

分析化学题解

——基于去公式化计算策略

- 苦记公式和适用条件?
- 知识点太多缺乏共性?
- 知其然不知其所以然?

邵利民 编著

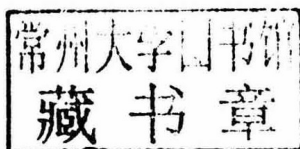


科学出版社

分析化学题解

——基于去公式化计算策略

邵利民 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书覆盖化学平衡计算、滴定分析和数理统计应用的主要知识点。题解基于“去公式化”计算策略，不再使用数量众多的传统导出公式，以减轻记忆负担并实现精确求解。例题按照知识点分类，总结知识要点和解题技巧。解题过程详细、循序渐进，以呈现解题思路和分析历程。有些例题提供多种解法，有些例题在解后深入讨论。本书强调数理统计方法的正确使用和结果的合理阐释。本书还介绍了方程的常见数值解法，相关软件的Matlab 代码附于书后。为帮助读者快速掌握软件使用方法，配套录制了软件安装及应用的教学视频，可扫描书中的二维码观看。

本书可作为高等理工类学校化学化工类相关专业本科生的学习和考研资料，也可供从事分析化学工作的科技人员阅读和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学题解：基于去公式化计算策略/邵利民编著. —北京：科学出版社，2019.8

ISBN 978-7-03-061338-7

I. ①分… II. ①邵… III. ①分析化学—高等学校—教学参考资料
IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 098570 号

责任编辑：陈雅娴 / 责任校对：杨 赛
责任印制：张 伟 / 封面设计：迷底书装

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 8 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

2019 年 8 月第一次印刷 印张：15

字数：356 000

定价：49.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

前 言

本书是“去公式化”分析化学教材《分析化学》(邵利民, 科学出版社, 2016)的配套题解。与传统的“公式化”体系相比,“去公式化”体系不再包含数量众多的导出公式及其适用条件,而是注重化学平衡体系的分析,因此避免了公式的繁重记忆和解题时的机械套用。

本书例题包括巩固基础概念的简单题和训练分析能力的综合题,按照知识点分类成节,每个小节的结构是“知识要点和解题技巧+代表性例题”。期望这种方式帮助读者达到化学平衡定量解析的第一层次,即了解化学平衡问题的类型,掌握每种类型问题的求解方法,提高解题效率。

本书对一些例题提供多种解法,进行对比;一些例题在解后设疑,深入探讨。期望通过这种方式帮助读者达到化学平衡定量解析的第二层次,即多角度剖析化学平衡问题,发现知识点之间的内在联系,发散思考、总结共性,深入理解化学平衡定量解析的实质。

本书的解题过程较为详细,循序渐进、抽丝剥茧,目的是呈现出解题思路和分析历程,吸引读者主动思考,而不是被动接受答案。期望通过这种方式帮助读者达到化学平衡定量解析的第三层次,即训练思维能力,建立复杂问题的处理模式。

例题标注关键词,供快速浏览查阅;标注难度等级,以方便学习重点不同的读者。对于每道例题,尤其是复杂题目,建议读者先自己尝试求解,然后再阅读书中解法,以期深入理解、举一反三的效果。对于书中详细解题过程,建议读者从头到尾耐心阅读,掌握总体思路和完整推导;避免碎片阅读,否则既中断思路,又受困于并非重点的复杂方程。

为直观地演示软件的安装、使用及在解题过程中的应用,本书录制了3个教学视频,以期通过信息化手段帮助读者迅速掌握去公式化方法。另外,为快速查找各种常数,作者开发了一个数据库软件,读者可通过附录部分的视频观看软件使用方法。

本书参考了一些分析化学教材和题解,向作者表示诚挚谢意。本书得到国家自然科学基金和安徽省重点教学研究项目的支持,在这里一并表示谢意。感谢中国科学技术大学2015级本科生吴钟义、孙太平、崔世勇、张涵飞、郭振江和程志强同学对例题的收集和整理。感谢中国科学技术大学分析化学教研室虞正亮、金谷、江万权和石景老师的支持和帮助。

