

申 令 生

化学分析 计算手册



化 学 分 析 计 算 手 册

申 令 生

水 利 电 力 出 版 社

(京)新登字115号

内 容 提 要

本书围绕化学分析中的计算问题,扼要阐述有关基本概念、基础理论,重点介绍各类计算公式的推导,应用,每章末及书末附有计算所需的数表。

全书共分六章,介绍的主要计算内容包括:溶液浓度的计算与容量仪器的校准,酸碱平衡与酸碱滴定,络合平衡与络合滴定,氧化还原平衡与滴定,沉淀平衡与分离,误差与数理统计分析等。全书统一采用了法定计量单位。

本书可供冶金、机械、化工、电力、地质、矿山与环保等部门从事化学分析工作的人员使用。亦可作为大、中专院校有关专业师生的教学参考书及工具书。

化学分析计算手册

申 今 升

水利电力出版社出版、发行

(北京三里河路6号)

各地新华书店经售

北京市京东印刷厂印刷

*

850×1168毫米 32开本 18.625印张 485千字 1插页

1992年3月第一版 1992年3月北京第一次印刷

印数0001—7080册

ISBN 7-120-01493-5/O·16

定价13.60元

前 言

根据冶金、机械、化工、地质、矿山、电力与环保等部门中，从事化学分析工作的人员的需要，作者编写了这本既有分析化学基础理论计算，又有各种计算数表的化学分析专业工具书。

编者在编写过程中参考了大量国内外有关书籍、文献，详细列举了各类常用数表。全手册共分六章，其编写方式具有如下特点：各章首先扼要阐述有关基本概念、理论，重点介绍各类计算公式的推导和应用，每章末及书末附有大量计算所需的各类数表。全书在保证化学分析计算基本内容完整性的基础上，尽量精选内容，力图将分析计算原理阐述清楚；同时注意计算理论结合化学工作实际，以求帮助读者解决生产实际中的有关计算问题。

本手册介绍的主要计算内容包括：溶液浓度的计算与容量仪器的校准，酸碱平衡与酸碱滴定，络合平衡与络合滴定，氧化还原平衡与滴定，沉淀平衡与沉淀分离，误差与数理统计分析等。全书理论计算系统、完整，文字简明，数据齐全，查阅方便，具有较高的实用性。本书统一采用了我国颁布的法定计量单位。

这本手册主要适于化验室工作人员使用，亦可作为大、中专院校有关专业师生的教学参考及工具书。

本书经清华大学刘文渊副教授审阅全稿，提出了一些宝贵意见；在编写过程中，北大张锡瑜教授、武汉大学赵藻藩教授、杨代菱老师、北京工业大学黄素辉副教授等对本书的编写给予了热情帮助和指导，并对初稿进行了细致审阅，提出了宝贵的意见，于手册出版之际，对上述同志表示衷心感谢！

限于编者的水平，书中遗漏和不妥之处在所难免，恳请读者批评，指正。

编者

1991年4月

本书主要符号表

第 1 章

A_r	元素的相对原子质量
β	玻璃膨胀系数
b_B	质量摩尔浓度
$c \%$	质量百分浓度
c_B	物质B的物质的量浓度(物质B的浓度)
d	相对密度
f_{20}	20°C时容积换算系数
m	物质的质量
m_A	溶剂的质量
M, M_B	物质B的摩尔质量
M_r	物质的相对分子质量
$Me \%$	元素的百分含量
n_B	物质的量
ppm	百万分数符号(指溶液浓度)
ppb	十亿分数符号
ρ	溶液的密度
ρ_t	$t^\circ\text{C}$ 时水的密度
ρ_k	空气的密度
ρ_s	黄铜砝码的密度
ρ_B	物质B的质量浓度
S	饱和盐溶液的溶解度
T, T_{Me}	溶液的滴定度
t	摄氏温度, $^\circ\text{C}$
V	溶液的体积
Z	元素氧化数的变化值或依反应实际情况而定

