

分析化学解题法

[苏] C. A. 梅尔库舍娃 著

程德润 王振升 杨丙雨 译

西北大学出版社

分析化学解题法

〔苏〕 C. A. 梅尔库舍娃 著

程德润 王振升 杨丙雨 译

西北大学出版社

一九五五年一月三日

分析化学解题法

[苏] C.A.梅尔库舍娃著

程德润 王振升 杨丙雨 译

西北大学出版社出版发行

(西安市太白路)

新华书店经销

西北大学印刷厂印刷

787×1092 1/32开本 印张 8.5 字数 185千

1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7-5604-0049-3/O·4 定价: 2.20元

译者的话

《分析化学解题法》是根据苏联国立高等学校出版社(Государственное издательство «Высшая школа») 1985年出版的С.А.梅尔库舍娃编著的Методика решения задач по аналитической химии一书译出的。该书是苏联师范大学化学系和生物系师生的参考书。

本书比较系统、全面地叙述了基础分析化学(主要是化学分析)的基本理论及各种习题的详尽解法。阐述了分析结果处理中必不可少的近代数学统计方法。内容简明扼要,理论联系实际,易读易懂,有助于学生加深理解和熟练掌握分析化学的基础理论知识,并可帮助学生运用理论知识去解决遇到的各种实际问题。可以说,本书是一本较好的分析化学参考书。另外,本书编写方式新颖,对分析化学教师处理教材、研究和改进教学方法,也有启发。

根据我国的实际情况,我们认为本书可供各类高等学校及中等专业学校的化学、化工、生物、地质、冶金、医药、环境保护等专业的师生以及从事化学分析的技术人员参考。

需要说明以下几个问题:对于国内约定俗成继续使用的概念和符号,例如溶液的摩尔浓度用“ M ”表示,当量浓度用“ N ”表示等,在本书翻译过程中仍然因袭沿用;对于一

些渐渐为人们接受的新概念、新提法，如配合物、配位滴定等，我们按照中国化学会编的《无机化学命名原则》(1980)予以统一；原书中出现的一些疏漏和错误之处，在译校过程中均做了修改和补正，恕不一一注明。

参加本书译校工作的有王振升（第一章至第五章，并对全书进行了校对），杨丙雨（第六章至第九章，并对全书进行了统稿和加工），程德润（第十章，对全书的例题进行了核算和验证，并对文字作了修饰）。译稿完成后，任德厚同志详细审阅了全稿，对译文提出多处修改意见。姬登峰同志对本书的出版给予很大帮助。译者对此深表感谢。由于译者水平有限，错误在所难免，恳请读者指正。

1986年

序 言

这本分析化学参考书是供师范大学化学系与生物系学生用的。因书中介绍了有关定性与定量分析的实践及理论的基本部分，还介绍了典型习题的各种解法，所以本书对其它高等学校初学分析化学的学生也有裨益。

本书与现有的分析化学习题集不同，它列举了各种习题的详尽解法，其中包括有酸碱滴定、沉淀滴定、配位滴定、氧化还原滴定的曲线图绘制习题。也阐述了分析结果处理中的近代数理统计方法。本书包括师范大学化学专业和生物化学专业现行大纲的分析化学课程基本内容。

在每一章的开头，都简要地叙述了分析化学的最重要的原理，援引了基本的与派生的公式，给出了总的解题方法范例，并把注意力集中在解题过程中最重要的规律性上面。例题及其解法是根据解法的不同、按照先易后难的顺序排列的。（下略）

C.A.梅尔库舍娃

目 录

序言	(1)
第一章 分析结果统计学处理的规则与方法	(1)
预备知识	(1)
误差、误差分类、测量值大小与其测量误差之间的 各种联系	(5)
置信区间	(16)
重大误差的排除	(18)
两组样本算术平均值置信度的估计	(18)
第二章 分析反应的灵敏度、特效性与选择性	(33)
分析反应的灵敏度	(33)
分析反应的特效性	(37)
解题方法范例介绍	(39)
第三章 质量作用定律	(49)
可逆反应与质量作用定律	(49)
解题方法范例介绍	(51)
第四章 电离理论	(61)
活度、活度系数与平衡常数	(61)
解题方法范例介绍	(63)
第五章 水解作用和两性	(83)
水解作用	(83)

