

《分析化学》（第二版）主要修订内容

（仅供中国科学技术大学师生学习）

第一章主要修订内容

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)。

以 HAc 溶液为例，将 m mol HAc 加入到一定量蒸馏水中，配制成体积为 V L 的溶液，那么 HAc 的分析浓度表示为 c_{HAc} ， $c_{\text{HAc}} = \frac{m}{V}$ 。当然，由于离解，溶液中 HAc 分子的实际浓度(即平衡浓度)小于 c_{HAc} 。

再如 Zn^{2+} - NH_3 溶液，将 n mol Zn^{2+} 与 m mol NH_3 溶于水，配制成体积为 V L 的溶液，那么 Zn^{2+} 的分析浓度表示为 $c_{\text{Zn}^{2+}}$ ， $c_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{n}{V}$ ； NH_3 的分析浓度表示为 c_{NH_3} ， $c_{\text{NH}_3} = \frac{m}{V}$ 。由于 Zn^{2+} - NH_3 配离子的生成， Zn^{2+} 和 NH_3 的实际浓度(即平衡浓度)分别小于 $c_{\text{Zn}^{2+}}$ 和 c_{NH_3} 。

溶质的分析浓度与相关组分的平衡浓度之间存在等量关系。以 HAc 溶液为例，这种等量关系可以表示为 $[\text{Ac}^-] + [\text{HAc}] = c_{\text{HAc}}$ 。以 Zn^{2+} - NH_3 溶液为例，等量关系包括 $[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c_{\text{Zn}^{2+}}$ (基于 Zn 列出，与 $[\text{NH}_3]$ 无关)和 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3}$ (基于 NH_3 列出，与 $[\text{Zn}^{2+}]$ 无关)。

这种等量关系称为物料平衡式(mass/material balance equation, MBE)，在化学平衡定量解析中具有重要作用，系统介绍参见后面“化学平衡中的等量关系”条目。

►► 表观浓度

表观浓度(apparent concentration)是一个专门设计的概念，目的是简化 EDTA 配位滴定中的复杂计算，详细解释参见第 4 章 4.1.1。

►► 活度

平衡常数是一个常见概念，以化学平衡 $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$ 为例，其平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

平衡常数在计算中具有重要作用。但是，这种通过浓度定义的平衡常数受溶液离子的影响(包括 A^+ 和 B^- 之外的离子，即使这些离子不与 A^+ 或者 B^- 反应)，所以不是一个真正热力学常数。离子浓度越高、电荷数越大，影响越严重。为了克服这种影响，对离子浓度进行如下修正：

$$a_{\text{A}^+} = \gamma_{\text{A}^+}[\text{A}^+], \quad a_{\text{B}^-} = \gamma_{\text{B}^-}[\text{B}^-]$$

其中， a_{A^+} 和 a_{B^-} 分别称为离子 A^+ 和 B^- 的活度(activity)，可以理解为经过修正的浓度；修正项 γ_{A^+} 和 γ_{B^-} 称为活度系数(activity coefficient)。注意这种修正只用于离子浓度，中性分子浓度不需要修正(或者说中性分子的活度系数为 1， $a_{\text{AB}} = [\text{AB}]$)。

通过上述修正，得到热力学平衡常数，称为活度常数，以 K^0 表示：

$$K^0 = \frac{a_{\text{A}^+}a_{\text{B}^-}}{a_{\text{AB}}}$$

可见，活度常数 K^0 与浓度常数 K 具有相同的表达式，只是以活度替换浓度。本例中， K^0 和 K 之间的关系为 $K^0 = \gamma_{\text{A}^+}\gamma_{\text{B}^-}K$ 。

活度系数通常小于 1，离子强度(ionic strength)越大，活度系数越小。离子强度是反映溶液性质的一个量，与溶液中所有离子的浓度和电荷数有关。活度系数可以通过德拜-休克尔公式计算，这里不再赘述，感兴趣的读者可以参考物理化学教材。

浓度常数不是真正的热力学常数，所以溶液中不参加反应的离子也会影响化学平衡。向上例溶液加入不与 A^+ 和 B^- 反应的“惰性”电解质，那么溶液离子强度增大，活度系数 γ_{A^+} 和 γ_{B^-} 减小，浓度常数 K 增大(活度常数不变)，平衡向右移动。

以上是定量角度的介绍。定性地看，阳离子吸引阴离子在其周围聚集，这些阴离子形成了所谓的“离子氛”(ionic atmosphere)；同样地，阴离子周围是阳离子形成的离子氛。离子氛减弱了被其包围的离子之间的相互作用，定量表现为小于 1 的活度系数。上例中， A^+ 和 B^- 的离子氛减小二者结合为 AB 的趋势，定量表现为浓度常数变大。

精确计算应该使用活度和活度常数，但是比较复杂。使用浓度和浓度常数的计算相对简单得多，对稀溶液而言误差也不大(离子强度较低时活度系数约等于 1)，所以仍然广泛应用。

► 滴定

滴定(titration)是一种经典定量分析方法。首先选取能与被测物完全反应的某种化学物质，配制成浓度已知的标准溶液，此为滴定剂(titrant)。然后，将滴定剂通过滴定管(burette)滴加到被测物溶液(titrant)中，以这样一种非常精细的方式逐渐消耗被测物，而又不致过量时终止滴加。终止状态由一种称为指示剂(indicator)的化学物质来指示。最后，基于化学反应计量关系，从参与反应的试剂的量计算出被测物的量。

典型的滴定分析中，被测物溶液置于锥形瓶(有时是烧杯)，标准溶液则通过滴定管加入，这也是标准溶液有时被称为滴定剂的原因。但是在某些滴定分析中，标准溶液置于锥形瓶，通过滴定管滴加的是被测物溶液。

► 标准溶液

标准溶液(standard solution)是已知准确浓度的、常规条件下稳定的溶液。它是滴定分析的已知信息。标准溶液可以直接配制，如 $K_2Cr_2O_7$ 溶液；也可以先粗略配制，然后通过标定获得其准确浓度，如低浓度 NaOH 溶液^①。

► 基准物质

基准物质(primary standard)是直接配制标准溶液或标定其他溶液的物质，如酸碱滴定中的邻苯二甲酸氢钾、氧化还原滴定中的 $K_2Cr_2O_7$ 。基准物质应该满足：①组成与其化学式一致；②高纯度(>99.9%)；③常规条件下稳定；④滴定分析时没有副反应；⑤有较大的摩尔质量。

常见的基准物质及其适用对象参见附表 7.1。

① 低浓度 NaOH 溶液比较稳定，一次滴定分析中可以暂时置于玻璃烧杯，而不必考虑与空气中 CO_2 或者与玻璃的反应。如果长期保存，NaOH 溶液应置于塑料试剂瓶。有实验表明，将 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液置于玻璃烧杯煮沸 1 h 后，与玻璃的反应导致其浓度降低约 10%。

反函数或者隐函数方法同样适用于配位滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定曲线的高效绘制。

►► 化学平衡中的等量关系

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 依据质量守恒定律, 是指溶液中来自同一化合物的所有组分的总量保持不变。例如, 将 m mol 纯乙酸溶于水, 制备成体积为 V L 的溶液。此溶液中, 组分 HAc 与 Ac^- 会达到平衡, 但是无论平衡如何移动, 二者物质的量之和恒等于 m mol。