第 2 章

A	共轭酸; 真数或德拜-休克尔常数值
-----	-------------------

B	共轭碱; pH的小数部分或常数值 (0.329)
$\bar{a}$	离子体积参数
a_i	i 离子活度
c_i	i 组分的浓度
CI	倒数尺 (或反负对数计算尺)
C_s	强酸弱碱盐或强碱弱酸盐的浓度
da	使1L溶液的pH减少dpH单位时所需强酸的浓度
db	使1L溶液的pH增加dpH单位时所需强碱的浓度
end	滴定终点
eq	滴定反应的平衡点或理论终点
γ_i	i 离子的活度系数
$\gamma_{\pm}$	离子的平均活度系数
$[H^+]$	氢离子浓度
$[OH^-]$	氢氧离子浓度
$[HA]$ 、 $[H_2A]$	一元、二元弱酸的平衡浓度
Hln	酸碱指示剂
H_0	强酸的酸度函数
H_{solv}	非水溶剂
H_{solv}^+	质子化非水溶剂
I	离子强度
J_0	碱类试剂的酸度函数
K_a	弱酸、共轭酸的离解常数或热力学活度常数
K_b	弱碱、共轭碱的离解常数或热力学活度常数
$K_{a(s)}$	共轭酸在非水溶剂中的离解常数
$K_{b(s)}$	共轭碱在非水溶剂中的离解常数
$K_a^{s,0}$	非水溶剂共轭酸的固有酸度常数
$K_b^{s,0}$	非水溶剂共轭碱的固有碱度常数
$K_a^{H^+ \text{ solv}}$	非水溶剂质子自递常数或非水溶剂的离子积
K_c	以浓度表示弱酸的离解常数
K_h	盐的水解常数
K_w	水的离子积或活度积
lg	以10为底的对数符号
antilg	以10为底的反对数符号

$\ln$	自然对数符号
m	pH值的首数(整数部分)
n	氢离子浓度的负指数
pH	氢离子浓度或其活度的负对数
$\text{pH}_{(s)}$	标准缓冲溶液的pH值
pOH	氢氧根离子浓度或其活度的负对数
pK_a	弱酸离解常数或其活度常数的负对数
pK_b	弱碱离解常数或其活度常数的负对数
pK_w	水的离子积或其活度积的负对数
$\text{pK}_a^{\text{非水}}$	非水溶剂离子积的负对数
T	酸碱滴定的终点误差
V_i	i 组分的体积
Z_i	i 离子的电荷
β	缓冲容量
δ_i	i 组分的分布系数
ϵ_i	i 组分的吸光系数

第 3 章

α	滴定比或金属指示剂的颜色变化百分率
$\alpha_{L(H)}$	络合剂的酸效应系数
$\alpha_{Y(H)}$	EDTA的酸效应系数
$\alpha_{In(H)}$	指示剂的酸效应系数
$\alpha_{M(OH)}$	金属离子的水解效应系数
$\alpha_{M(L)}$	金属离子的副反应系数或络合效应系数
α_M	金属离子M总的副反应系数
α_Y	EDTA总的副反应系数
$\alpha_{Y(N)}$	共存或干扰离子N的副反应系数
α_{MY}	络合物的副反应系数或混合络合效应系数
β_i	各级络合物的累积稳定常数
β_i^H	氢络合物的累积质子化常数
δ_{ML}	金属络合物的分布系数
C_M	金属离子M的原始浓度(指物质的量浓度)
$C_{M1/2}$	络合滴定终点时金属离子浓度(等于原始浓度的1/2)

