

化学分析计算

龚伦海编著



化学 分析计算

● 龚伦海编著

湖南科学技术出版社

化 学 分 析 计 算

龚伦海 编著

责任编辑：罗盛祖

✱

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

✱

1986年1月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：8.125 字数：181,000

印数：1—4,000

统一书号：13204·119 定价：1.30 元

征订期号：湖南新书目85——14(25)

前 言

正确地计算是取得准确的化学分析结果的保证之一，掌握正确的化学分析计算方法，有助于分析化学理论水平和计算技能的提高。作者编写本书的目的，意在与化学分析工作者及其他从事化学方面工作的同志们共同讨论，相互学习。

全书分六章对化学分析中的计算问题进行讨论，主要内容有误差与偏差、分析结果及其报道与真实值、平均值与方差的显著性检验、溶液的浓度及其标定与调正、溶液的配制、离子活度与各类水溶液的酸碱度、分布系数与副反应系数、酸碱平衡、络合平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡、萃取平衡、四种分析滴定等方面的计算。各类计算问题采取先简要地讨论与该计算问题有关的知识，再推导出（或给出）其计算公式，然后结合实例进行计算的方式；有的计算公式采用了自行推导的形式，力图做到浅出明了，联系实际。书中列有近二百道例题；书末附有计算时需用的有关数据表。

本书在编写出版过程中，得到了湖南省化学化工学会和其分析测试委员会及津市市科委的关心与支持；承蒙湖南省分析测试研究所郑发兰老师、湖南大学张志华教授和林延平同志认真地审阅了拙稿，提出不少宝贵意见，使书稿质量得到提高；还得到了高文彬、刘炯昌、黄家振、肖渠钦等同志的热情支持和帮助，谨此一并深致谢意。书中有的例题选取于书末所列的主要参考资料中，未征求同意，特向原编著者致歉。

由于编者水平有限，书中错误和缺漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

龚伦海

一九八五年六月于津市市

目 录

第一章 误差和数据处理的计算	(1)
第一节 有效数字	(1)
一、有效数字及其位数	(1)
二、数字的舍弃和有效数字的使用规则	(3)
第二节 误差和偏差的计算	(5)
一、误差	(5)
二、分析结果的最大可能误差	(6)
三、算术平均值和偏差	(7)
四、算术平均偏差和标准偏差	(9)
五、数据的舍弃	(12)
第三节 分析结果的报导和真实值所在的范围	(14)
第四节 平均值和方差的显著性检验	(18)
一、平均值与标准值的比较	(18)
二、两组数据平均值的比较	(20)
三、两组数据方差的比较	(22)
第二章 溶液浓度的计算	(24)
第一节 溶液浓度表示法和有关计算公式	(24)
一、用体积数表示的浓度	(24)
二、用重量数表示的浓度	(25)
三、用重量和体积数表示的浓度	(25)
四、摩尔浓度	(26)
五、当量浓度	(27)
六、滴定度	(29)
七、摩尔分数	(30)
第二节 几种溶液浓度的换算关系	(31)
一、当量浓度和摩尔浓度	(31)

二、重量百分比浓度和摩尔浓度	(32)
三、重量百分比浓度和当量浓度	(33)
四、当量浓度换算成滴定度	(34)
五、摩尔浓度换算成滴定度	(34)
第三节 配制一定浓度溶液的计算	(36)
一、固态试剂的重量	(36)
二、液态试剂的体积	(38)
三、原始溶液的体积	(40)
第四节 被标定溶液浓度的计算	(43)
一、用固态基准试剂来标定	(43)
二、用标准溶液来标定	(44)
三、用标准试样来标定	(45)
第五节 调正被标定溶液浓度的计算	(46)
一、根据标定时的溶液体积	(46)
二、根据标定时的溶液浓度	(49)
第三章 水溶液酸碱度的计算	(52)
第一节 离子活度的计算	(52)
第二节 溶液总酸碱度的计算	(55)
一、通过滴定测算溶液的总酸碱度	(56)
二、混合酸(碱)溶液的总酸碱度	(56)
第三节 酸碱水溶液pH值的计算	(57)
一、一元强酸强碱水溶液	(57)
二、一元弱酸弱碱水溶液	(60)
三、多元酸碱水溶液	(65)
第四节 盐类水溶液pH值的计算	(69)
一、一元弱酸强碱盐水溶液	(69)
二、一元强酸弱碱盐水溶液	(71)
三、一元弱酸弱碱盐水溶液	(72)
四、多元弱酸强碱正盐水溶液	(75)
五、多元强酸弱碱正盐水溶液	(75)