本书从构思到成型,已历三载,增删数次。作者努力做到文字表述清晰,推导过程简洁。尽管如此,错误和不足难免,恳请读者不吝赐教: lshao@ustc.edu.cn。

作 者

2019年3月

目 录

前言

第一章 化学平衡的定量解析	1
1.1 化学平衡和滴定分析中的基本概念	1
1.2 经典解析策略	5
1.3 去公式化解析策略	6
1.3.1 去公式化解析策略中的等量关系	7
1.3.2 物料平衡式的建立方法	8
1.3.3 去公式化解析策略中的推导	11
第二章 方程的数值解法	14
2.1 常见方法	14
2.1.1 二分法	14
2.1.2 不动点迭代法	15
2.1.3 Newton-Raphson 迭代法	17
2.1.4 割线迭代法	19
2.1.5 实际应用中的二分法和迭代法	20
2.2 基于 Matlab 的方程求解软件	20
2.2.1 Matlab 简介	21
2.2.2 软件设计思路及特点	21
2.2.3 软件安装和首次运行	22
2.2.4 软件使用	22
2.2.5 方程库	24
2.2.6 关于软件的进一步说明	24
2.2.7 软件求解方程实例	25
第三章 酸碱平衡和酸碱滴定	27
3.1 解析策略	27
3.1.1 基础概念	27
3.1.2 CBE 在酸碱平衡定量解析中的作用	28
3.2 常规计算	29
3.3 酸碱滴定曲线	42
3.4 酸碱滴定终点误差	47
3.5 酸碱滴定准确滴定判别	50

第四章	配位平衡和配位滴定	58
4.1	传统解析策略	58
4.2	去公式化解析策略	60
4.3	常规计算	61
4.4	配位滴定曲线	72
4.5	配位滴定终点误差	76
4.6	配位滴定准确滴定判别	89
4.7	配位滴定的最低酸度和最高酸度	99
第五章	氧化还原平衡和氧化还原滴定	101
5.1	解析策略	101
5.1.1	基础概念	101
5.1.2	总体思路与计算技巧	102
5.1.3	误差分析	103
5.2	常规计算	104
5.3	条件电势	114
5.4	化学计量点电势	117
5.5	氧化还原滴定曲线	119
5.6	氧化还原滴定终点误差	124
第六章	沉淀平衡和沉淀滴定	128
6.1	解析策略	128
6.1.1	基础概念	128
6.1.2	总体思路和计算技巧	129
6.2	常规计算	129
6.3	沉淀溶解度	139
6.4	沉淀滴定曲线	159
6.5	沉淀滴定终点误差	160
第七章	分析化学中的误差和统计学处理	162
7.1	解析策略	162
7.1.1	基础概念	162
7.1.2	计算机软件	167
7.2	随机变量分布的相关计算	168
7.3	误差传递	170
7.4	置信区间	173
7.5	分析结果精密度的检验	175
7.6	两组数据精密度的比较	176
7.7	平均值与参考值的比较	180
7.8	两个平均值的比较	183
7.9	两组配对数据的比较	185

参考文献	188
附录	189
附录 1 一些数理统计的 Matlab 程序	189
附录 2 关于假设检验的解释	190
附录 3 化学平衡体系中电荷平衡式 CBE 可以通过物料平衡式 MBE 导出的 证明	192
附录 4 酸碱平衡体系中质子平衡式 PBE 可以通过物料平衡式 MBE 和电荷 平衡式 CBE 导出的证明	194
附录 5 复杂代数方程的高效求解方案	194
附录 6 物质的物理性质和物理化学性质常数表	206

配套参考书

不同于经典的分析化学教材,《分析化学》(邵利民编著)采用“去公式化”解析策略,注重化学平衡体系的分析和算式的推导,数值计算和方程求解则通过软件完成。以统一的理论框架完成化学平衡定量解析和滴定分析相关计算。减轻学习者机械记忆公式的负担,帮助读者把分析化学学习聚焦到分析层面而非求解层面。

书名:《分析化学》

书号: 978-7-03-048761-2



科学出版社电子商务平台购买链接





第一章 化学平衡的定量解析

化学平衡是一种热力学状态，是大量分子的集体行为，宏观上表现为所有组分浓度不再发生变化。化学平衡是特定规律的作用结果。根据这些规律可以计算出化学平衡体系中各组分的浓度或者相关参数的数值，这就是化学平衡的定量解析。

化学平衡的定量解析与滴定分析密切相关：前者是后者的理论基础；后者是前者的绝好载体，而且丰富了计算类型。所以，化学平衡定量解析包含了相当数量的滴定方面的计算，本书也是如此。

化学平衡的定量解析既是化学分析的理论基础，也是分析化学课程的核心内容，其重要性不言而喻。化学平衡问题历史悠久，在长期发展过程中逐渐形成了颇具特色的解析策略，可谓经典。本书采用一种异于传统的新策略，其特点是“去公式化”。本章将简要介绍两种解析策略的特点。

1.1 化学平衡和滴定分析中的基础概念

本节介绍化学平衡和滴定分析的一般性知识，这些知识既是学习基础，也是共性总结。

▶▶ 溶液浓度的表示

溶液浓度有多种表示方法，在化学分析中应用最广泛的是摩尔浓度(molarity)，含义是单位体积溶液中溶质的物质的量，法定计量单位是 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，更常用的是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外，还有质量摩尔浓度(molality)，含义是单位质量溶剂中溶质的物质的量，单位是 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。质量摩尔浓度不受温度影响，但是实用性不强。质量浓度(mass concentration)是单位体积溶液中溶质的质量，单位是 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