C_N	干扰离子N的原始浓度
H_nY	EDTA或氨羧络合剂
K_i	络合物的逐级稳定常数
K_i^H	氢络合物的逐级质子化常数 (或形成常数)
K_{eq}	金属离子与指示剂反应的平衡常数
K_{MY}	金属—EDTA络合物的稳定常数
K'_{MY}	金属—EDTA络合物的条件稳定常数
K_{NY}	干扰离子N与EDTA络合物的稳定常数
K_{Min}	金属—指示剂络合物的稳定常数
K_{MHY}^H	金属—EDTA酸式络合物的稳定常数
$K_{M(OH)Y}^{OH}$	金属—EDTA碱式络合物的稳定常数
$K_{不稳}$	金属络合物总的不稳定常数
$[L]$	络合剂的浓度
$[M]$	金属离子M的浓度
$[M']$	金属离子M的总浓度
ML_n	配位数为 n 的金属络合物
$[N]$	共存或干扰离子浓度
$\overline{n}$	络合物的平均配位数
$pK_{不稳}$	金属络合物不稳定常数的负对数
pM	金属离子浓度的负对数
pM_{trans}	指示剂颜色转变点时金属离子浓度的负对数
pT	终点误差的负对数
$[Y]$	EDTA (或氨羧络合剂) 的平衡浓度
$[Y']$	未参加络合反应的EDTA的总浓度

第 4 章

a_{ox}, a_{Red}	氧化态、还原态离子活度
$\alpha_{Mox(L)}, \alpha_{MRed(L)}$	金属离子氧化态、还原态的副反应系数
$\beta_{(o)}, \beta_{p(ox)}$	金属氧化态络合物的累积稳定常数
$\beta_{(R)}, \beta_{q(Red)}$	金属还原态络合物的累积稳定常数
$C_{ox}, C_{(Red)}$	分别为氧化态和还原态的离子浓度
$[e]$	电子活度 (或浓度)
$E_{ox/Red}(E)$	电极电位

$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}(E^{\circ})$	标准电位
$E_{\text{x}^{\circ}/\text{Red}}^{\circ'}(E^{\circ'})$	条件电位 (或式量电位)
$E_{\text{电池}}$	电池的电动势
E_{eq}	氧化还原反应平衡点或理论终点电位
E_{trans}	指示剂颜色转变点电位
F	法拉第常数
ΔG°	标准摩尔吉布斯函数变 (吉布斯自由能变)
ΔH°	标准摩尔焓变
ΔS°	标准摩尔熵变
ν_i	各组分的系数 (或物质 B 的化学计量数)
μ_i°	i 组分的标准化学势 (位)
K	氧化还原反应的平衡常数
K'	氧化还原反应的条件平衡常数
K_r	还原半反应的平衡常数
$K_{\text{O}}, K_{\text{R}}$	金属氧化态与还原态络合物的稳定常数
$[M_{\text{ox}}][M_{\text{Red}}]$	金属离子的氧化态和还原态浓度
n	氧化还原半反应中的电子转移数
Ox	氧化态
Red	还原态
Ox/Red	氧化还原电对
R	摩尔气体常数
pe	电子活度的负对数
T	绝对温度, K

第 5 章

$[A^{m-}]$	沉淀剂的阴离子浓度
$\alpha_{A(H)}$	沉淀剂的酸效应系数
$\alpha_{M(A)}$	金属离子的络合效应系数或副反应系数
λ	对数分布系数
D	均一分布规律
F	换算因素
K_{sp}	难溶盐的溶度积常数
K'_{sp}	难溶盐的条件溶度积常数

$K_{sp(a)}$	难溶盐的活度积常数
$[M^{n+}]$	金属离子浓度
$[MA]$	难溶盐沉淀(简单型)
$M_m A_n$	难溶盐沉淀(复杂型)
pS	难溶盐溶解度的负对数
pK_{sp}	难溶盐溶度积的负对数
R_M	金属离子沉淀效率或回收率
S	难溶盐的溶解度
S'	难溶盐的条件溶解度
S°	难溶盐的固有溶解度
s	固相
l	液相