六、多元弱酸弱碱正盐水溶液	(77)
七、多元酸的强碱酸式盐水溶液	(78)
八、多元酸的弱碱酸式盐水溶液	(81)
第五节 缓冲溶液的有关计算	(83)
一、缓冲溶液的pH值	(83)
二、加入酸碱后的pH值变化	(89)
三、配制一定pH值的缓冲溶液	(90)
四、强酸(强碱)与过量弱碱(弱酸)混合后的pH值	(93)
第四章 溶液平衡的有关计算	(95)
第一节 分布系数和酸效应系数的计算	(95)
一、分布系数的计算通式	(95)
二、酸效应系数的计算通式	(101)
三、根据酸效应系数近似计算pH值	(104)
第二节 酸碱平衡的有关计算	(107)
一、一定浓度酸碱溶液中各型体的浓度	(107)
二、一定酸度下酸溶液中酸根离子的浓度	(111)
三、弱酸弱碱溶液中的同离子效应	(112)
第三节 金属络合平衡的有关计算	(114)
一、一定浓度络合物溶液中各型体的浓度	(114)
二、一定酸度下的配位体浓度	(117)
三、一定浓度游离络合剂下的金属离子浓度	(118)
四、条件稳定常数的计算	(121)
五、络合掩蔽的计算	(126)
第四节 沉淀平衡的有关计算	(129)
一、溶度积与溶解度、活度积的关系	(129)
二、影响沉淀溶解度的计算	(130)
三、有关沉淀生成的计算	(138)
第五节 氧化还原平衡的有关计算	(142)
一、浓度对电极电位影响的计算	(142)
二、克式量电位的计算	(144)

三、反应方向判断的计算	(147)
四、反应进行程度判断的计算	(151)
第六节 液—液萃取平衡的有关计算	(153)
一、萃取百分率的计算	(153)
二、副反应对萃取影响的计算	(156)
第五章 分析滴定中的有关计算	(163)
第一节 酸碱滴定	(163)
一、滴定过程的pH值计算	(163)
二、滴定终点误差的计算	(171)
第二节 整合滴定	(184)
一、滴定最低允许pH值的计算	(184)
二、滴定过程的pM值计算	(185)
三、滴定终点误差的计算	(190)
第三节 沉淀滴定过程的pM值计算	(192)
第四节 氧化还原滴定过程的电位计算	(196)
第六章 分析结果的计算	(200)
第一节 滴定分析结果的计算	(200)
一、根据标准溶液的当量浓度	(200)
二、根据标准溶液的滴定度	(203)
三、根据标准溶液的摩尔浓度	(204)
第二节 重量分析结果的计算	(206)
一、被测物质与称量形式相同	(206)
二、被测物质与称量形式不同	(206)
第三节 性质相似物质的混合物的分析结果计算	(208)
一、根据总重量和总毫克当量数计算	(208)
二、根据总重量和总毫摩尔数计算	(209)
附录	(211)
表一 国际原子量表	(211)
表二 t分布表	(213)

表三	F分布表	(214)
表四	水化离子的有效半径	(218)
表五	酸碱在水中的离解常数	(220)
表六	指数项加法和减法表	(225)
表七	络合物的稳定常数	(227)
表八	难溶化合物的溶度积	(235)
表九	电极电位表	(237)
主要参考资料		(248)

