简介	267
习题	267
附录	268
附录 I 弱电解质在水中的离解常数	268
附录 II 一些难溶化合物的溶度积(25℃)	269
附录 III 常用缓冲溶液及其缓冲范围	270
附录 IV 常见配合单元的的稳定常数	270
附录 V 一些物质的基本热力学数据	271
附录 VI 元素周期表	273

第 1 章 化学基本概念

§ 1.1 化学与医学

化学是研究物质的组成、结构、性质及其所发生变化的科学。随着化学学科的发展,它所涉及的内容越来越广泛,经典的化学已划分为若干分支,主要有:

无机化学——研究单质及除碳的长链化合物以外的所有元素化合物的组成、结构、性质和所发生的变化;

有机化学——研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质和所发生的变化;

分析化学——确定物质的化学组分和测定各组分的含量;

物理化学——应用物理学的原理和方法,研究物质的物理变化和化学变化的基本规律。

因化学在各方面的广泛应用和学科之间的相互渗透,又出现了许多门类的边缘学科和应用学科,例如生物化学、分子生物学和分子医学、环境化学等。

化学与医学的关系相当密切。在 16 世纪初,欧洲化学家就致力于研制医治疾病的化学药物,从而推动了医学和化学的同步发展。青霉素等抗生素的发明曾挽救了无数人的生命。在近代和现代,化学更成为医学的重要基础学科之一,人体内的生理现象和病理现象与体内代谢作用密切相关,而这些代谢作用又与体内的化学变化相关。从有机化学和生理学发展起来的生物化学,现已发展到试图用化学的原理和方法研究生物体各组织的组成、亚细胞结构、功能物质代谢和能量变化等生命活动,从而在此基础上发展起来一门新兴学科——分子生物学,使人们对生命的了解更深入到了分子水平,为人类抵抗遗传性疾病及恶性肿瘤等目前尚无法治愈的疾病提供了可能性。作为医科大学的基础课,化学课担负着为医学基础课程,如生物化学、生理学、药理学、卫生学等打好基础的任务。若从事军事医学工作,学习防原子、防化学和防细菌武器等军事医学知识也离不开化学基础。

现代医学进入了分子生物学时代,人类已经开始从分子、原子的水平来认识疾病的致病机理、遗传和治理措施,现代医学与化学活性物质之间的联系越来越密切。由于量子化学近似法和计算机的发展,对于核酸、蛋白质等生物体重要组成物质大分子的高度近似处理成为可能,进而使得现代医学向着量子生物学的水平发展。

扎实的化学及其他理工科基础,是从事现代生命科学研究所必需的。现代医

学的发展越来越突破传统和经典的生物学范畴,形成多学科的交叉。五年制医学本科毕业与三个月速成的医生对于常见疾病的处理也许没有明显差别,但他们对现代医学的理解和基本理论素质却存在着巨大的差异。从这个角度看,基础化学课的主要学习目的并不单纯是为后继课程作铺垫,或者说是为了学好生物化学、生理学、药理学等医学课程才学化学,而是整体知识体系的基本积累,是一种从化学的角度进行科学思维和科学研究的基本手段与方法的综合素质训练,是从中学到大学转变和适应的过程中知识、能力与素质的共同提高。在教学过程中许多内容作为理论阶段的基础知识,虽然看上去还找不到与医学的必然联系,但它们对形成生物医学研究思维方法是有可持续发展性和前瞻性的,所以我们不主张以“实用主义”的态度,只“吃”医学应用化学的“快餐”。

在化学发展史上,化学工作者把所搜集的大量事实和实验现象加以整理、比较、分析和综合,找出其中的规律,用简明的词句加以概括,提出一个理论模型(或称之为假说),再经实践反复证实,或在实践中不断修正,才成为定律、学说和理论。在这个过程中,每一个新的学说都是化学发展的一座里程碑,但也并不是说这些学说已经很完美。例如,酸碱理论的发展过程就经历了1889年阿伦尼乌斯(S A Arrhenius)的电离理论,1905年富兰克林(E C Franklin)的溶剂理论,1923年布朗斯特台德(J N Bronsted)的质子理论,同年路易斯(G N Lewis)的电子理论以及20世纪60年代皮尔逊(R G Pearson)提出,由电子理论发展而来的软硬酸碱学说。因此用辩证唯物主义发展的眼光来看待这个认识不断完善的过程是很重要的。