第 6 章

A	用极差估算置信限的置信系数
α	检验的显著性水平
a	回归直线的截距
b	回归系数或回归直线的斜率
$C.V$	相对标准偏差(或方法变动系数)
$D_{(n,l)}$	校正因子
d_i	偏差
$\bar{d}$	平均偏差
e_i	测定值与回归直线之差(离差)
F_α	F 检验的临界值
G_α	格鲁布斯检验的临界值
$G_{(\alpha,l)}$	柯奇拉检验的临界值
i	行
j	列
l	组数
m_r	系数误差
μ	真实值
$n(N)$	测定次数
η	关系密切指数

f	自由度
Q	舍弃商
Q_R	室(组)之内变差的平方和
Q_G	室(组)之间变差的平方和
Q_T	总的变差的平方和
R	极差(全距)
γ_0	狄克逊检验的临界值
γ	相关系数
σ	总体标准偏差
S	标准偏差
S^2	方差
S_x^-	平均值的标准偏差
t	校正系数(斯图登特 t 值)
t_0	t 检验临界值
T_0	ASTM:E178-61 T 舍弃界限的临界值
T_j	j 列测定值 x_{ij} 的总和
Σ	各测定值之总和的符号
$x_i(x)$	测定值
$x_{\max}$	最大测定值
$x_{\min}$	最小测定值
x_p	可疑测定值(异常值)
$\bar{x}$	平均测定值
y_i	第二变量的测定值
Y_i	回归直线上的 Y 值

目 录

前言

符号表

第 1 章 溶液浓度的计算与容量仪器的校准	1
1.1 溶液浓度的概念及其表示方法	1
1.2 质量百分浓度的计算	4
1.3 物质的量浓度的计算	5
1.3.1 物质的量及其单位摩尔	5
1.3.2 摩尔质量	6
1.3.3 物质的量、质量和摩尔质量的关系	7
1.3.4 物质B的量浓度的计算	7
1.3.5 等物质的量规则及其计算	8
1.4 滴定度的计算	10
1.4.1 用被测元素的质量表示标准溶液滴定度的计算	10
1.4.2 用标样的标准含量表示标准溶液滴定度的计算	11
1.5 各种溶液浓度的换算	12
1.5.1 质量百分浓度 $c(\%)$ 与物质的量浓度 c_B 的换算	12
1.5.2 质量百分浓度 $c(\%)$ 与质量摩尔浓度 b_B 的换算	12
1.5.3 质量百分浓度 $c(\%)$ 与质量浓度 ρ_B 的换算	12
1.5.4 质量百分浓度 $c(\%)$ 与 ppm 浓度的换算	12
1.5.5 物质的量浓度 c_B 与质量摩尔浓度 b_B 的换算	13
1.5.6 物质的量浓度 c_B 与质量浓度 ρ_B 的换算	13
1.5.7 质量浓度 ρ_B 与质量摩尔浓度 b_B 的换算	13
1.6 溶液浓度通用图解速算法	15
1.6.1 原理	15
1.6.2 计算实例	16
1.7 容量仪器的校准	19
1.7.1 概述	19