MBE 具有计算实用性的定义是: 某化合物的分析浓度等于所有相关组分的平衡浓度乘以相应系数之和。对于上例, MBE 可以写作 $[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = c_{\text{HAc}}$, 其中 $c_{\text{HAc}} = \frac{m}{V}$ 。

CBE 依据溶液电中性原理, 是指正电荷的浓度等于负电荷的浓度。溶液中的各种离子明确后, CBE 容易列出, 且不易出错。一般约定将正离子的浓度写在等号左侧, 负离子的浓度写在等号右侧。

PBE 依据布朗斯特酸碱理论, 是指酸碱平衡体系中失质子组分的浓度之和等于得质子组分的浓度之和。质子得失组分需要通过所谓的“质子参考水准”来确定。

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 仍然广泛用于酸碱平衡, 详细解释参见第 3 章 3.1.1。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。

化学平衡体系定量解析中, 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. 解析时不必使用所有的 MBE

一个化学平衡体系只有一个 CBE, 却可以有多个 MBE。需要指出: 一个化学平衡体系的所有 MBE 并非完全独立, 如例 1.2 共列出 7 个 MBE, 但只有 4 个是独立的。

►► 物料平衡式建立规则

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

需要指出的是, 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

1.2 中(4)、(6)两式相同、(5)、(7)两式也相同。

例 1.1

简单体系的物料平衡式；低难度

写出 Na_2CO_3 溶液的物料平衡式 MBE。

解 根据 Na_2CO_3 的分子构成和水解反应计量关系，得到 MBE：

$$\underbrace{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}_{\text{等于水解消耗的}\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{Na}^+]}{2} \quad (1)$$

根据 H_2O 的分子构成和水解反应计量关系，得到 MBE：

$$\underbrace{[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]}_{\text{等于}\text{CO}_3^{2-}\text{水解消耗的}\text{H}^+} = [\text{OH}^-] \quad (2)$$

值得指出的是，(1)×2-(2)整理后得到 $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$ ，即是该溶液的电荷平衡式 CBE。本例既说明 CBE 的不独立性，也说明 CBE 的高效性——CBE 更易列出，且不易出错。

例 1.2

反应体系的物料平衡式；低难度

写出 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 FeSO_4 和 HCl 混合溶液的 MBE。

解 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 Fe^{2+} 发生如下氧化还原反应，所以溶液组分包括 K^+ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 Cl^- 、 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 。



根据 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的分子构成和化学反应计量关系，得到 MBE：

$$\underbrace{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{2}}_{\text{等于反应消耗的}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{[\text{K}^+]}{2} \quad (1)$$

根据 FeSO_4 的分子构成和化学反应计量关系，得到 MBE：

$$\underbrace{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]}_{\text{等于反应消耗的}\text{Fe}^{2+}} = [\text{SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

根据化学反应计量关系，得到 MBE：

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

根据 HCl 的分子构成和化学反应计量关系，得到两个 MBE：

$$\underbrace{[\text{H}^+] + 7[\text{Cr}^{3+}]}_{\text{等于反应消耗的}\text{H}^+} - \underbrace{[\text{OH}^-]}_{\text{等于}\text{H}_2\text{O}\text{贡献的}\text{H}^+} = [\text{Cl}^-] \quad (4)$$

$$[\text{H}^+] + \underbrace{\frac{7}{3}[\text{Fe}^{3+}]}_{\text{等于反应消耗的H}^+} - \underbrace{[\text{OH}^-]}_{\text{等于H}_2\text{O贡献的H}^+} = [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

根据 H_2O 的分子构成和化学反应计量关系，得到两个 MBE:

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

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

可以发现: (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。

►► 化学平衡定量解析的理论框架

传统分析化学课程体系中, 化学平衡和滴定分析方面的计算通过各种公式完成。这种“公式化”策略被分析化学教科书广泛采用。公式数量众多且有适用条件, 但是运算足够简单(仅需计算器), 体现了传统策略的第一个特点: 记忆换运算。绝大多数公式在推导过程中使用近似手段(以避免复杂运算), 体现了传统策略的第二个特点: 近似换简化。

传统策略的记忆负担较重, 而且不能解决复杂化学平衡问题, 因为无公式可用; 有些情况下近似手段会导致显著误差。此外, 众多公式也割裂了化学平衡定量解析的内在统一性。

本书采用一种新型的“去公式化”策略, 其理论框架如图 1.2 所示。去公式化策略首先列出基本等量关系式(参见前面“化学平衡中的等量关系”条目), 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。该理论框架适用范围广、记忆负担轻, 而且能够对复杂化学平衡问题实施精确求解。本书中各类计算均基于这一理论框架。

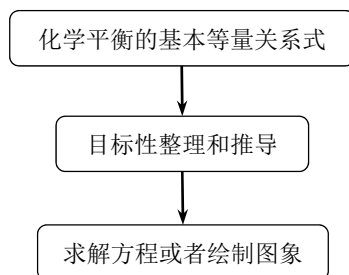


图 1.2 “去公式化”计算策略的理论框架

第二章主要修订内容

字。单位换算不能改变有效数字。例如,测量值 5.7 g, 如果以毫克为单位, 应写作 5.7×10^3 mg, 而不是 5700 mg。测量值的记录应该采用科学计数法, 以明确表示出有效数字。

如果测量值参与运算, 那么必须对最终运算结果进行修约, 删去计算产生的多余数字。之所以修约, 原因是有效数字反映仪器测量精度, 运算结果也必须体现这一性质。修约规则是“四舍六入五成双”: “四舍六入”容易理解; “五成双”是指被截数字 5 可进可舍, 以使被保留数字成为双数, 不过 5 后面如果还有数字, 就只进不舍。例如, 对 1.235、1.245、1.2351、1.2451 进行修约、保留三位有效数字, 结果为 1.24、1.24、1.24、1.25。

以上是数值修约规则, 至于最终结果需要保留多少位有效数字, 视具体运算而定。对于加减运算, 以小数位数最少的数值为基准。对于乘除运算, 以有效数字位数最少的数值为基准; 如果数值的第一个有效数字是 9, 那么可以多计一位有效数字。例如 9.08、0.092, 参与乘除运算时, 可视为分别具有四位、三位有效数字。乘除运算的这种约定可以为结果增加一个有效数字, 而相对误差基本不变($\frac{0.01}{9.08} \approx \frac{0.01}{10.08}$)。

一个具有 N 位有效数字的值取常用对数, 对数值的尾数修约为 N 位, 首数不计入有效数字。例如, 某长度测量值 1.2 km, 两位有效数字, 其对数值因此保留两位小数, 即 $\lg 1.2 = 0.08$ 。以厘米为单位时, 该测量值为 1.2×10^5 cm, 幂指数 5 仅用于单位换算, 并不影响有效数字位数; 1.2×10^5 取对数后, 幂指数 5 成为对数首数, 当然也不能影响结果的有效数字位数, 所以 $\lg(1.2 \times 10^5) = 5.08$ 具有两位有效数字, 而非三位。

反常用对数的运算规则同上。例如 $\text{pH} = 10.76$, 表明氢离子浓度具有两位有效数字, 所以 $[\text{H}^+] = 1.7 \times 10^{-11}$, 不能取四位有效数字。