两性物质	(92)
解题方法范例介绍	(96)
第六章 沉淀形成和溶解的理论	(107)
溶度积	(107)
同种离子和异种离子对电解质溶解度的影响	(109)
解题方法范例介绍	(115)
第七章 缓冲溶液	(131)
缓冲溶液pH的计算	(131)
解题方法范例介绍	(134)
第八章 配合物	(143)
配离子的离解和不稳定常数	(143)
解题方法范例介绍	(146)
第九章 重量分析法	(163)
重量分析的实质及其计算	(163)
电重量分析法	(165)
解题方法范例介绍	(166)
第十章 滴定分析法	(183)
滴定分析中的计算	(183)
酸碱滴定法	(187)
沉淀滴定法	(192)
配位滴定法	(193)
氧化还原滴定法	(196)
解题方法范例介绍	(197)
附录	(249)
参考文献	(261)

第一章 分析结果统计学处理的 规则与方法

预备知识

1. 在着手解每一章的习题之前，必须认真学习分析化学教程相应章节的内容。如果你不会解题，多半是因为对理论知识掌握得不够全面所致。

2. 大家知道，任何一种解题方法及其思考过程，在很大程度上，都有助于揭示所研究现象的本质，所以不要用现成方法生搬硬套地去解题。

3. 在解题过程中，要注意用化学、数学和物理学相关领域中所获得的知识，并要习惯于对问题的条件做简明的记录。例如，借助于通用的字母、符号和反应方程式的书写方法，可使问题的条件一目了然，可促进对问题有效地分析和解答。

4. 现代分析化学缺乏数学方法的处理是难以想象的。分析流程的设计、优选和最后结果的计算，都离不开统计学的处理。所以，解题时的一切计算，都需要考虑数理统计学规则。把统计学运用于分析化学和数学其它分支中（如系统理论和对策理论）的问题，已提到议事日程上。

鉴于在分析化学课程中，要用数字表示各种实验结果，并且要计算习题，所以，遵守已有的基本规则是重要的，有必要说明如下规则。

规则 1 在处理分析结果或解题时，所进行的不同数值的各种数学运算必须保留一定位数的有效数字，只有最后一位数字是可疑的，而倒数第二位数字必须准确。

除零外，处在可疑数字前面的所有准确数字（包括最后一位可疑数字）称为有效数字。例如，在0.02075中有四位有效数字，在3800中也有四位有效数字，而在 3.2×10^5 中则只有两位有效数字。乘方指数不影响有效数字的位数。在0.305，3.05，305和 3.05×10^3 等数值中，均有三位有效数字，这时只有3和0是可靠的，而5是可疑的。

处在数据末位的零，通常看做有效数字。当零只用来确定小数点的位置时，它就不是有效数字，应删去，可记做数值乘以 10^n 。如数值22000，这样的书写表明有效数字是五位，数值的绝对误差为 ± 1 ，但将这个数值写成 2.20×10^4 时，有效数字则为三位，数值的绝对误差为 $\pm 1 \times 10^2$ 或 ± 100 。例如，从普通滴定管中流出的溶液体积，其测量误差不超过0.01—0.02毫升，当溶液的弯月面下沿准确地与18毫升刻度相切时，结果应写成18.00毫升。

规则 2 如果欲舍弃的数字大于5，则在保留数字的末位上应加1。如欲舍弃的数字等于5，其后还有1位或几位数字时，则保留数字的末位上也应加1。例如，要把28.783化简成三位有效数字，就应写成28.8。因为第一位欲舍弃的数字8大于5，所以第三位数（保留数字的末位）应增加1而变成8。而28.8比未增大的化简值28.7更接近28.783。要把

37.251化简成小数点后一位的数字时，可写成37.3。因欲舍弃的第一位数字等于5，且其后还有一位有效数字1，所以，保留数字末位上的2应增加成3。

规则2a 如果欲舍弃的第一位数字小于5，则不进1。例如，把36.48化简成两位有效数字时，应写成36，因36比37更接近36.48。

规则2b 如果欲舍弃的数字是5，其后为0，且5前面为偶数，则舍弃。若5前面为奇数，则进1。例如，把0.0385化简成小数点后三位数时，应写成0.038。如果把0.855化简成小数点后两位数时，应写成0.86。

应用规则2b化简一个数值时，化简的准确度不增加。当化简多个数值时，过剩近似的数值和不足近似的数值出现的机会是等同的，其误差相互补偿，从而保证了结果的最大准确性。

规则3 在对几个数值进行加减运算时，应以这些数值中小数点后位数最少的那个数值的位数为准，记录并计算结果。例如：计算氯化锶的分子量时，可将锶的原子量和氯的原子量相加而得：

$$\begin{array}{r}
 \text{Sr} \quad 87.62 \\
 2\text{Cl} \quad 70.906 \\
 \hline
 \text{SrCl}_2 \quad 158.526 = 158.53
 \end{array}$$