第一章 误差和数据处理的计算

第一节 有效数字

一、有效数字及其位数

正确地记录和计算是得到准确的化学分析结果的保证之一。记录和计算的数字不仅表示数量的大小，而且也应该正确地反映出测量和结果的精确程度；就是说，这些数字应该是准确有效的。这些准确的数字（包括最末一位不甚准确的数字——不定数字）就叫做有效数字。具体到化学分析中来说，有效数字就是在化学分析工作中实际能够测量到的数字。例如张、王两同志读取同一滴定管上的读数，张的读数为15.66毫升，王的读数为15.65毫升。这两个读数的前三位数字是很准确的，末位数字因无刻度是估读出来的，不甚准确，是个不定数字。但是这个不定数字不是凭空臆读而是据实估读得到的，因此应该保留它。上述两个读数的四位数字都是有效数字。

记录和计算的数据中经常碰到“0”这个数字。数据中的“0”有两个作用：一是它表示一个比其它数字更接近零的量，即表示实际测得的量，这样的“0”是有效数字。例如，测得两只坩埚的重量分别为10.7095克和10.8010克，其中的“0”都是实际测得的量，它们都是有效数字，两个数据各有六位有效数字。二是它仅起定位的作用，这样的“0”不是有效数字。例如，称得某沉淀的重量为0.0085克，其中的“0”都只起定

位作用,表明“85”所处的数位,它们都不是有效数字,这个数据只有两位有效数字。 0.0085 克可以书写成 8.5×10^{-3} 克。对于书写形式为1500的这样数据,其有效数字位数不好确定,两个“0”可能全部或部分起定位作用,也可能全部表示实际测得的量。为了防止混淆,这个数据最好按照实际测量的精确程度写成: 1.5×10^3 (两位有效数字),或 1.50×10^3 (三位有效数字),或 1.500×10^3 (四位有效数字)。一般习惯上把1500看作有四位有效数字。在以下的讨论和计算中,对于这样书写形式的数据,其有效数字位数按一般习惯处理。有的为了防止混淆,对这样的数据中只起定位作用的“0”,采取书印小号字体的形式来加以区别。

在计算中会常遇到一些不是测量连续物理量得到的数值,如分数、倍数、个数等等,这些数值是非连续型数据,它们的有效数字位数可视为无限多位。例如,反应式中物质化学式前面的摩尔数,吸取全部试液五分之一的 $1/5$ 。

在运算中对于第一位有效数字大于或等于8的数据的有效数字位数可以多算一位。例如0.95虽只有两位有效数字,但其相对误差与1.01的相对误差相近,都近似地为 $\pm 1\%$,所以可以把0.95看成与1.01一样有三位有效数字。

对数值的有效数字位数是由其小数部分的数字位数决定的,其整数部分只是表明该数的乘方次数。例如 $\text{p}K_a = 4.74$ ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$), $\text{pH} = 11.26$ ($[\text{H}^+] = 5.5 \times 10^{-12} \text{M}$),它们的有效数字都只有两位。

例1.1 0.0654, 0.6504, 6.5040和 6.5×10^4 各有几位有效数字?

答: 0.0654中个位和十分位上的“0”都只起定位作用,所以它只有三位有效数字; 0.6504中的个位上的“0”只起定位作

用，千分位上的“0”表示实际测得的量，故它有四位有效数字；6.5040中百分位和万分位上的“0”都是实际测得的量，因此它有五位有效数字； 6.5×10^4 只有两位有效数字。

二、数字的舍弃和有效数字的使用规则

在化学分析测定过程中，各步骤所得数据的准确程度是不一致的，为了合理简便地进行计算，必须对各数据中不必要的数字进行合理地舍弃。舍弃不必要的数字除常用“四舍五入”的法则外，还可以用“四舍六入五考虑，五后非零则进一，五后全零看五前，五前偶舍奇进一”的数字修约规则。