上述浓度单位都带有量纲。化学分析中还有量纲为一的浓度表示方法，如质量分数(mass fraction)，表示溶质质量占溶液质量的分数。如果是气体混合物，则使用体积分数(volume fraction)。如果质量分数或者体积分数非常小，常采用 ppm (parts per million)、ppb (parts per billion)等方式，分别表示百万分之一、十亿分之一。

▶▶ 平衡浓度和分析浓度

平衡浓度(concentration)是指处于平衡状态的溶液中，溶质的某种具体存在形式(组分)的浓度。平衡浓度用方括号表示。

以 HAc 溶液为例，HAc 是弱电解质，在溶液中有两种存在形式，分别是 Ac^- 以及未

离解的 HAc; 达到平衡后, 这两种组分的浓度就是平衡浓度, 分别表示为 $[\text{Ac}^-]$ 和 $[\text{HAc}]$ 。

平衡浓度反映了溶液中实际组分的量, 会随化学平衡的移动而发生改变, 但是所有相关组分的总量保持恒定。反映这种“总量”特性的一个概念就是分析浓度。

分析浓度是 1 L 溶液中溶质的物质的量, 单位是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 c 表示, 溶质的分子式作为下标。分析浓度不考虑溶质在溶液中发生的离解或者化学反应, 所以也称为形式浓度(formal concentration)。

仍以 HAc 溶液为例, 将 m mol 的 HAc 加入一定量蒸馏水中, 配制成体积为 V L 的溶液, 那么 HAc 的分析浓度表示为 c_{HAc} , $c_{\text{HAc}} = \frac{m}{V}$ 。由于离解, 溶液中 HAc 分子的实际浓度(即平衡浓度)小于 c_{HAc} , 但是存在等式 $c_{\text{HAc}} = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]$ 。该等式属于“物料平衡式”, 是化学平衡定量解析的基础等量关系, 1.3.1 和 1.3.2 中有详细介绍。

▶▶ 滴定分析的固有误差

滴定分析有两个特点值得注意, 一是滴定剂的加入并不连续, 二是要求“半滴到终点”。所以, 滴定剂实际加入体积是半个液滴体积的整数倍。这一事实表明, 在其他误差都不存在的理想状况下, 滴定剂的实际加入体积一般不等于真实值, 差值介于零和半个液滴体积之间, 这就是滴定分析的固有误差, 其源自滴加方式, 无法消除。半个液滴的体积约为 $0.025 \text{ mL}^{1)}$, 所以滴定分析的最大固有误差约为 0.025 mL ; 滴定剂的加入量一般约为 25 mL , 所以滴定分析的最大固有相对误差约为 0.1% 。

滴定分析的固有误差具有重要作用。应用已有的滴定方案对同一样品进行多次分析, 在实验条件相同的情况下, 滴定体积之间的差异不应超出 $\pm 0.1\%$ 。要设计一个滴定方案, 理想情况是该方案的误差主要源自滴定固有误差, 这就要求其他因素如指示剂、溶液酸度等所导致的滴定误差不超出 $\pm 0.1\%$ 。

固有误差无法避免, 所以在滴定分析中控制其他误差, 使之小于最大固有误差即可, 没有必要进一步降低。在这种意义上, 将 $\pm 0.1\%$ 作为滴定分析的允许误差范围是恰当的。

▶▶ 化学计量点和滴定终点

化学计量点(stoichiometric point, sp)是滴定分析中的一个理想状态, 是指加入的滴定剂与被测物恰好完全反应, 其物质的量之比符合滴定反应方程式中的计量关系。一个滴定体系只有一个化学计量点。

在实际分析中, 滴定是在指示剂发生颜色变化时结束的, 这就是滴定终点(end point, ep)。与化学计量点不同, 滴定终点是滴定分析中的一个实际状态, 与所用指示剂有关, 因此一个滴定体系可能存在多个滴定终点。

▶▶ 终点误差

绝大多数情况下, 滴定终点和化学计量点并不一致, 这样, 滴定剂的实际加入量不等于理想值。由此导致的误差称为终点误差(end point error)。

1) 由于制造工艺的限制, 不同滴定管的液滴体积各不相同, 一般范围是 $0.045\sim 0.050 \text{ mL}$ 。

终点误差计算是分析化学课程的重点，在传统课程体系中也是难点。但是，使用去公式化计算策略，终点误差的计算不再困难。

终点误差以 E_t 表示，传统课程体系多采用浓度定义式，去公式化课程体系则采用体积定义式，其形式如下：

$$E_t = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\% = (R - 1) \times 100\%$$

式中， V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示终点和化学计量点时滴定剂的加入体积； $R = \frac{V_{ep}}{V_{sp}}$ ， R 的引入是为了减少一个变量，以提高 E_t 的计算效率。