经典化学中绝大部分结论来源于实验。在学习本课程时,要求重视实验课,通过实验确立化学的基本概念,通过经典方法的训练,正确掌握化学实验的基本操作技能及常用仪器的使用方法,进而灵活运用,培养严谨的科学态度,提高综合分析问题、解决问题的能力。

§ 1.2 量和单位

化学中的计算需要一种统一的单位制,以避免繁琐的换算,明确化学反应中的定量关系。1960年国际计量会议以米·千克·秒制为基础,建立了国际单位制(SI),目前在国际上已普遍采用。

我国现行法定计量单位制(国家标准 GB 3100~3102 量和单位)包括:

- (1) SI 基本单位(m, kg, s, A, K, mol, cd);
- (2) 包括 SI 辅助单位在内的具有专门名称的 SI 导出单位;
- (3) 组合形式的 SI 导出单位;
- (4) SI 单位的倍数单位;
- (5) 可与 SI 单位并用的我国法定计量单位。常见的有时间(min, h, d),质量

(t, u), 体积(L), 能(eV)等。

在法定单位的基础上制定和颁布了不同专业系列量和单位的国家标准, 在“物理化学和分子物理学的量和单位”(GB 3102. 8—93)中, 规定了化学中常用的量的名称、符号、定义。

在医学领域施行法定计量单位, 对于加强医药学计量的准确性和规范化具有重要意义。为此, 全国各医学学术机构和专业期刊都相继提出了采用法定计量单位的明确要求。基础化学作为医学基础课, 担负着培养学生正确使用法定计量单位的任务。

1. 量

量(quantity), 又称物理量(physical quantity), 是物体或现象可以定性区别并能定量测量的属性, 用于定量地描述物理现象。量可分为许多类, 凡是可以相互比较的量, 都属于同一类量。在同一类量中, 选出某一特定的量作为一个称之为单位(unit)的参考量, 则在这一类量中的其他量, 都可用这个单位与一个数的乘积表示, 这个数称为该量的数值。

量的定义是独立的, 与其单位选择无关, 即任何量不能暗含单位, 例如不能把物质的量称做“摩尔数”。在印刷品中, 量的符号无论大小写都采用斜体字。

在表示化学中的量时, 常将代表物质的符号标为量的符号的右下标, 如 c_B 、 p_B 等。若代表物质的符号较复杂, 则可将其放入与量的符号平齐的括号中, 如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

通常在量的符号的右上角标“*”表示“纯的”, 标“ \ominus ”表示“标准”, 如: $\phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 为电对 H^+/H_2 的标准电极电位。

2. 量的单位

量的单位是确定量的大小的选择比较标准。例如, 比较长度(l)选定的标准是米(m), 米便是长度的单位。在印刷品中, 所有单位的符号一律写成正体字。

量和量的单位是两个不同的概念, 它们与数值一起, 共同组成对客观事物的完整描述。例如, 称取某样品 4.5 克, 记为 $m = 4.5 \text{ g}$ 。可见, 量、单位和数值的关系为: 量 = 数值 \times 单位。

3. 量的方程

量的方程是几种物理量用运算符号联系起来描述客观规律的式子, 例如, $pV = nRT$, $p_B = x_B p$, $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ 等。对于量的方程, 要求式中各量不应暗含或含有单位, 在运算时各量的量纲必须相同。

表 1.1 基础化学中常用的量和单位

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号
长度	l	米	m
体积, 容积	V	立方米, 升, 毫升	$\text{m}^3, \text{L}(\text{l}), \text{mL}$
时间	t	秒, 分	s, min
物质 B 的质量	m_B	千克, 克	kg, g
元素的相对原子质量	A_r	—	1
物质 B 的物质的量	n_B	摩尔	mol
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	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
密度	ρ	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
物质 B 的质量分数	w_B	—	1
物质 B 的体积分数	φ_B	—	1
物质 B 的质量浓度	ρ_B	千克每升	$\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$
物质 B 的物质的量浓度	c_B	摩尔每升	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
溶质 B 的质量摩尔浓度	m_B, b_B	摩尔每千克	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
溶质 B 的相对活度	a_B	—	1
物质 B 的活度因子	f_B	—	1
物质 B 的分压力	p_B	帕[斯卡]	Pa
渗透压力	Π	帕[斯卡]	Pa
摩尔热力学能, 摩尔焓	U_m, H_m	焦[耳]每摩尔	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔吉布斯自由能	G_m		
摩尔熵	S_m	焦[耳]每摩尔开[尔文]	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
温度	T, t	开[尔文], 摄氏度	K, $^{\circ}\text{C}$
物质 B 的化学计量数	γ_B	—	1