1.7.2	重量法校正容量仪器的计算原理	19
1.7.3	玻璃容量仪器的校正方法	22
第2章	酸碱平衡与酸碱滴定	44
2.1	水溶液中的酸碱平衡	44
2.1.1	酸碱质子理论	44
2.1.2	水的质子自递反应与离子积	44
2.1.3	酸碱反应的平衡常数	45
2.1.4	共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 的关系	45
2.2	活度与活度系数	46
2.3	氢离子浓度与pH值的换算	49
2.4	酸碱组分的分布系数与分布图	51
2.4.1	一元弱酸的分布系数与分布图	51
2.4.2	二元弱酸的分布系数与分布图	54
2.5	强酸、强碱溶液pH值的计算	56
2.6	弱酸、弱碱溶液pH值的计算	57
2.6.1	一元弱酸、碱溶液pH值的计算	57
2.6.2	二元或多元弱酸溶液pH值的计算	60
2.7	混合酸、碱溶液pH值的计算	61
2.7.1	两种一元弱酸混合液pH值的计算	61
2.7.2	弱酸—强酸或弱碱—强碱混合液 H^+ 或 OH^- 浓度的计算	63
2.7.3	弱酸—强碱混合液pH值的计算	65
2.8	盐类水溶液pH值的计算	67
2.8.1	强碱弱酸盐或强酸弱碱盐溶液pH值的计算	67
2.8.2	弱酸弱碱盐水溶液pH值的计算	68
2.8.3	多元酸式盐水溶液pH值的计算	69
2.9	非水溶剂中酸碱pH值的计算	72
2.9.1	拉平效应与分辨效应	72
2.9.2	非水溶剂质子自递常数	74
2.9.3	共轭酸碱在非水溶剂中的离解常数与溶剂质子自递常数的关系	76
2.9.4	酸、碱在非水溶剂中pH值的计算	77
2.10	缓冲溶液pH值的计算	79

2.10.1	醋酸—醋酸钠缓冲溶液pH值的计算	79
2.10.2	氨水—氯化铵缓冲溶液pH值的计算	80
2.10.3	缓冲溶液pH值的计算应用实例	80
2.11	缓冲溶液的缓冲容量的计算	83
2.12	酸度函数 H_0 的计算	87
2.13	酸碱指示剂	89
2.14	酸碱滴定曲线	91
2.15	酸碱滴定终点误差的计算	99
2.15.1	按酸碱滴定的浓度差来计算	99
2.15.2	按酸碱滴定的体积差来计算	100
第3章	络合平衡与络合滴定	143
3.1	络合物与氨羧络合剂	143
3.1.1	分析化学中的络合物	143
3.1.2	氨羧络合剂	143
3.2	络合平衡	145
3.2.1	络合物的稳定常数	145
3.2.2	各级络合物的分布系数	146
3.2.3	平均配位数	148
3.3	络合反应的副反应系数	150
3.3.1	络合剂Y的酸效应与酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$	151
3.3.2	络合剂Y与干扰离子N的副反应和副反应系数	154
3.3.3	金属离子M的副反应和副反应系数	154
3.3.4	络合物MY的副反应和副反应系数	157
3.4	络合物的条件稳定常数	158
3.5	金属指示剂	160
3.5.1	金属指示剂及其颜色转变点时金属离子浓度的计算	160
3.5.2	金属指示剂的颜色变化曲线	163
3.5.3	金属指示剂络合物的稳定性与判别式	165
3.6	络合滴定终点误差	166
3.6.1	络合滴定终点误差的计算	166
3.6.2	络合滴定终点误差图的绘制与应用	167

3.7 单一金属离子的络合滴定	171
3.7.1 判断单一金属离子络合滴定的条件	171
3.7.2 单一金属离子络合滴定的最佳 pH 范围	173
3.8 共存离子存在时选择性滴定 M 离子	176
3.8.1 选择性滴定的可能性及其有关计算式	176
3.8.2 控制溶液酸度选择性滴定 M 离子的计算实例	178
3.8.3 利用掩蔽剂选择性滴定 M 离子的计算实例	181
3.8.4 金属离子水解沉淀反应的掩蔽	184
3.9 络合滴定曲线	184
3.9.1 单一金属离子络合滴定曲线 (无其它络合剂存在)	185
3.9.2 有辅助络合剂存在时单一金属离子的络合滴定曲线	188
3.9.3 干扰离子与掩蔽剂存在下金属离子的络合滴定曲线	193
3.10 指数加法表与减法表的制作原理和应用	197
第 4 章 氧化还原平衡与滴定	278
4.1 氧化还原电对与能斯特方程式	278
4.1.1 氧化还原电对	278
4.1.2 标准电极电位	278
4.1.3 能斯特方程式	279
4.2 标准电位的计算	280
4.2.1 利用路乔尔法则计算	280
4.2.2 利用标准摩尔吉布斯函数变、摩尔熵变与摩尔焓变计 算	283
4.2.3 利用离子氧化还原半反应的平衡常数计算	284
4.2.4 利用标准化学势计算	286
4.2.5 利用络合物的稳定常数计算	286
4.2.6 利用难溶物质的溶度积计算	290
4.3 氧化还原反应的方向与顺序	291
4.3.1 氧化还原反应进行的方向	291
4.3.2 氧化还原反应的顺序	295
4.4 氧化还原平衡的优势区域图	296
4.5 氧化还原反应平衡常数的计算	301
4.5.1 由标准电位计算平衡常数	301