体积定义式不仅统一了四大滴定的终点误差计算，而且具有良好的计算实用性。计算有两个关键点：①以 V_{sp} 表示出被测物溶液的体积；②滴定体系的基本等量关系式。

如果以 V_X 表示被测物溶液的体积，那么 V_X 和 V_{sp} 之间存在确定的比例关系：

$$V_X = kV_{sp}$$

式中， k 为比例系数；设被测物 X 和滴定剂 T 的化学反应计量关系为 $nX \sim mT$ ，以 c_X 和 c_T 分别表示二者的分析浓度，那么 $k = \frac{nc_T}{mc_X}$ 。值得指出的是，很多习题设定 $mc_X = nc_T$ ，所以 $V_X = V_{sp}$ 。这种设定使滴定剂加入体积和被测物溶液体积相近，便于滴定操作，当然也方便计算，但是不可误认为 V_{sp} 就是被测物溶液的体积。

基本等量关系式因不同滴定体系而异，在酸碱滴定、配位滴定/沉淀滴定和氧化还原滴定中分别是电荷平衡式、物料平衡式和能斯特方程。

终点误差计算的核心思路是：将滴定体系的基本定量关系式整理为关于 R 的方程(整理方法在相应例题中有详细说明)，然后计算出 R 。

▶▶ 准确滴定判别

终点时，对颜色变化的目测存在不确定性，会导致误差。通常情况下，这种误差较小。但是，如果这种误差超出了允许范围(一般是 $\pm 0.1\%$)，那么该滴定方案就无法准确实施。判断仅由目测不确定性导致的终点误差是否超出允许范围，就是“准确滴定判别”。准确滴定判别是应用或者设计一个滴定方案的首要步骤。

在不同类型的滴定分析中，目测的不确定性具有不同的定量表现：酸碱滴定中，这种不确定性致使 pH_{ep} 偏离 pH_{sp} 0.2个单位；配位滴定中，这种不确定性致使 pM'_{ep} 偏离 pM'_{sp} 0.2个单位($pM' = -\lg[M']$ ， $[M']$ 为金属离子 M 的表观浓度)。

从计算上看，准确滴定判别就是终点误差的计算，可以采用上面介绍的基于体积定义式的计算方法。

准确滴定判别还有另外一种计算方法，即判断滴定突跃是否大于0.4个单位。这种方法与终点误差法等价，但计算效率更高，详见相关章节中的例题。

▶▶ 滴定突跃

在化学计量点附近，由于被测物消耗殆尽，溶液的某种与之相关的性质会随滴定剂

的继续加入而发生急剧变化。例如，酸碱滴定中溶液会发生由酸到碱，或者由碱到酸的翻转；配位滴定中的金属离子会发生由常量组分到微量组分的翻转；氧化还原滴定中溶液会发生由氧化剂到还原剂，或者由还原剂到氧化剂的翻转。这种翻转是急剧的，是一种“突跃”(jump)。

定量地看，滴定突跃是指滴定剂实际加入体积分别为理想值(即 V_{sp})的 99.9%和 100.1%时¹⁾，平衡体系的某种性质的变化范围。以酸碱滴定为例，滴定突跃是指滴定剂加入体积分别为 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 时，平衡体系的 pH 范围。0.999 和 1.001 这两个数值源自滴定分析的允许误差 $\pm 0.1\%$ (见前面介绍的“滴定分析的固有误差”)。显然，如果允许误差为 $\pm 0.2\%$ ，那么滴定突跃端点对应的滴定剂加入体积分别为 $0.998V_{sp}$ 和 $1.002V_{sp}$ 。

滴定突跃的一个重要作用是选择指示剂。如果指示剂能够在滴定突跃范围内变色，指示实验者终止滴定，那么滴定剂的实际加入体积介于 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ ，终点误差就在允许范围 $\pm 0.1\%$ 之内。

滴定突跃的另一个重要作用是准确滴定判别：如果滴定突跃小于 0.4 个单位，则无法准确滴定——目测不确定性导致的 ± 0.2 单位的偏移使滴定剂加入体积处于 $0.999V_{sp} \sim 1.001V_{sp}$ 范围之外，终点误差超出 $\pm 0.1\%$ 。

▶▶ 滴定曲线

滴定过程中，平衡体系的某种性质，如酸碱滴定中的 pH，或者氧化还原滴定中的电势，随着滴定剂的加入而连续变化。这一变化遵循确定的函数关系，其图像是滴定曲线 (titration curve)。滴定曲线的横坐标为滴定剂加入体积 V ，纵坐标视具体滴定体系而定：酸碱滴定为 pH，配位滴定为 pM' ($pM' = -\lg[M']$ ， $[M']$ 为金属离子 M 的表观浓度)，氧化还原滴定为体系电势 E ，沉淀滴定为 pX ($pX = -\lg[X]$ ，X 表示被滴定物)。