下面是一些运算结果的有效数字修约实例, 其中基准数值以粗体显示。

6.4503	6.4503		
5.62	5.62		
+ 0.071	× 0.071	$\lg 0.00224 =$	$\lg^{-1}(3.42) =$
12.1413	2.5737...	-2.2697...	2.6302... × 10 ³
↓ 修约	↓ 修约	↓ 修约	↓ 修约
12.14	2.6	-2.270	2.6 × 10 ³
小数点后 保留 2 位	保留 2 位 有效数字	保留 3 位有效数字 首数不计入有效数字	保留 2 位有效数字 首数不计入有效数字

如果算式比较复杂, 那么先完成计算, 过程中保持精度, 不修约中间结果; 对算式进行分析以确定最终结果的有效数字位数, 最后修约。例如 $\frac{1.033 \times (25.16 - 21.47)}{0.1179}$, 计算结果为 32.3305..., 分析算式后发现, 其中减法结果只有 3 位有效数字, 所以最终结果修约为 32.3。

分步计算时, 如果不得不暂存中间结果, 那么尽量多保留几位数字, 以减小数值计算中截断误差的累积。本书的某些例题, 中间结果比应该修约的多保留两位数字即是出于这种考虑。

1. 频数分布

下面通过一个例子解释随机变量及其分布。

对真实长度为 1.00 cm 的物体进行 200 次长度测量，并且假设不存在任何系统误差(尺子没有问题，测量者能够客观读取数据等)。通过测量值的图象，可以发现两个有趣现象。现象之一如图 2.1(a)所示，测量值都相当接近，只在数值 1 附近波动，说明随机因素的影响程度不大。现象之二如图 2.1(b)的频数分布所示，离群值只是少数，而且离群越远，数量越少。

当测量值无限多、频数分布的分组组距无限短时，频数分布变成连续形式，这就是概率密度曲线(probability density curve)。

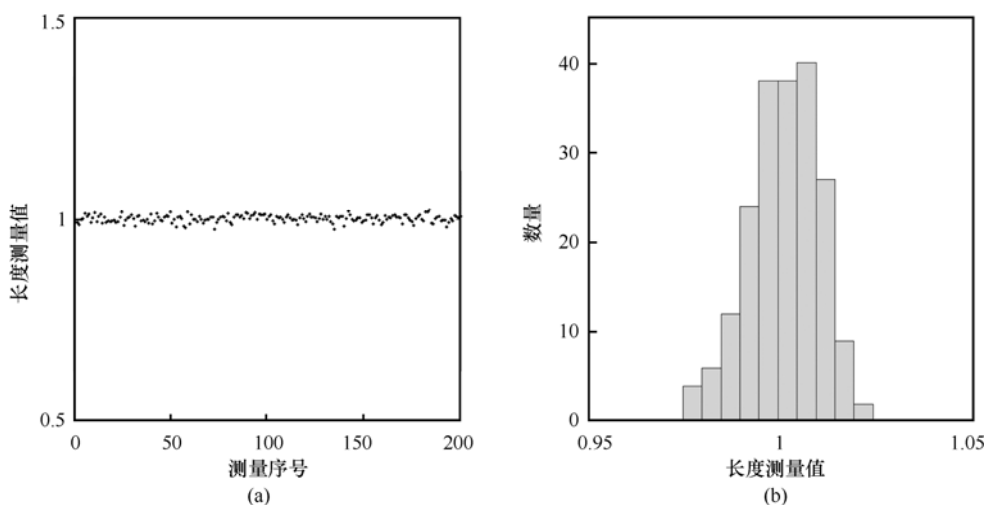


图 2.1 200 个长度测量值(a)及其频数分布(b)

2. 随机变量的概率密度和累积概率

概率密度曲线是概率密度(以 p 表示)与随机变量取值(以 x 表示)的关系曲线。概率密度有些抽象，其积分却是我们熟悉的概率。概率密度在某区间上的积分，即曲线在此区间上围成的面积^①，就是随机变量取值落入此区间的概率。在图 2.2(a)的示例中，三个不同区域的面积分别为 A 、 B 和 C ，含义是随机变量取值落入区间 $(-\infty, -1]$ 、 $[-1, 1]$ 和 $[1, \infty)$ 的概率；落入区间 $[-1, 1]$ 之外的概率等于 $A + C$ 。显然，概率密度曲线在实数域上围成的面积为 1。

概率密度曲线代表的函数称为概率密度函数 (probability density function, PDF)。如果图 2.2(a)中的 PDF 表示为 $p(x)$ ，那么可以得到上述结论的数学等价： $A = P\{X < -1\} = \int_{-\infty}^{-1} p(x)dx$ 、 $B = P\{-1 < X < 1\} = \int_{-1}^1 p(x)dx$ 、 $C = P\{X > 1\} = \int_1^{\infty} p(x)dx$ 、 $A + C = 1 - \int_{-1}^1 p(x)dx$ 、 $\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1$ 。

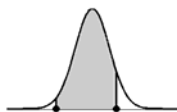
① 连续型随机变量取某一确定值的概率是零。因此，谈及连续型随机变量的取值区间时，是否包括端点无关紧要。

例 2.5

正态分布；低难度

随机变量 $X \sim N(20, 2)$ ，求 X 的取值落入区间 $[17, 22]$ 的概率。

解 $N(20, 2)$ 的 PDF 示意图如下：



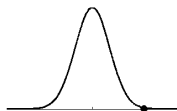
图中两个端点分别是 17 和 22，阴影部分面积就是随机变量取值落入 $[17, 22]$ 的概率。启动附录 1 软件 stac，在“CDF<>ICDF”模式下选择正态分布，输入总体均值 20 和总体标准偏差 1.414 后，计算 17 和 22 对应的累积概率，得到 0.017 和 0.921。所以，阴影部分面积，也就是随机变量取值落入区间 $[17, 22]$ 的概率，等于 0.904。

例 2.6

正态分布；中等难度

分析仪器在没有样品时的连续输出称为基线。某仪器开机预热后基线平稳，设基线数据服从正态分布 $N(0, 0.01)$ ，计算基线中大于 0.3 的值出现的概率。

解 $N(0, 0.01)$ 的 PDF 示意图如下：



图中端点是 0.3，曲线在 $[0.3, \infty)$ 范围内的面积即为所求概率。启动附录 1 软件 stac，在“CDF<>ICDF”模式下选择正态分布，输入总体均值 0 和总体标准偏差 0.1 后，计算 0.3 对应的累积概率，得到 0.9987。所以，大于 0.3 的值出现的概率等于 0.0013。

本例说明，纯噪声中很少有大于 3σ 的值（概率仅为 0.13%）。如果仪器输出了较大数值，那么可能是发生了小概率事件，然而更有可能是出现了非随机信息——样品信息。这是确定分析仪器检出限的统计学基础，详细讨论参见 2.4.1。

正态分布相当常见。现实中有许多类型的数据，其统计规律性与正态分布比较吻合，尤其当数据量较大时。但是，在数据量较小的场合，实际情况与正态分布有一定偏离。因此，有必要研究少量数据的分布，这是抽样分布要解决的问题。

4. 抽样分布

很多情况下，正态分布可以较好地描述测量值，因而是研究这些测量值理所当然的选择。然而，我们有时需要研究测量值的平均值、方差等参数，那么应该使用什么分布？解决这一问题的数理统计方法是抽样分布(sampling distribution)。

分析化学中的测量值司空见惯，如测定矿石含铁量：对同一样品平行测定 5 次，得到 5 个测量值。从数理统计角度，可以这样理解：考虑所有的测量情形，理论上可以得到无数个含铁量的测量值，从中抽取 5 个就得到了这 5 个测量值。