“四舍六入五考虑”，即所拟弃去的数字的第一个数字等于或小于4时则舍去，等于或大于6时则进1，是5时则要视5后或5前的具体数字而定。“五后非零则进一”，即5后面的数字不全部是“0”时就进1。例如将2.6501修约只留一位小数时，因弃去的是“501”三个数字，第一个数字是5，而5后面数字不全部是“0”，故其结果为2.7。“五后全零看五前，五前偶舍奇进一”，即5后面的数字全部为“0”时，则要根据5前面的那个数字来决定舍进，如果这个数字是偶数（包括0）就舍，是奇数就进1。例如将4.050，4.1500和4.25修约只留一位小数时，其结果分别为4.0，4.2和4.2。所拟弃去的数字不止一个数字时，不得对数据连续进行修约，应按上述原则处理。例如将7.13486修约保留两位小数时，不得 $7.13486 \rightarrow 7.1349 \rightarrow 7.135 \rightarrow 7.14$ ，而应 $7.13486 \rightarrow 7.13$ 。

化学分析中数据的有效数字使用规则有：

1. 记录的数据和计算的结果只应保留一位不定数字。
2. 应按“四舍五入”或“四舍六入五考虑”的原则舍弃数据中不必要的数字。
3. 数据相加减时，以有效数字末位数字的数位最高的（即

绝对误差最大的) 为标准, 来确定其它数据在运算中保留的位数和决定计算结果的有效数字位数。

4. 数据相乘除时, 以有效数字最少的(即相对误差最大的) 为标准, 来确定其它数据在运算中保留的位数和决定计算结果的有效数字位数。在乘除运算过程中, 其它数据可以暂时多保留一位数字, 待得到最后结果时, 再弃去多余的数字。

5. 计算对数时, 对数值所保留的有效数字位数(即尾数部分的位数) 应与真数的有效数字位数相同。

6. 计算误差时, 其有效数字保留一位, 最多两位。

7. 有关化学平衡的计算, 一般保留两位或三位有效数字。

8. 化学分析的结果一般保留四位有效数字。当分析步骤中所测得的数据少于四位有效数字时, 应以有效数字位数最少者为准来保留其结果的有效数字位数。

9. 对于非连续型数据和无理数(如 π 、 e 、 $\sqrt{2}$ 等), 其有效数字位数可视为无限多位。

例1.2 按有效数字使用规则, 计算下列各式结果:

(1) $4.030 + 0.46 - 1.8259 + 13.7$

(2) $14.131 \times 0.07650 \div 0.78$

(3) $\lg 2.5 \times 10^5$

解 (1) 在四个数据中, 13.7的末位数字“7”的数位为十分位, 比其它三个数据末位数字的数位都高, 则其它数据和结果都只应保留到十分位, 所以

$$\begin{aligned}\text{原式} &= 4.0 + 0.5 - 1.8 + 13.7 \\ &= 16.4\end{aligned}$$

(2) 在三个数据中, 0.78只有两位有效数字, 为三个数据中有效数字最少者, 则其它数据在运算中可保留三位有效数字, 而结果只能保留两位有效数字, 所以

$$\text{原式} = 1.08 \div 0.78$$

$$= 1.4$$

(3) 查对数表得到 $\lg 2.5 \times 10^5 = 5.3979$ ，但真数 2.5×10^5 只有两位有效数字，所以

$$\lg 2.5 \times 10^5 = 5.40$$

第二节 误差和偏差的计算

一、误差

误差是指测定结果与真实数值之间的差值，用它的大小表示测定结果的准确度，误差愈小，测定结果的准确度愈高。误差有两种表示形式：一种是用测定值 x 与真实值 T 的差表示的，叫做绝对误差 E_a ；另一种是用绝对误差在真实值中所占的百分比表示的，叫做相对误差 E_r 。它们的计算公式如下：