§ 1.3 物质的量及其单位

物质的量(amount of substance)是法定计量单位的 7 个基本物理量之一。其定义为:在系统中的体系单元 B 的物质的量 n_B 正比于物质 B 所含的基本单元数 N_B , 即

$$n_B = \frac{N_B}{N_A} \quad (1.1)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常量, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

SI 规定摩尔(mol)为物质的量的基本单位,其定义为:摩尔是一个系统的物质的量,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。

这里所提到的基本单元(elementary entity)是指作为计量的基本研究对象,在使用“物质的量”这个物理量时必须同时指明基本单元。它可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合;可以是实际存在的,也可以是根据研究需要任意假想组合而成的;可以是整数原子组合,也可以是分数、小数倍数的组合。一般应使用物质的化学式或其特定组合式表示,为避免含义不清不提倡使用文字描述。例如,我们可以分别选择 H 、 H_2 、 H_2O 、 $(1/5)\text{KMnO}_4$ 、 $(1/2)\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(\text{H}_2 + 0.7\text{O}_2)$ 等作为基本单元。但是若说“硫酸的物质的量为 1 mol ”就不对了,因为硫酸的基本单元可以选为 H_2SO_4 ,也可选为 $(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

“物质的量”与物质的“质量”是两个相互独立的物理量,不能相互取代或相互等同。只是在同一基本单元中,物质的量 n_B 与物质的质量 m_B 有一定的关系,二者可用这个基本单元的摩尔质量 M 联系在一起。

另外,不应把物质的量称为“摩尔数”,因为物理量不可暗含单位,而且这种叫法与把质量称为“千克数”或把长度称为“米数”一样,在语法上是错误的。

§ 1.4 数字的科学表达

1. 有效数字的概念

在表达实验结果时,所用的数据不仅应反映测量值的大小,而且应反映测量的准确程度。有效数字就是这种既能表达数值大小,又能表明测量值准确程度的数字表示方法,它包括测得的全部准确数字和一位可疑数字。

由于只能保留一位可疑数字,这位数字通常是根据测量仪器的最小刻度而估计的,因此有效数字反映了仪器实际达到的精度。例如,滴定管读数为 24.02mL ,其中“ 24.0 ”是准确的,而末位的“ 2 ”是估计的,表明滴定管能精确到 4 位有效数字。又如,用万分之一分析天平称得某样品质量为 0.1800g ,不仅表明样品的具体质量,而且反映了所用分析天平能准至 $\pm 0.0001\text{g}$ 。反过来,按照数字的精度要求也可选择合适的仪器。例如,要求加入某样品 20.00mL ,必须使用吸量管或滴定管;加入某样品 2.00mL ,要求用刻度吸量管;加入某样品 2.0mL ,用量筒即可;而若要求加入样品 2mL ,则用滴管滴入大约 40 至 50 滴即可。

除“0”以外,每位“ $1\sim 9$ ”的数字均表示 1 位有效数字,例如, 21.34 为 4 位有效数字, 5.6789 为 5 位有效数字。“0”则分为两种情况:其一,在“ $1\sim 9$ ”数字前面的“0”只表示定位,不算作有效数字,如 0.0009 仅为 1 位有效数字,通常应按科学计数法表示为 9×10^{-4} ;其二,夹在“ $1\sim 9$ ”数字间的“0”和跟在“ $1\sim 9$ ”数字后面的“0”是有效数字,如 5.00203 为 6 位有效数字,又如用分析天平称量 0.4000g 样品,

0.400 0 为 4 位有效数字。

需要说明的是,某些不规范的习惯表达方式中,跟在其他数字后面的“0”仅表示定位,不算作有效数字。如一辆卡车装了 4000kg 的石头,这个 4000 就无法定其有效数字位数,严格地说,这类数字应表示为文字“四千”而不宜写成 4000。

使用科学计数法是客观准确地表述有效数字和数量级关系的规范表达方式,如 4×10^3 (1 位), 4.0×10^3 (2 位), 4.00×10^3 (3 位), 4.000×10^3 (4 位)。