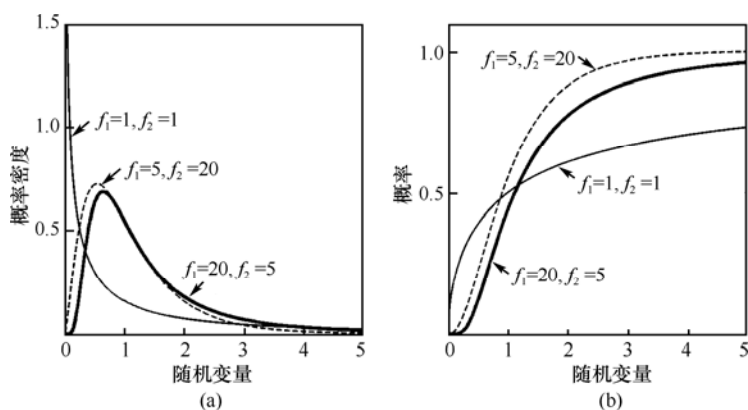


图 2.6 自由度不同的三种 F 分布的概率密度曲线(a)以及相应累积分布曲线(b)

2.3.3 显著性检验

显著性检验(test of statistical significance)用于判断结果源自随机因素还是确定性因素，属于数理统计中的“假设检验”。关于假设检验的简要介绍参见附录 2。

显著性检验的结论有二，分别是“统计显著”(statistically significant)和“统计不显著”(statistically insignificant)。“统计不显著”说明结果源自随机因素，那么坦然接受现实。“统计显著”说明结果源自确定性因素，则可以进一步探究。

1. 基本原理

显著性检验基于一个常识：有些事件的发生属于“异常”，引人注目；另外一些事件的发生属于“正常”，司空见惯。所谓“异常”或者“正常”，是指实际结果与我们的预想不同或者相同。一个“异常”事件的发生有两种情形：一种是“异常”事件确实发生了，尽管经验表明，这种可能性很小；而另一种情形更有可能，那就是预想并不正确^①。因此，通过对已发生事件进行“异常”或者“正常”的归属，就可以判断预想是否合理。日常生活中，我们依据经验，对“异常”和“正常”事件的范围做出大致划分，经验越丰富，结论越可靠。

以上述事实作类比，显著性检验就比较容易理解了。事件在显著性检验中用一个随机变量来表征，称为检验统计量(test statistic)。“异常”事件的发生相当于检验统计量的取值落入小概率区间；“正常”事件的发生相当于检验统计量的取值落入大概率区间。“预想”相当于原假设(null hypothesis)，显著性检验的原假设是：事件的发生源自随机因素。无限丰富的经验相当于检验统计量的分布。

显著性检验的逻辑链条是：确立原假设 → 获得检验统计量的分布 → 划分小概率区间和大

^① 这里反映的是假设检验中的小概率原理。小概率是指一次试验中一个几乎不可能发生的事件的发生概率，具体数值由研究者事先确定。原假设(相当于文中的“预想”)成立的情况下，小概率事件在一次试验中可以认为不会发生；一旦发生，就有理由拒绝原假设(相当于文中的“预想并不正确”)。

概率区间 → 检验统计量取值落入小概率区间说明发生了小概率事件。小概率事件在一次试验中不会发生，如果确实发生，只有否定原假设才能解决矛盾，因为链条的逻辑没有问题。

上文的“小概率”是显著性检验中的“显著性水平”(significance level)，以 α 表示，由检验者设定，一般是 0.05 或者 0.01。 α 设定得越小，说明检验者认为小概率事件越不容易发生，所以 α 值的设定反映了检验者的立场。上文的“大概率”是显著性检验中的“置信度”(confidence)。置信度和显著性水平之和为 1。上文的“小概率区间”和“大概率区间”分别是显著性检验中的“拒绝域”(rejection region)和“接受域”(acceptance region)。

2. 检验类型和临界值

显著性检验分为两大类，分别是单侧检验(one-sided/one-tailed test)和双侧检验(two-sided/two-tailed test)。对于前者，小概率事件和大概率事件只有一个分界；对于后者，这种分界则有两个。分析化学中，单侧检验适用的判断如“平均值是否显著大于参考值”“平均值是否显著小于参考值”；双侧检验适用的判断如“平均值是否显著异于参考值”^①。

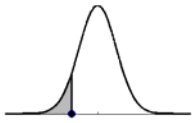
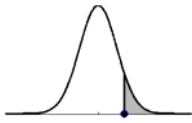
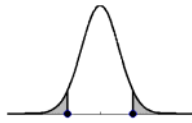
单侧检验细分为左侧单侧检验和右侧单侧检验，分别指在检验统计量的概率密度曲线上，拒绝域位于接受域的左侧和右侧。仍以分析化学数据为例，“平均值是否显著小于参考值”的判断属于左侧单侧检验；“平均值是否显著大于参考值”的判断属于右侧单侧检验。

拒绝域和接受域的分界称为临界值(critical value)。临界值是检验统计量的取值，根据检验类型，借助检验统计量的逆累积分布函数，从显著性水平计算得到，参见表 2.1 中的图示。标准正态分布和 t 分布关于零点对称，随机变量取实数值； χ^2 分布和 F 分布不对称，随机变量取正数值，这些知识有助于理解表中的符号表示。

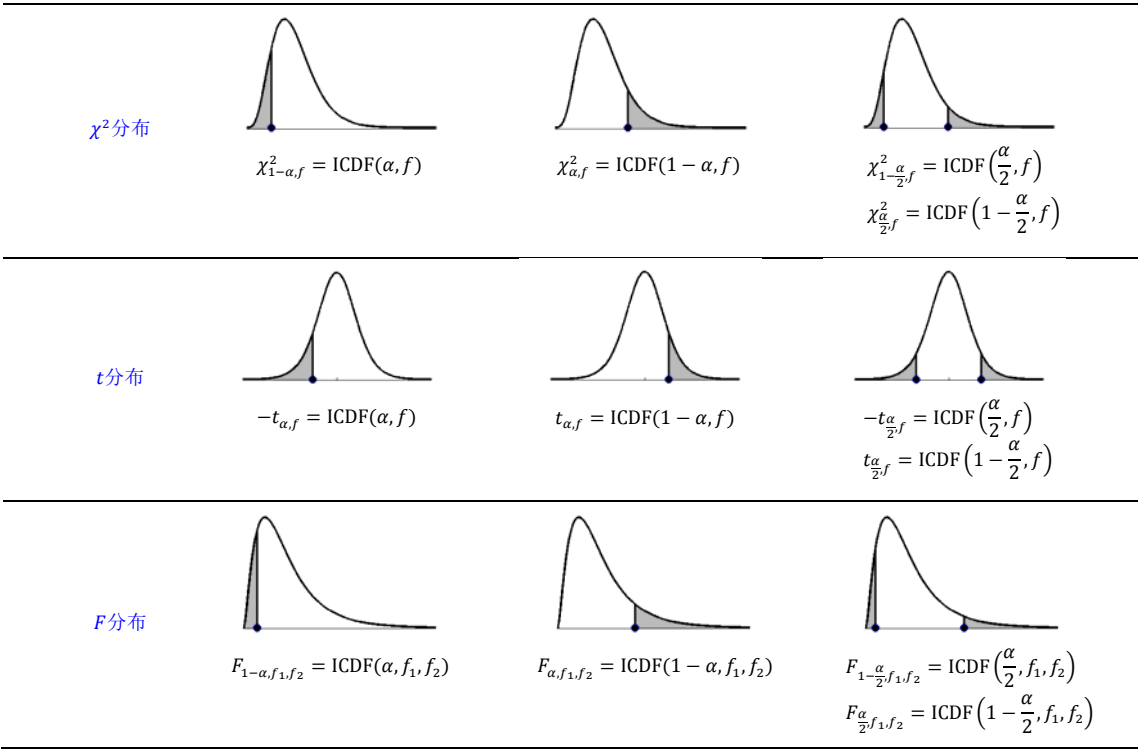
临界值的计算曾经比较困难，所以那时人们普遍采用统计数值表。

表 2.1 显著性检验图示、相应临界值的表示和计算

(圆点表示临界值； α 表示显著性水平，对应图中阴影面积，阴影所在区域为拒绝域；ICDF 表示逆累积分布函数； f 表示自由度)