在化学计量点前后，参与滴定反应的离子的浓度变化极大，呈现数量级上的差异，所以滴定曲线的纵坐标是离子浓度的负对数值，以清楚地显示数量级差异。氧化还原滴定曲线的情况有所不同，具体说明参见第 5 章 5.5 节。

滴定曲线不仅直观地显示化学平衡体系性质在滴定过程中的变化，而且能够用于定量计算。以图 1.1 中的酸碱滴定曲线为例，根据易知的 V_{sp} 可以获得重要参数 pH_{sp} ；根据 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 可以获得滴定突跃，从而进行准确滴定判别或者指示剂选择；根据指示剂变色点 pH_{ep} 可以获得 V_{ep} ，进而通过体积定义式(见前面介绍的“终点误差”)计算出终点误差。

上述定量计算需要高精度的滴定曲线。然而，传统绘制方法难以提供高精度滴定曲线所需的大量数据点²⁾。为了解决这一问题，去公式化课程体系采用反函数或者隐函数

1) 易知，这两种情况下的终点误差分别是 -0.1% 和 0.1% 。

2) 传统方法只计算决定曲线形状的几个关键数据点，然后通过光滑曲线连接这些数据点即完成绘制(由于数据点有限，直线连接无法得到光滑的滴定曲线)。这样绘制的滴定曲线同真实曲线具有相近的轮廓，可以用于定性说明，然而(有限)数据点之外是(大量)不准确的曲线，在化学计量点附近尤其如此，故不能满足定量计算的精度要求。

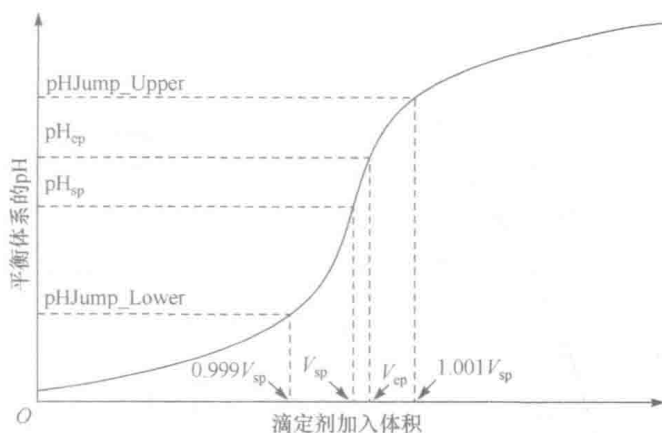


图 1.1 酸碱滴定曲线

pH_{sp} 和 pH_{ep} 分别表示化学计量点和滴定终点时平衡体系的 pH, V_{sp} 和 V_{ep} 表示对应的滴定剂加入体积; $\text{pH}_{\text{Jump_Lower}}$ 和 $\text{pH}_{\text{Jump_Upper}}$ 分别表示滴定突跃端点

来绘制滴定曲线¹⁾, 不仅可以避免求解复杂代数方程, 而且便于程序实现, 绘制方法参见相应章节。

1.2 经典解析策略

化学平衡经典解析策略是一种“公式化”策略, 被分析化学教科书广泛采用, 其特点体现在各种计算实例中, 例如图 1.2 所示的 pH 计算。

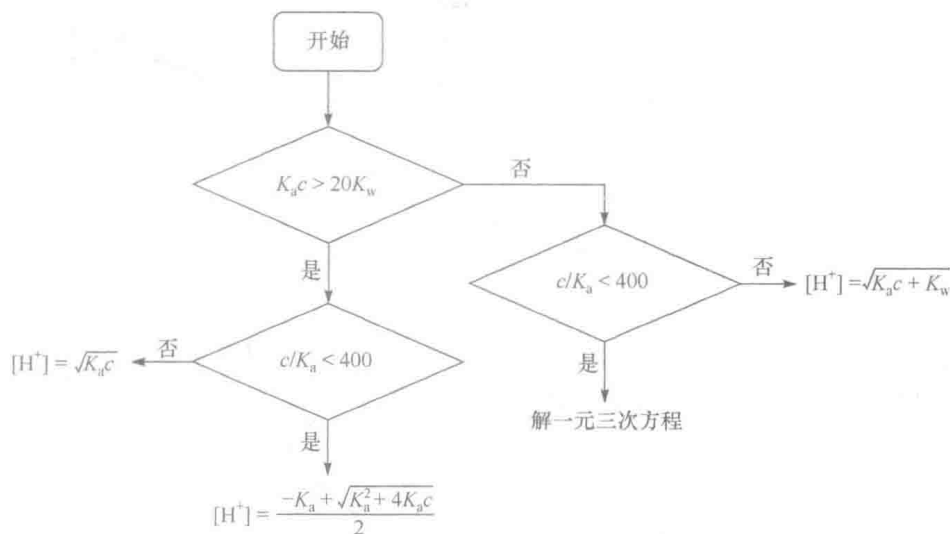
图 1.2 一元弱酸 HB 溶液(分析浓度 c) pH 的“公式化”计算

图 1.2 显示, 对于一元弱酸 pH 的计算, 经典策略提供了 3 个公式以及相应的适用

1) 邵利民. 2016. 通过反函数或者隐函数快速准确地绘制滴定曲线. 化学通报, 79(2): 187-191.