规则4 在乘除运算中，所得计算结果的相对误差（不可靠性），不得小于这些数值中准确度最低的那个数值的相对误差。

相对误差——数值的绝对误差与数值本身之比。通常以百分数表示。例如，要把 $0.0132 \times 15.23 \times 1.07273$ 连乘。如

果认为每个数值的最大绝对误差在最后一位上不超过 1，则其相对误差分别为： $\frac{1}{132} \times 100\% = 0.8\%$ ； $\frac{1}{1523} \times 100\% = 0.07\%$ ； $\frac{1}{107273} \times 100\% = 0.001\%$ 。

第一个数值具有最大相对误差 (0.8%)，所以，积的最大相对误差不应小于 0.8%。如果保留积的前三位有效数字 0.216，则最后一位数将是可疑的，因为 0.216 的 0.8% 为 0.002。

规则 5 有效数字位数相同的数值，它们近似的数值积，也应包含同样多位数的有效数字。

在进行乘法运算之前，应把有效数字位数较多的数值化简，以便与准确度最低的数值位数相同。

规则 6 如把每一因子的准确数字位数增加一位，则可得到具有原先有效数字位数的两个数值的积。

规则 7 进行近似数值除法运算时，在一些情况下，商必须保留的有效数字位数应和被除数及除数位数相同。

如果被除数与除数的有效数字位数不同，那么在进行除法运算之前，应将其化简，使之与准确度最低的数值的位数相同 (被除数或除数)。

规则 8 在对数的乘除运算中，对数尾数的位数和准确度最低的数值具有的有效数字的位数相同，即已足够。

对数法的价值，在于它能使较繁琐的多位数运算 (乘除) 化为简单的运算 (加减)。

误差、误差分类、测量值大小与其测量误差之间的各种联系

任何一项物理测量都伴有某种程度的误差。在较好的情况下，误差只能被降低到某一适当程度，也就是说，研究人员最后只能估价测量的可能的可靠程度。

由于误差来源很多，性质各不相同，因此，要查明和计算测量误差，是一件很复杂的事情。化学分析中产生的测量误差，就其来源可分为两大类：1. 系统误差，它表征测量的准确度；2. 偶然误差，它表征所得结果的重现性。

产生系统误差的基本原因是：

1. 实验人员个人的测量误差。例如，不正确地转移试样和洗涤沉淀，记错仪器读数，忽略测量仪器的温度校正，患有不同程度色盲症的人员，观察颜色变化困难等等。

2. 测量仪器产生的误差。它是由于仪器不完善和外界因素（温度、湿度、压力等）对测量仪器的影响而导致的误差。例如，容量仪器（滴定管、移液管、容量瓶等）的体积常与其所刻的标度不完全吻合，温度变化对体积也产生影响。

3. 分析方法的测量误差称为方法误差。它来源于用来测量的试剂或反应的性质对理想情况的偏离。例如，反应速度小，反应进行不完全，一些物质的不稳定性，多数试剂无特效性并具有副反应等等。

测量的系统误差经常是很大的，且难以发现。测量仪器的误差可在校准仪器时发现和改正过来。所以，应定期校准仪器。测量的个人误差，多数可通过仔细操作和自我监督，

使其减到最低程度。

查明分析方法的测量误差是特别复杂的，要清除它的影响也很困难。这类误差可通过许多途径予以消除，如分析标样，用不同的方法进行分析；做空白试验；改变称样量等等，详细情况可在有关专著中找到。

偶然误差来源于一些不明的和难以控制的因素。重复测定时，所得结果在某种程度上的分散，就是偶然误差引起的后果。

重复测量时所得结果不能重现的原因是：每次实验中有一些难以控制的条件在起作用，从而产生了大批的小误差。这些测量误差的总效应就是偶然误差值的大小。测量误差有时相互抵消，其作用变得最小；有时也能相互叠加，而使正误差或负误差增大。例如，当校正移液管时，可能产生的测量误差，常和目视刻度上液面的高低、水流出时移液管的倾斜角度的变化等因素有关。

偶然误差不同于系统误差，在测量中不能排除。实验人员不能认为偶然误差很小而忽视。可以认为，从多次测量（100—1000次）所得的平均值要比任何一次单独测量所得的值，更接近于真实值。

数理统计学能对随机过程给出描述，例如，测量的偶然误差对于化学分析结果的影响。数理统计学的方法只有在无穷多次观察（测量）的情况下，才能准确地描述随机过程。抽样法是统计观察的基本方法之一。让我们熟悉一下这个方法的基本概念。