分布类型	左侧单侧	右侧单侧	双侧检验
$N(0,1)$ 分布	 $-u_{\alpha} = \text{ICDF}(\alpha)$	 $u_{\alpha} = \text{ICDF}(1 - \alpha)$	 $-u_{\frac{\alpha}{2}} = \text{ICDF}\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ $u_{\frac{\alpha}{2}} = \text{ICDF}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$

① 在认为结果源自随机因素的原假设之下，“平均值显著大于参考值”和“平均值显著小于参考值”都是小概率事件，都归于“平均值显著异于参考值”。这样，小概率事件和大概率事件有两个分界，是双侧检验。



3. 统计数值表和软件

显著性检验所需的关键信息是临界值，通过逆累积分布函数 ICDF 计算得到，如表 2.1 所示。然而，ICDF 对于简单计算器而言过于复杂，所以在计算工具欠发达的年代，人们只有使用由专业人员计算好的统计数值表。分析化学传统教材中，统计数值表是附录的必要部分。

统计数值表曾经必不可少，但是也存在明显不足。限于篇幅，普通统计数值表只列出常用数值^①；存在多种数值表，不易区分，所以表头通常给出明确的图示和相应公式，避免误用。读者可以从图 2.7 直观感受一下传统的统计数值表。

表 1.6 t 分布表(双边)

$P(|t| > t_{\alpha}) = \alpha$

f	P	90%	95%	98%	99%	99.9%
	α	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
1		6.31	12.71	31.82	63.66	636.62
2		2.92	4.30	6.37	9.93	31.60

图 2.7 某分析化学教材中统计数值表的扫描图

① 更加全面、详尽的数值只能求诸专业书，如国家标准局批准(GB 4086.1-4086.6-83)、中国标准出版社 1984 年出版的《统计分布数值表》。

当前计算机硬件普及、软件丰富，ICDF 计算不再困难。例如，微软公司的 Excel 软件就能够计算常见统计函数，更不必说专业统计软件——输入原始数据，即可得到结果，用户不必计算检验统计量，更不必计算临界值。可以说，当前数理统计应用已经不需要统计数值表。

本书不提供统计数值表，显著性检验所需的临界值均通过 stac 软件得到，软件详细介绍参见附录 1。软件有 Matlab 和 Android 两个版本，分别运行于计算机^①和智能手机。stac 软件还能够计算正态分布、 t 分布、 χ^2 分布和 F 分布的 CDF 和 ICDF，以及实际中广为采用的 P -值。

4. 显著性检验的 P -值

P -值(P -value)是实施显著性检验的一个方便工具：如果 P -值 $< \alpha$ ，那么统计显著；如果 P -值 $> \alpha$ ，那么统计不显著。使用 P -值时，检验者无需考虑检验类型(单侧或者双侧)，也不需要计算 P -值(统计应用软件通常会给出)，所以比较方便。

P -值本质上是概率，是出现比观测值更加极端的结果的概率。“更加极端”的含义与检验类型有关。如图 2.8 所示，左侧、右侧单侧检验中， P -值分别是检验统计量取值的左侧、右侧区域的面积；双侧检验中， P -值是检验统计量取值的某一侧、且面积小于 0.5 的区域面积的 2 倍。

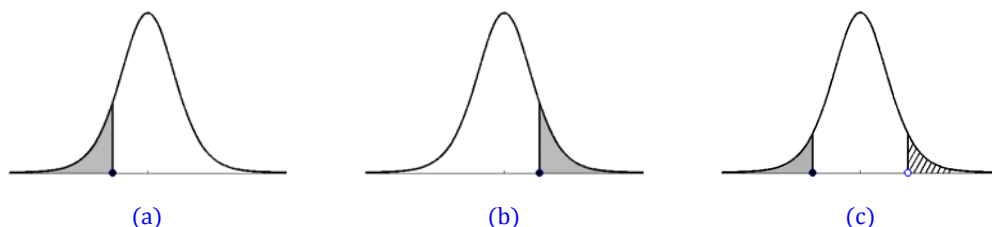


图 2.8 概率密度函数和 P -值示意图。(a)和(b)中阴影面积分别表示左侧和右侧单侧检验的 P -值，实心点表示检验统计量取值。(c)所示的双侧检验中，如果检验统计量取值为实心点、且其左侧区域面积小于 0.5，那么 P -值等该面积的 2 倍；如果检验统计量取值为空心点、且其右侧区域面积小于 0.5，那么 P -值等该面积的 2 倍。

左侧单侧检验中，如果 P -值小(大)于显著性水平 α ，那么检验统计量取值小(大)于临界值^②，说明统计(不)显著。右侧单侧检验中，如果 P -值小(大)于显著性水平 α ，那么检验统计量取值大(小)于临界值，说明统计(不)显著。双侧检验中，如果 P -值小(大)于显著性水平 α ，那么检验统计量取值在两个临界值之外(内)，说明统计(不)显著。

P -值与显著性水平 α 的比较等价于检验统计量取值与临界值的比较。从上文不难发现，前者更加简单明了，另外 P -值一般由软件完成计算，所以在显著性检验中广为使用。

5. 拒真错误和存伪错误

显著性检验的一种结论是“统计显著”，如“精密度显著高”“平均值显著低于参考值”等。该结论可能是错误的，即小概率事件虽然发生，但是(被拒绝的)原假设仍然成立、PDF 曲

① 需要在计算机上安装 Matlab 以运行 stac，安装 Matlab 基本组件即可，不需要任何工具箱。Matlab 有 Windows 和 Mac 版本，所以 stac 软件可以运行于 PC 机和苹果电脑。