条件¹⁾；需要记忆的内容较多，但是公式足够简单。数量众多、运算简单的算式体现了经典策略的第一个特点：记忆换运算。

为了获得简单计算公式，公式推导过程中经常使用近似处理。事实上，绝大多数算式必须借助近似处理才能得到。这就是经典策略的第二个特点：近似换简化。

近似处理是经典策略所倚重的手段，这是因为早期个人计算工具比较简陋，无法高效完成精确求解中的复杂运算。简化同时也是经典策略的一个显著优势：用简单计算工具就能够得到比较准确的结果。然而，当这种优势因为个人计算设备高度发达而不再显著时，经典策略的缺点越发明显。

经典策略的记忆负担较重，需要记忆太多的公式及其适用条件。机械记忆在学习和考试占的比例太大，既不利于化学平衡知识的深入学习，也导致学习兴趣的减退。

经典策略的应用范围有限。计算公式虽然简单，但是并非普适，仅适用于特定化学平衡问题。如果无公式可用，经典策略便无能为力。所以，经典策略对复杂化学平衡问题，不是过度简化以勉强适应(不是针对此类问题的)计算公式，就是干脆不予讨论。

经典策略的统一性较差。以酸碱平衡为例，一元弱酸、多元弱酸、酸式盐的 pH 计算公式差异很大。本质上相同的化学平衡被划分为不同类型，只是为了能够推导出相应的简单公式。

这些表面上的缺点反映了经典策略的深层次问题：暗示分析化学的技术性。经典策略众多的实用公式、难以掌握的技巧以及无法解决复杂问题，这都是一门技术所具有的特点。所以，经典策略在努力完成计算的同时，无意突出分析化学的技术性，尽管每一位分析化学教师在课程开始时都会强调“20 世纪初，分析化学由技术成为科学”。

“记忆换运算”和“近似换简化”都有一定的负作用，而后者尤甚。近似手段方便实用，然而会导致不精确的思维方式，不利于科学思维的培养。近似处理是一种有代价的捷径，捷径固然有用(当然也有限)，但不应该当作首要解决方案。

1.3 去公式化解析策略

顾名思义，去公式化解析策略不再使用导出公式解决化学平衡问题。这种策略的理论框架如图 1.3 所示。去公式化策略首先列出基本等量关系，然后针对需要求解的未知量，进行目标性整理和推导，得到方程，最后通过解方程或者绘图方式得到未知量的值。

图 1.4 是一元弱酸溶液 pH 的“去公式化”计算方式：首先列出电荷平衡式(这是酸碱平衡中的基本等量关系)；然后使用分布分数，获得关于 $[H^+]$ 的方程，即所谓目标性推导—— $[H^+]$ 是求解目标；最后通过软件解方程得到 $[H^+]$ 。通过与图 1.2 对比，读者可以发现去公式化策略与经典策略的不同之处。

1) 有研究认为应该是 5 个计算公式，每个公式的适用条件也更复杂。

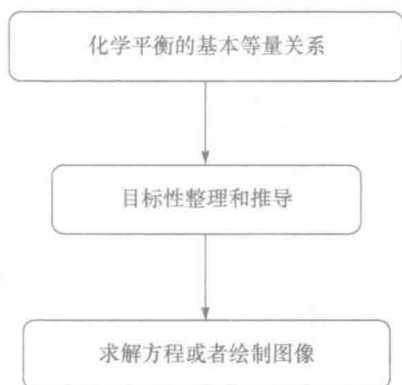
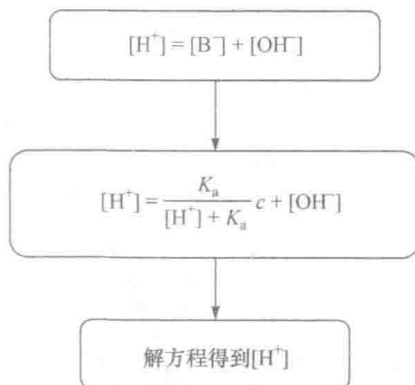