4.5.2	由还原半反应的平衡常数计算	302
4.6	氧化还原反应平衡点电位的计算	306
4.6.1	对称氧化还原反应平衡点电位的计算	306
4.6.2	非对称氧化还原反应平衡点电位的计算	308
4.7	反应平衡点时残余反应物浓度的计算	310
4.7.1	按反应平衡常数计算	310
4.7.2	按反应平衡点电位计算	313
4.8	氧化还原滴定中的指示剂	315
4.8.1	根据氧化还原滴定中的指示剂的性质分类	315
4.8.2	根据指示剂在反应过程中所产生的颜色分类	316
4.9	氧化还原滴定曲线	319
4.9.1	对称氧化还原反应滴定曲线	319
4.9.2	非对称氧化还原反应滴定曲线	321
4.10	氧化还原容量法测定元素含量的计算	327
第5章	沉淀平衡与沉淀分离	364
5.1	难溶物质的溶度积与溶解度	364
5.1.1	难溶物质溶度积常数的计算	364
5.1.2	难溶物质溶解度的计算	365
5.2	影响沉淀溶解度的因素	369
5.2.1	同离子效应	369
5.2.2	盐效应	370
5.2.3	酸效应	372
5.2.4	络合效应	374
5.2.5	温度效应	386
5.3	氢氧化物沉淀分离	387
5.3.1	形成金属氢氧化物沉淀时的最小 pH 值	387
5.3.2	氢氧化物定量沉淀的 pH 值	388
5.3.3	氢氧化物沉淀的 pH 范围图绘制原理	389
5.3.4	两种金属离子能否进行定量分离的判别式	390
5.3.5	两性元素氢氧化物的沉淀与溶解	393
5.4	硫化物沉淀分离	394
5.5	有机试剂沉淀分离	396

5.5.1	有机沉淀剂的类型	396
5.5.2	沉淀的酸度	396
5.5.3	M离子与N离子定量分离的判别式	398
5.6	共沉淀分离的理论 与 类型	399
5.6.1	均一分布规律	399
5.6.2	对数分布规律	400
5.7	重量分析结果的计算	402
第6章	误差与数理统计 分析	442
6.1	误差	442
6.1.1	误差的概念及分类	442
6.1.2	误差的计算	445
6.1.3	误差的传递	450
6.2	少量实验数据的统计 处理	454
6.2.1	真实值的置信区间及其计算方法	454
6.2.2	两组分析结果的比较	456
6.3	可疑测定值的取舍	459
6.3.1	Q 检验法	460
6.3.2	拉依达 (Райта) 检验准则	461
6.3.3	狄克松 (Dixon) 检验准则	462
6.3.4	格鲁布斯 (Grubbs) 检验准则	463
6.3.5	T 检验	464
6.4	有效数字及计算规则	465
6.4.1	有效数字	465
6.4.2	数字修约规则	466
6.4.3	有效数字的计算规则	467
6.5	方差 分析	468
6.5.1	单因素的方差分析	468
6.5.2	两因素交叉分组全面试验的方差分析	477
6.6	回归 分析	480
6.6.1	回归分析的对象和任务	480
6.6.2	一元线性回归方程的导出	480
6.6.3	相关系数 r 的导出	482