② 图 2.8 中没有标记出显著性水平和临界值。注意不要把图中阴影面积误解为显著性水平、圆点误解为临界值。

线仍然有效。换言之,我们也许拒绝了正确的原假设,这种情况出现的概率等于显著性水平 α 。

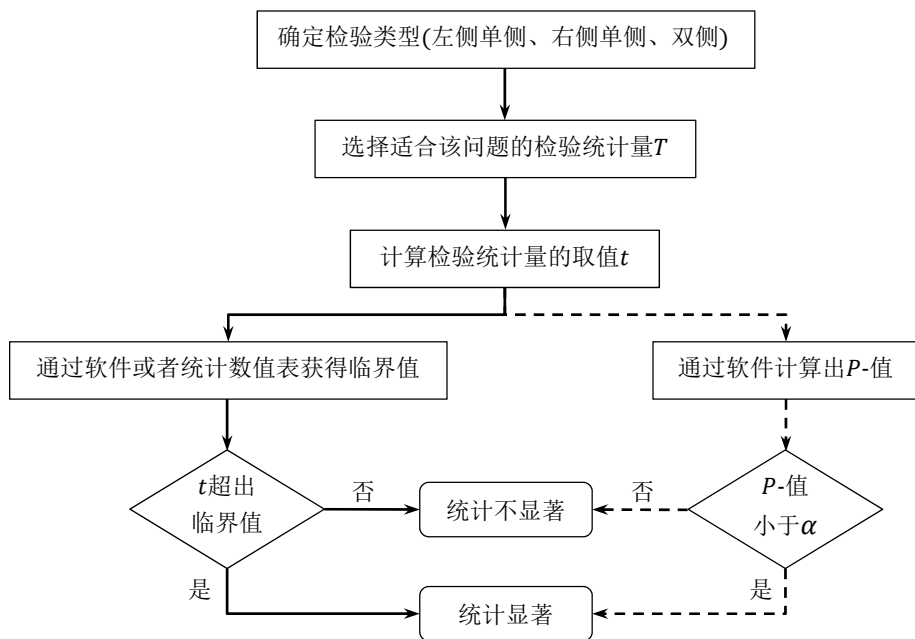
所以,“统计显著”这一结论出错的概率等于 α 。这种错误称为拒真错误,即原假设成立,却被拒绝接受。拒真错误也称“第一类错误”“检验中的损失”。如果想提高结论可靠性,那么应该使用小 α ,但是 α 不能小到改变检验结论,使结论变为“统计不显著”。

显著性检验的另一种结论是“统计不显著”,如“两个精密度没有显著差异”“平均值与参考值没有显著差异”等。该结论也可能是错误的,即大概率事件虽然发生,(被接受的)原假设实际上却不成立。换言之,我们也许接受了错误的原假设,这种情况出现的概率用 β 表示。

所以,“统计不显著”这一结论出错的概率等于 β 。这种错误称为存伪错误,即原假设不成立,却被接受。存伪错误也称“第二类错误”“检验中的污染”。一般情况下,缺少计算 β 的信息^①。 β 与 α 的大小关系相反,所以,如果想提高结论可靠性,那么应该使用大 α (β 相应地变小),但是 α 不能大到改变检验结论,使结论变为“统计显著”。

6. 显著性检验步骤

下面是显著性检验的一般步骤,其中 α 代表显著性水平。既可以通过临界值判断(实线所示流程),也可以通过 P -值判断(虚线所示流程),结合下节例题的解题过程加深理解。



对于“统计显著”的结论,其可靠性为 $1 - \alpha$;在不改变结论的前提下使用更低的显著性水平,可以提高可靠性。对于“统计不显著”的结论,其可靠性一般不可得;在不改变结论的前提下使用更高的显著性水平,可以提高可靠性。

^① 计算 β 所需的信息是:原假设不成立时检验统计量的真实分布。

第三章主要修订内容

►► 分布分数

酸碱平衡体系中,弱酸(弱碱)由于离解(水解)会产生多个组分;平衡时,某组分的量占总量的分数称为该组分的分布分数(fraction),以 δ 表示。分布分数具有计算实用性的定义是“某组分平衡浓度与相应弱酸(弱碱)分析浓度的比值”。关于平衡浓度和分析浓度的详细解释,参见第1章1.2.2中相应条目。

分布分数表示为关于 $[\text{H}^+]$ 或者 $[\text{OH}^-]$ 的代数式,分别称为酸式分布分数和碱式分布分数。下面以乙酸为例,介绍推导过程。

$$\begin{array}{c}
 \delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}]}{c_{\text{HAc}}}, \quad \delta_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{c_{\text{HAc}}} \quad \text{分布分数定义} \\
 \downarrow c_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad \text{物料平衡式} \\
 \delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]}, \quad \delta_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} \\
 \begin{array}{cc}
 \swarrow \text{离解常数} & \searrow \text{水解常数} \\
 K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} & K_{\text{b}} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} \\
 \downarrow & \downarrow \\
 \delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}}, \quad \delta_{\text{Ac}^-} = \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}} & \delta_{\text{HAc}} = \frac{K_{\text{b}}}{[\text{OH}^-] + K_{\text{b}}}, \quad \delta_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_{\text{b}}} \\
 \text{酸式分布分数} & \text{碱式分布分数}
 \end{array}
 \end{array}$$

对于多元酸,通过类似步骤,也可以得到各组分的酸式和碱式分布分数。下面是草酸溶液的情况。可以发现,分布分数的形式比较规律,容易记忆。

$$\begin{array}{ll}
 \delta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a}_1}[\text{H}^+] + K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}} & \text{未离解组分} \quad \delta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{K_{\text{b}_1}K_{\text{b}_2}}{[\text{OH}^-]^2 + K_{\text{b}_1}[\text{OH}^-] + K_{\text{b}_1}K_{\text{b}_2}} \quad \text{二级水解组分} \\
 \delta_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{K_{\text{a}_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a}_1}[\text{H}^+] + K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}} & \text{一级离解组分} \quad \delta_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{K_{\text{b}_1}[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2 + K_{\text{b}_1}[\text{OH}^-] + K_{\text{b}_1}K_{\text{b}_2}} \quad \text{一级水解组分} \\
 \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a}_1}[\text{H}^+] + K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}} & \text{二级离解组分} \quad \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2 + K_{\text{b}_1}[\text{OH}^-] + K_{\text{b}_1}K_{\text{b}_2}} \quad \text{未水解组分}
 \end{array}$$

式中, K_{a_1} 和 K_{a_2} 分别为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的一级和二级离解常数, K_{b_1} 和 K_{b_2} 分别为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的一级和二级水解常数; $K_{\text{a}_1}K_{\text{b}_2} = K_{\text{w}}$, $K_{\text{a}_2}K_{\text{b}_1} = K_{\text{w}}$ 。

对于同一组分,其酸式分布分数和碱式分布分数相等。既然如此,是否有必要统一使用一种形式,以减轻记忆负担? 答案为否;两种分布分数在理论上完全等价,但是计算时受数值运算误差的影响不同,尤其在 $[\text{H}^+]$ 或者 $[\text{OH}^-]$ 特别小的情况下,参见信息栏3.2、例3.13和例3.14。

酸碱组分的分布分数从平衡常数和物料平衡式导出,所以不是独立条件。那么,为什么还要引入这个概念? 原因是分布分数能够显著简化酸碱平衡计算,值得记忆。

分布分数简化计算的功能来自其三个特点:①分布分数将平衡浓度和分析浓度联系在一起,而与这两个数值无关,只是关于 $[\text{H}^+]$ 或者 $[\text{OH}^-]$ 的代数式。②与组分来源无关。即使组分来自

酸的离解,也可以选用其碱式分布分数;对于碱的水解组分,也可以选用其酸式分布分数,视具体计算问题而定。③规律性强,容易记住。

除了上述计算功能,分布分数还便于研究弱酸或者弱碱组分随 pH 的变化,最直观的方式就是绘制 pH- δ 曲线,如图 3.1 所示草酸溶液的情况。从图 3.1 可以发现:低 pH 下 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 占优势,高 pH 下 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 占优势; $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ 有最大值,出现在 $\text{pH} = -\lg\sqrt{K_{a1}K_{a2}}$,该结论可以通过分布分数的一阶导数得到。