$$E_a = x - T$$

$$E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\%$$

例1.3 测得含碳量为3.36%的某生铁标样的含碳量为3.34%，试计算测定结果的绝对误差和相对误差。

解 已知 $x = 3.34\%$ ， $T = 3.36\%$ ，所以

$$E_a = x - T = 3.34\% - 3.36\%$$

$$= -0.02\%$$

$$E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = \frac{-0.02\%}{3.36\%} \times 100\%$$

$$= -0.6\%$$

化学分析测定中的误差一般是比较小的，真实值是未知的，某次测定结果的相对误差有时用该测定方法或仪器产生的绝对

误差范围值在测定值中所占的百分比来表示。

例1.4 用感量为 ± 0.1 毫克的分析天平称样 0.2500 克, 求称样重量的相对误差。

解 已知 $E_a = \pm 0.1$ 毫克, $T \approx x = 250.0$ 毫克, 所以

$$E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = \frac{\pm 0.1}{250.0} \times 100\% \\ = \pm 0.04\%$$

二、分析结果的最大可能误差

分析结果的最大可能误差是分析中各步骤产生的误差累积起来的误差, 但不等于就是分析结果的实际误差, 因为各步骤的误差有部分相互抵消的情况。分析结果最大可能绝对误差(或相对误差)等于各分析步骤测定结果的绝对误差(或相对误差)之和。

例1.5 在有 ± 0.1 毫克误差的分析天平上称取 0.5000 克试样, 溶样制成试液后, 用有 ± 0.02 毫升读数误差的滴定管装标准溶液进行滴定, 用去标准溶液 25.00 毫升。如果仅考虑测定过程中的称样和滴定读数误差, 分析结果的最大可能相对误差有多大?

解 称样的相对误差为

$$\frac{\pm 0.0001}{0.5000} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

亦可将称样误差换算成标准溶液体积数的误差来计算(参看例1.6)。

滴定管读数的相对误差为

$$\frac{\pm 0.02}{25.00} \times 100\% = \pm 0.08\%$$

所以, 分析结果的最大可能相对误差为

$$\pm 0.02\% + (\pm 0.08\%) = \pm 0.10\%$$

例1.6 在称样和滴定体积误差分别可能达 ± 3 毫克和 ± 0.2 毫升的炉前分析条件下, 测定要求含硫量 $\leq 0.035\%$ 的某种钢(在该含硫量范围的分析公差为 $\pm 0.004\%$), 称样 0.500 克, 滴定时用去每毫升相当于硫 0.005% 的碘液 6.0 毫升, 问如果根据此分析结果出钢是否可靠?

解 含硫量的分析结果为

$$0.005\% \times 6.0 = 0.03\%$$

称样误差相当于碘液体积数的误差为

$$6.0 \times \frac{\pm 3}{500} = \pm 0.04 \text{ (毫升)}$$

碘液体积数总的误差为

$$\pm 0.2 + (\pm 0.04) = \pm 0.24 \text{ (毫升)}$$

± 0.24 毫升碘液相当于含硫量的误差:

$$0.005\% \times (\pm 0.24) = \pm 0.001\%$$

该钢的含硫量低于 0.035% , 即 $(0.03 \pm 0.001)\% < 0.035\%$, 又分析结果的误差小于公差, 即 $0.001\% < 0.004\%$, 所以根据上述结果出钢是可靠的。

三、算术平均值和偏差

化学分析实际工作中, 真实值是不知道的。在已消除系统误差的前提下, 将平行测定所得的一系列数据进行整理, 剔除应舍弃的可疑数据, 可计算出代表这些数据集中位置并作为真实值最佳估计值的算术平均值 $\bar{x}$ (简称平均值):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

式中: $x_1, x_2, \cdots, x_n$ ——各次测定结果数据;

x_i ——任何一次测定结果数据;