在化学计量中遇到分数或倍数的换算,所乘系数的有效数字位数不受限制,例如以 L 为单位换算为 mL 所要乘的 1000。有效数字位数也不因单位的换算而改变,如前例 $0.400 0\text{g} = 400.0\text{mg}$, 同样为 4 位有效数字。另外,一般计算时也不考虑相对原子质量等常数的有效数字位数。

化学中常见的以对数表示的 pH、pK 及 $\lg c$ 等,其有效数字的位数,仅取决于小数部分的位数,因为整数部分只与该真数中的 10 的方次有关,如 $\text{pH} = 10.20$ 为两位有效数字(与表示成 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一致)。

2. 有效数字计算规则

(1) 修约 在整理和计算过程中舍弃多余数字时,通常采用“四舍六入五留双”的规则,即:当尾数为“4”时则舍弃;尾数为“6”时则进位;当最后一位数字为“5”而后面无其他数字时,若前一位是偶数(包括 0) 则舍去,前一位是奇数则进位,使整理后的最后一位为偶数。如 13.015 和 13.025 取 4 位有效数字时,结果均取 13.02。若“5”的后面还有数字,则应进位,如 13.025 000 1 取 4 位有效数字时,结果为 13.03。

对原始数据只能做一次修约。例如,欲将 2.749 5 修约为 2 位有效数字,不能先修约为 2.75 再进而修约为 2.8,而只能一次修约为 2.7。

(2) 加减运算 加减运算所得的结果应继承最大的绝对误差,和或差只能保留一位可疑数字。这样,有效数字位数的保留应按小数点后位数最少的数为准。例如, $0.536 \underline{2} + 0.001 \underline{4} + 0.25$ (其中划线的数位上为可疑数字),直接运算结果为 $0.787 \underline{6}$,因只能保留一位可疑数字,故修约为 0.79 ;也可先修约成 $0.54 + 0.00 + 0.25$,然后加得 0.79 。

(3) 乘除运算 乘积或除商也应继承最大的相对误差,即按有效数字位数最少的数来保留位数,然后再相乘除。例如, $0.012 \underline{1} \times 25.64 \times 1.057 \underline{82}$,直接计算时由于可疑数字误差的传递得 $0.328 \underline{182} \underline{308} \underline{08}$,结果保留一位可疑数字,记为 0.328 。对于较复杂的计算,运算过程中每步的中间数值可暂时多保留一位,以免多次末位的取舍造成误差的积累,但最后的结果仍要按要求保留其应有的位数。

(4) 对数运算 所取对数的小数(尾数)位数应与真数的有效数字位数相同,如 $\lg(1.8 \times 10^{-5}) = -4.74$ 。

在后面要讲到的容量分析计算中,一般要求保留4位有效数字,误差的表示一般用两位有效数字即可。在化学实验中,计算精度一般只要求达到 $\pm 0.01\%$,故一般计算的结果只需保留小数点后两位。

在使用计算器为运算工具时,更应注意使用有效数字来表达结果,应当明确那些有效数字后面的一长串数字非但不能使你的结果更精确,反而降低了结果的可信程度,是一堆“数字垃圾”。

习 题

1. 下列数值各包含几位有效数字?

(1) 1200; (2) 7.654; (3) 0.010 23; (4) 6.02×10^{23} ; (5) 4.80×10^{-10}

2. 应用有效数字计算规则,计算下列各式:

(1) $2.3 - 0.254 + 789.10$; (2) $3.20 \times 23.45 \times 8.912$;

(3) $\frac{2.34 \times 45.03}{6.78 \times 10^4}$; (4) $\frac{5.4 \times 4.32 \times 10^{-4}}{2.345 \times 2.34 \times 10^{-3}}$

3. 甲、乙两同学为同一小组测定某一样品,他们称取样品的质量为0.001 4g。实验结束后,他们分别对共同测得的结果写出了实验报告,甲报告样品中含纯物质的质量分数为0.022%,而乙报告为0.021 96%,问谁的报告合理?为什么?

4. 求下列组成的物质的量:

(1) 0.100kg NaOH; (2) 0.100kg $(1/2)\text{Ca}^{2+}$; (3) 0.100kg Ca^{2+} ;

(4) 0.100 0kg $(1/2)\text{Na}_2\text{CO}_3$; (5) 0.100 0kg Na_2CO_3

5. 为方便计算,对下列反应中的反应物,分别应选择怎样的基本单元?并计算所选各反应物基本单元的摩尔质量。

(1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

(3) $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$