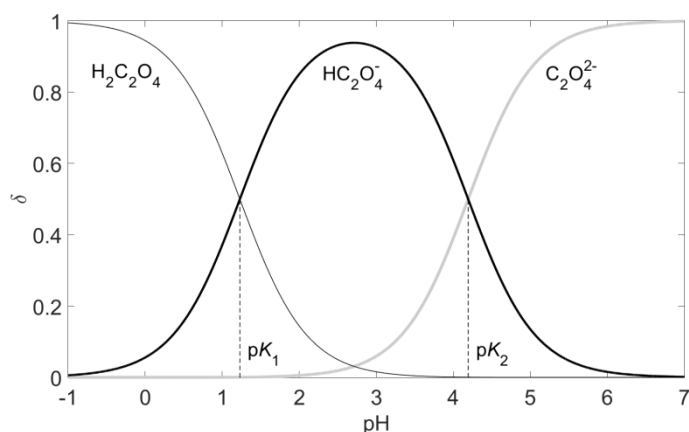


图 3.1 草酸 3 种组分的分布分数随 pH 的变化情况

2. 酸碱平衡体系的基本等量关系

物料平衡式 MBE 是化学平衡的独立等量关系(详细介绍和建立规则参见第 1 章 1.2.2 中相关条目),自然可以用于酸碱平衡体系的定量解析。但是,电荷平衡式 CBE 更为方便和高效,尽管不独立于 MBE (CBE 可以由 MBE 导出的证明参见附录 3)。

绝大多数情况下,酸碱平衡定量解析需要获得关于 $[\text{H}^+]$ 的方程。这个方程很容易从 CBE 推导出;从 MBE 推导则稍显麻烦,因为需要选择合适的 MBE (酸碱平衡体系有多个 MBE,有些不包含 $[\text{H}^+]$)。此外,根据电中性原则,CBE 可以直接列出、不易出错,从例 1.2、1.3 和例 3.1 可以明显看出这一点。

很多分析化学教材将质子平衡式作为酸碱平衡体系的基本等量关系。本书不支持这一观点,详细说明参见信息栏 3.1。

综上所述,CBE 作为酸碱平衡体系的基本等量关系。CBE 与分布分数构成了酸碱平衡体系定量解析的基础。

例 3.1

酸碱平衡体系的等量关系;中等难度

写出 NH_4HCO_3 溶液的物料平衡式 MBE,并推导电荷平衡式 CBE。

解 根据 NH_4HCO_3 的分子构成,得到 MBE:

例 3.10

弱酸弱碱盐溶液 pH; 低难度

计算分析浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Ac 溶液的 pH。(NH_3 : $K_b = 1.8\times 10^{-5}$; HAc : $K_a = 1.8\times 10^{-5}$)

解 溶液的 CBE 为:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

通过分布分数将 $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 表示为关于 $[\text{H}^+]$ 的代数式, 整理后得到方程:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a,\text{NH}_4^+}} c_{\text{NH}_4^+} - \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} c_{\text{Ac}^-} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 0$$

式中, $c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{Ac}^-} = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $K_{a,\text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_b}$ 表示 NH_4^+ 的离解常数。通过附录 5 软件解得 $[\text{H}^+] = 1.0\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 所以 $\text{pH} = 7.00$ 。

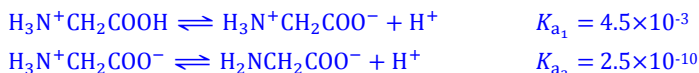
该溶液酸度的影响因素包括 NH_4^+ 的离解和 Ac^- 的水解。 NH_4^+ 离解出的 H^+ 的浓度等于 $[\text{NH}_3]$, Ac^- 水解出的 OH^- 的浓度等于 $[\text{HAc}]$ 。通过分布分数计算出 $[\text{NH}_3] = 5.5\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{HAc}] = 5.5\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这些数值表明, NH_4Ac 在溶液中产生等量的 H^+ 和 OH^- , 所以溶液呈中性。

例 3.11

氨基酸溶液 pH; 中等难度

计算分析浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨基乙酸($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)溶液的 pH。

解 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 在溶液中以双极离子(Zwitterion) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 形式存在。 COO^- 在酸性溶液中可以结合一个 H^+ , 所以氨基乙酸相当于二元酸, 相应平衡如下:



溶液的 CBE 为:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}] = [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

通过分布分数将 $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}]$ (氨基乙酸阳离子相当于二元酸) 和 $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]$ (氨基乙酸阴离子相当于二级离解产物) 表示为关于 $[\text{H}^+]$ 的代数式, 整理后得到方程:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+]^2 - K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} 0.010 - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 0$$

通过附录 5 软件解得 $[\text{H}^+] = 8.8\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 所以 $\text{pH} = 6.05$ 。

氨基乙酸相当于二元酸, 但是相关组分所带电荷不同于普通二元酸, 所以 $[\text{H}^+]$ 的方程也不同, 可与例 3.6 对比。

传统课程体系通过 $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}c + K_w)}{c}}$ 计算, 结果相同。不能采用所谓的最简式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$, 误差超过 20%。

氨基酸是两性物质, 在溶液中部分变为阳离子, 部分变为阴离子, 而且二者浓度与 pH 有关。在某一 pH 下, 阳离子和阴离子浓度相等, 那么氨基酸分子的净电荷为零, 该 pH 称为氨基酸等电点 pI (isoelectric point)。在氨基乙酸的等电点, $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}] = [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]$, 通过两个离解常数得到 $\text{pI} = \frac{\lg(K_{a_1}K_{a_2})}{2}$ 。所以, 向氨基乙酸溶液加酸, 使其 pH 从 6.05 降低到 5.97, 那么氨基乙酸分子的净电荷为零。溶液 pH 等于氨基酸 pI 时, 氨基酸溶解度最低。

例 3.12

缓冲溶液 pH; 低难度

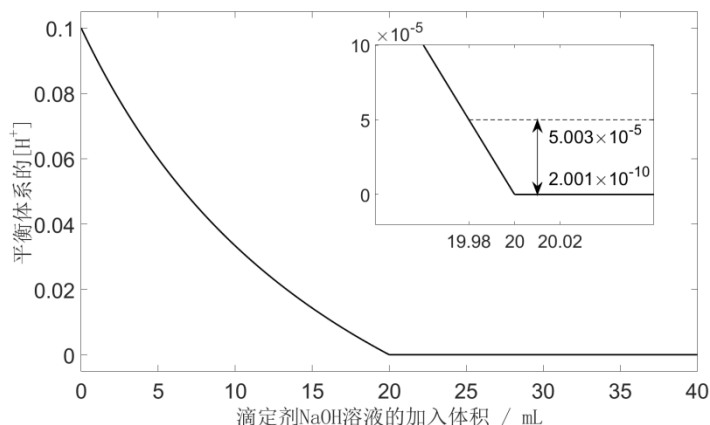


图 3.5 强碱 NaOH 滴定强酸 HCl 时, 平衡体系 $[H^+]$ 与滴定剂加入体积的关系
图中放大部分显示滴定突跃时平衡体系 $[H^+]$

3.3.4 滴定突跃及其影响因素

酸碱滴定突跃是滴定剂加入体积分别为 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 时, 平衡体系 pH 的改变。可见, 确定滴定突跃端点就是计算 pH, 通过信息栏 3.2 中的计算步骤即可完成。此外, 通过程序绘制滴定曲线时, 查找 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 分别对应的 pH, 也可以方便地获得滴定突跃。这实际上是高精度滴定曲线的一个重要应用, 具体操作参见本章第 6 节。