图 1.3 “去公式化”计算策略的理论框架

图 1.4 一元弱酸 HB 溶液(分析浓度 c)pH 的“去公式化”计算

去公式化策略具有以下优点：

1. 不再包含大量导出公式及其适用条件，记忆负担极轻；
2. 不再引入近似处理，能够实施准确计算；
3. 为不同类型的化学平衡问题提供了统一求解思路；
4. 能够解决经典策略无能为力的复杂化学平衡问题；
5. 将注意力集中在化学平衡问题的分析层面，而非求解层面。

第 3 条说明的是：图 1.3 所示的理论框架适用于分析化学各种计算类型，包括离子浓度、终点误差、准确滴定判别等。

1.3.1 去公式化解析策略中的等量关系

在化学平衡的定量解析中，常见三种等量关系，分别是物料平衡式(mass balance equation, MBE)、电荷平衡式(charge balance equation, CBE)和质子平衡式(proton balance equation, PBE)。

MBE 是独立等量关系，且适用于酸碱、配位、氧化还原和沉淀四大平衡。CBE 也适用于四大平衡，却不是一个独立条件(CBE 可以由 MBE 导出的证明参见附录 3)。尽管如此，CBE 仍然用于酸碱平衡，详细解释参见第三章 3.1.2。PBE 不独立于 MBE(证明参见附录 4)，而且仅适用于酸碱平衡；比 CBE 更难列出，故不推荐使用。等量关系的使用原则如下：

1. 酸碱平衡中使用 CBE；
2. 配位、氧化还原和沉淀平衡中使用 MBE；
3. 多种平衡共存时(不包括酸碱平衡)，使用 MBE；
4. 多种平衡中如果包括酸碱平衡，使用 MBE 和 CBE；
5. 求解中不必使用所有的 MBE。

一个溶液平衡体系只有一个 CBE，但可以有多个 MBE。需要指出：一个溶液体系的所有 MBE 并非完全独立，如例 1.3 共列出 7 个 MBE，但只有 4 个是独立的。

1.3.2 物料平衡式的建立方法

物料平衡式 MBE 是化学平衡定量解析中最重要的等量关系，其建立规则如下：

1. 基于化合物的分子构成列出等式；
2. 如果有化学反应，那么“反应剩余+反应消耗-其他来源 = 总量”；
3. “反应消耗”根据化学反应计量关系列出。

下面是一些实例。需要指出的是，定量解析时不必列出所有 MBE，尤其是简单问题；如果平衡体系比较复杂、未知量较多时，那么需要列出足够的 MBE。另外，根据不同规则列出的 MBE 可能相同，如例 1.3 中(4)、(6)两式相同，(5)、(7)两式也相同。

简单体系的 MBE

难度：★★☆☆☆

例 1.1 写出 Na_3PO_4 溶液的 MBE。

解 根据 Na_3PO_4 的分子构成和化学反应计量关系，得到如下 MBE：

$$\underbrace{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]}_{\text{水解消耗的 } \text{PO}_4^{3-}} = \frac{[\text{Na}^+]}{3} \quad (1)$$

根据 H_2O 的分子构成和化学反应计量关系，得到另一个 MBE：

$$[\text{H}^+] + \underbrace{3[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]}_{\text{磷酸根水解消耗的 } \text{H}^+} = [\text{OH}^-] \quad (2)$$

值得指出的是，(1)×3-(2)所得等式即是该溶液的 CBE。这既说明 CBE 的不独立性，也说明 CBE 的高效性——CBE 比(1)(2)两式更易列出，且不易出错。

复杂体系的 MBE

难度：★★★★☆☆

例 1.2 写出 FeCl_3 和 NaF 混合溶液的 MBE。

解 Fe^{3+} 与 F^- 发生配位反应，所以溶液组分包括 Fe^{3+} , Cl^- , Na^+ , F^- , FeF^{2+} , FeF_2^+ , FeF_3 , FeF_5^{2-} 。

根据 FeCl_3 的分子构成和化学反应计量关系，得到如下 MBE：

$$\underbrace{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeF}^{2+}] + [\text{FeF}_2^+] + [\text{FeF}_3] + [\text{FeF}_5^{2-}]}_{\text{配位反应消耗的 } \text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Cl}^-]}{3} \quad (1)$$

根据 NaF 的分子构成和化学反应计量关系，得到另一个 MBE：

$$\underbrace{[\text{F}^-] + [\text{FeF}^{2+}] + 2[\text{FeF}_2^+] + 3[\text{FeF}_3] + 5[\text{FeF}_5^{2-}]}_{\text{配位反应消耗的 } \text{F}^-} = [\text{Na}^+] \quad (2)$$

值得指出的是, (1)×3-(2)所得等式即是该溶液的 CBE。

复杂体系的 MBE

难度: ★★★★★

例 1.3 写出 $K_2Cr_2O_7$ 、 $FeSO_4$ 和 HCl 混合溶液的 MBE。

解 $Cr_2O_7^{2-}$ 与 Fe^{2+} 发生如下氧化还原反应, 所以溶液组分包括 K^+ , $Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , Cl^- , Cr^{3+} , Fe^{3+} 。