把在试验（测量）中可取的事先未知的各种可能值的量，称为随机量。随机量的值随试验（测量）的结果而变

化，它与偶然状况有关。

随机量可以是离散的，也可以是连续的。

把以一定概率所取的单个的、孤立的可能数值的随机量，称为离散的（不连续的）随机量。例如，用钴亚硝酸钠在同一条件下进行一组20次的测定，就能够成功地检出钾离子。

把能在某一有限区间或无限区间取任意值的随机量，称为连续的随机量。这就是各种物理量（被研究溶液的pH值、移液管体积及物质质量等）的测量误差。随机量通常用大写拉丁字母的最后几个字母（ X 、 Y 、 Z ）表示。而可能值用相应的小写字母（ x 、 y 、 z ）表示。

为了研究随机现象的规律性，要进行 n 次试验，这样可得到一系列测量值： x_1 、 x_2 、 $\dots$ 、 x_n 。这里的系统误差相当小，可以忽略不计，那么测量结果的波动，可用偶然误差来解释。可以认为，在同一稳定条件下进行的测量，它们的偶然误差是互不关联的。

如果这些假定都得到满足，则具有数量特点 X （移液管体积、溶液的pH值以及称量时物质的质量等）的被研究随机现象，可被视为同等大小的随机量 X （简记做CBX，以下同）的研究。只有在进行最大可能次数的测量时，才能得到CBX的最准确的值。

在给定的实际综合测量条件下，把所有可能进行测量的总体称做母体，而把构成母体的成员数称作母体容量。

由被研究的母体中，抽出 n 个测量对象形成的总体，这就是样本，或是容量为 n 的样本。

在样本 x_1 ， x_2 ， $\dots$ ， x_n 的特征和性质基础上，得出关于

随机量 X 的数量特征与分布规律结论的方法，称为抽样法。

为了评价随机量 X 的数量特征和查明其分布规律，可进行一系列 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 的独立测量。在相同实验条件下所完成的独立的测量中，每一次的测量与其它测量结果无关。从测量结果得到的统计资料可以表格的形式列出。表格由两行组成，第一行为测量序号，第二行为测量结果。

测量序号 i	1	2	3	$\dots$	n
测量结果 x_i	x_1	x_2	x_3	$\dots$	x_n

这种形式的表格，是一种简单的统计系列。在多次测量中，以简单的统计系列给出的统计资料是很难评价的。事实上，也就是不可能根据它评价出被研究的随机量 X 的分布规律。

随机量的可能取值与其几率之间的全部对应关系，称为随机量的分布（规律）。为了目视评价被研究的随机量 X 的分布规律，可对值的数据进行分组。把测量值按增加的顺序排列，并计算随机量 X 同一数值出现的频数 m_i 或频率 m_i/n 。结果得到下列形式的分组统计系列：

测量结果 x_i	x_1	x_2	$x_3 \dots$	x_k
频 数 m_i	m_1	m_2	$m_3 \dots$	m_k

$$\text{检验: } \sum_{i=1}^k m_i = n$$

测量结果 x_i	x_1	x_2	$x_3 \dots$	x_k
频 率 m_i/n	m_1/n	m_2/n	$m_3/n \dots$	m_k/n

$$\text{检验: } \sum_{i=1}^k m_i/n = 1$$

假若研究的是连续随机量，则分组在于把随机量测量值的区间分为 k 个等距的分区间 $(x_0; x_1[$, $(x_1; x_2[$, $(x_2; x_3[$, $\dots$, $(x_{k-1}; x_k]$ ，并计算测量值落入各分区间的频数 m_i 或频率 m_i/n 。任意选择区间数量，构成下面形式的区间统计系列：

CB X 测量值区间	$(x_0; x_1[$	$(x_1; x_2[$	$\dots$	$(x_{k-1}; x_k]$
频 率 m_i/n	m_1/n	m_2/n		m_k/n

$$\text{检验: } \sum_{i=1}^k m_i/n = 1$$

这样以来，随机量 X 的测量值（或测量值的区间）和其相对应的频率 m_i/n 表，就是随机量 X 的统计分布规律。

在概率理论中，关于随机量的分布规律，指的是随机量的可能值（或可能值区间）与其概率之间的关系；而在数理统计学里，统计分布规律规定了随机量的测量（观察）值（或测量值区间）与其频率之间的关系。

以表格的形式表示分布，是表示随机量问题的最简单形式。它只能用来表示有限数目的可能值的分立随机量。连续随机量有无限多的可能值，所以不能列表示出。

分布函数是随机量分布规律问题的最一般形式，它既可表示分立随机量，又可表示连续随机量。分布函数确定了随机量 X 取小于某一固定的实际数 x 的概率，即：

$$F(x) = P(X < x)$$

假定有一个非负函数，如 $P(t)$ ，它满足以下关系式：

$$F(x) = \int_{-\infty}^x P(t) dt$$