根据 $K_2Cr_2O_7$ 的分子构成和化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$[Cr_2O_7^{2-}] + \underbrace{\frac{[Cr^{3+}]}{2}}_{\text{反应消耗的 } Cr_2O_7^{2-}} = \frac{[K^+]}{2} \quad (1)$$

根据 $FeSO_4$ 的分子构成和化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$[Fe^{2+}] + \underbrace{[Fe^{3+}]}_{\text{反应消耗的 } Fe^{2+}} = [SO_4^{2-}] \quad (2)$$

根据化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$3[Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] \quad (3)$$

根据 HCl 的分子构成和化学反应计量关系, 得到如下两个 MBE:

$$[H^+] + \underbrace{7[Cr^{3+}]}_{\text{反应消耗的 } H^+} - \underbrace{[OH^-]}_{\text{H}_2O \text{ 贡献的 } H^+} = [Cl^-] \quad (4)$$

$$[H^+] + \underbrace{\frac{7}{3}[Fe^{3+}]}_{\text{反应消耗的 } H^+} - \underbrace{[OH^-]}_{\text{H}_2O \text{ 贡献的 } H^+} = [Cl^-] \quad (5)$$

根据 H_2O 的分子构成和化学反应计量关系, 得到如下两个 MBE:

$$[H^+] + \underbrace{7[Cr^{3+}]}_{\text{反应消耗的 } H^+} - \underbrace{[Cl^-]}_{\text{HCl 贡献的 } H^+} = [OH^-] \quad (6)$$

$$[H^+] + \underbrace{\frac{7}{3}[Fe^{3+}]}_{\text{反应消耗的 } H^+} - \underbrace{[Cl^-]}_{\text{HCl 贡献的 } H^+} = [OH^-] \quad (7)$$

容易发现: (4)、(6)两式相同, (5)、(7)两式也相同。将(3)式代入(4)式可以得到(5)式, 所以, (4)~(7)四式中只有一个独立等式。

复杂体系的 MBE

难度：★★★★☆☆

例 1.4 写出 KBrO_3 和 NaBr 混合溶液的 MBE。

解 BrO_3^- 与 Br^- 发生如下氧化还原反应，所以溶液组分包括 K^+ , BrO_3^- , Na^+ , Br^- , Br_2 。



根据 KBrO_3 的分子构成和化学反应计量关系，得到如下 MBE：

$$[\text{BrO}_3^-] + \underbrace{\frac{[\text{Br}_2]}{3}}_{\text{反应消耗的 } \text{BrO}_3^-} = [\text{K}^+] \quad (1)$$

根据 NaBr 的分子构成和化学反应计量关系，得到如下 MBE：

$$[\text{Br}^-] + \underbrace{\frac{5[\text{Br}_2]}{3}}_{\text{反应消耗的 } \text{Br}^-} = [\text{Na}^+] \quad (2)$$

根据 H_2O 的分子构成和化学反应计量关系，得到如下 MBE：

$$[\text{H}^+] + \underbrace{2[\text{Br}_2]}_{\text{反应消耗的 } \text{H}^+} = [\text{OH}^-] \quad (3)$$

值得指出的是，(1) + (2) - (3) 所得等式即是该溶液的 CBE。

复杂两相体系的 MBE

难度：★★★★☆☆

例 1.5 写出沉淀 MnS 溶解平衡体系的 MBE。

解 将固体 MnS 置于纯水中，沉淀溶解出 Mn^{2+} 和 S^{2-} ；部分 S^{2-} 水解，生成 HS^- 和 H_2S ；水解导致溶液 OH^- 增加，致使 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀出现。关于这一复杂体系的分析以及沉淀 MnS 溶解度的计算，参见本书配套教材《分析化学》(邵利民，科学出版社，2016) 例题 6.5。

根据 MnS 的分子构成和化学反应计量关系，得到如下 MBE：

$$\underbrace{[\text{Mn}^{2+}] + [\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}]}_{\text{沉淀消耗的 } \text{Mn}^{2+}} = \underbrace{[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]}_{\text{水解消耗的 } \text{S}^{2-}} \quad (1)$$

其中， $[\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}]$ 表示 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀的假想浓度，只是为了建立 MBE，并非实际情况。

根据 H_2O 的分子构成，得到如下 MBE：

$$\underbrace{[\text{H}^+] + [\text{HS}^-] + 2[\text{H}_2\text{S}]}_{\text{水解消耗的 } \text{H}^+} = \underbrace{[\text{OH}^-] + 2[\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}]}_{\text{沉淀消耗的 } \text{OH}^-} \quad (2)$$

值得指出的是，(1)×2 + (2) 所得等式即是该溶液的 CBE。