滴定突跃受酸碱组分浓度和离解(水解)平衡常数的影响。定性地看, 浓度越高、平衡常数越大, 滴定突跃就越大。定量研究并不困难, 然而酸碱滴定类型众多, 滴定突跃端点没有统一的计算式, 下面介绍两个特例。

考虑一元强碱 NaOH(浓度 c_1) 滴定一元强酸(浓度 c_0 , 体积 V_0) 的情形。易知, 化学计量点时加入滴定剂的体积 $V_{sp} = \frac{c_0 V_0}{c_1}$ 。当滴定剂加入 $0.999V_{sp}$, 即在滴定突跃的下端点, 强酸有剩余, 体系 $[H^+]$ 近似等于:

$$[H^+] = \frac{c_0 V_0 - c_1 0.999V_{sp}}{0.999V_{sp} + V_0} = \frac{0.001c_0 V_0}{0.999V_{sp} + V_0} \approx \frac{0.001c_0 V_0}{V_{sp} + V_0} = 0.001c_{0,sp}$$

式中, $c_{0,sp}$ 表示强酸在化学计量点的分析浓度。所以, 滴定突跃下端点为 $pH = 3 - \lg c_{0,sp}$ 。当滴定剂加入 $1.001V_{sp}$, 即在滴定突跃的上端点, 强碱过量, 体系 $[OH^-]$ 近似等于:

$$[OH^-] = \frac{c_1 1.001V_{sp} - c_0 V_0}{1.001V_{sp} + V_0} = \frac{0.001c_0 V_0}{1.001V_{sp} + V_0} \approx \frac{0.001c_0 V_0}{V_{sp} + V_0} = 0.001c_{0,sp}$$

所以, 滴定突跃上端点为 $pH = 11 + \lg c_{0,sp}$ 。

考虑一元强碱 NaOH(浓度 c_1) 滴定一元弱酸 HB(浓度 c_0 , 体积 V_0) 的情形。易知, 化学计量点时加入滴定剂的体积 $V_{sp} = \frac{c_0 V_0}{c_1}$ 。当滴定剂加入 $0.999V_{sp}$, 即在滴定突跃的下端点, 剩余的 HB 和生成的 NaB 组成缓冲体系, 二者的分析浓度分别为:

$$c_{HB} = \frac{c_0 V_0 - c_1 0.999V_{sp}}{0.999V_{sp} + V_0} = \frac{0.001c_0 V_0}{0.999V_{sp} + V_0}, \quad c_{NaB} = \frac{c_1 0.999V_{sp}}{0.999V_{sp} + V_0} = \frac{0.999c_0 V_0}{0.999V_{sp} + V_0}$$

通过缓冲溶液 pH 计算式得到 $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c_{\text{NaB}}}{c_{\text{HB}}} \approx \text{pK}_a + 3$, 这是滴定突跃的下端点。当滴定剂加入 $1.001V_{\text{sp}}$, 即在滴定突跃的上端点, 平衡体系是强碱(过量的 NaOH)和弱碱(生成的 NaB)的混合, 如果忽略 NaB, 那么体系 $[\text{OH}^-]$ 近似等于:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_1 1.001V_{\text{sp}} - c_0 V_0}{1.001V_{\text{sp}} + V_0} = \frac{0.001c_0 V_0}{1.001V_{\text{sp}} + V_0} \approx \frac{0.001c_0 V_0}{V_{\text{sp}} + V_0} = 0.001c_{0,\text{sp}}$$

式中, $c_{0,\text{sp}}$ 表示弱酸在化学计量点的分析浓度。所以, 滴定突跃上端点为 $\text{pH} = 11 + \lg c_{0,\text{sp}}$ 。

通过突跃端点的计算式, 可以推测滴定曲线的大致形状。一元强碱滴定一元强酸时, 化学计量点前后的滴定曲线都取决于强酸浓度, 且随浓度增大分别向下、向上扩张。一元强碱滴定一元弱酸时, 化学计量点前的滴定曲线主要取决于弱酸的离解常数, 且随常数增大而向下扩张; 化学计量点后的滴定曲线主要取决于弱酸浓度, 且随浓度增大而向上扩张。

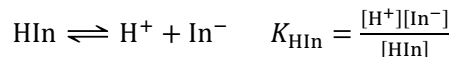
3.4 酸碱滴定终点误差

由于滴定终点 ep 与化学计量点 sp 不一致, 滴定剂的实际加入体积(以 V_{ep} 表示)异于理想值(以 V_{sp} 表示), 由此导致的误差称为终点误差, 以 E_t 表示, 数值上等于 V_{ep} 对 V_{sp} 的相对误差。终点误差特指指示剂引入的误差。关于终点误差的系统介绍, 参见第 1 章 1.2.2 中的“终点误差”条目。

3.4.1 酸碱指示剂

酸碱指示剂(acid-base indicator)是一类特殊物质, 在不同 pH 下能够呈现不同颜色, 因此用于滴定终点的目测判断。

酸碱指示剂通常为有机弱酸或者有机弱碱, 其酸式型体与碱式型体由于结构相异而呈现不同颜色。以 HIn 和 In^- 分别表示酸式型体和碱式型体, 那么溶液中存在如下平衡:



可见酸式型体与碱式型体的相对含量受 pH 影响, 所以显示出与 pH 相关的颜色。例如, 甲基橙的酸式型体和碱式型体分别为红色和黄色, 因此, 酸性溶液($\text{pH} < 3$)中呈红色, 中性或碱性溶液中呈黄色, 弱酸性溶液($3 < \text{pH} < 5$)中呈橙色。

如果指示剂的两种型体都有颜色, 称为双色指示剂, 例如甲基橙(酸式红色, 碱式黄色)。如果只有一种型体有颜色, 则称为单色指示剂, 例如酚酞(酸式无色, 碱式红色)。

为了及时反映滴定中 pH 的改变, 要求指示剂的酸式型体与碱式型体能够迅速达到平衡, 即酸碱指示剂应该具有良好的可逆性。

1. 指示剂变色范围

对于双色指示剂，一般认为：当 $[\text{HIn}] > 10[\text{In}^-]$ ，溶液呈酸式型体的颜色；当 $[\text{In}^-] > 10[\text{HIn}]$ ，溶液呈碱式型体的颜色；当 $0.1[\text{In}^-] < [\text{HIn}] < 10[\text{In}^-]$ (即 $0.1[\text{HIn}] < [\text{In}^-] < 10[\text{HIn}]$)，溶液呈两种型体的混合色。

可见，人眼对双色指示剂的颜色感知取决于 $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ 。此外，人眼对颜色改变比对颜色深浅更加敏感，所以，只有在 $0.1 < \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < 10$ 范围内，双色指示剂的颜色变化才适合目测判断，相应的 pH 范围是 $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 。 $\text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ 称为双色指示剂的理论变色范围。

双色指示剂的实际变色范围因人而异，而且受到人眼生物特性的影响。以甲基橙为例， $\text{p}K_{\text{HIn}} = 3.4$ ，但是人眼对红色比对黄色更加敏感，所以实际变色范围是 3.1~4.4。

对于单色指示剂，人眼感知的颜色变化取决于有色型体(HIn 或者 In^-)的浓度，其变色范围与指示剂的 K_{HIn} 和浓度有关，通常根据经验确定。

各种酸碱指示剂的 K_{HIn} 、变色范围和配制方法可以参阅相关化学手册。

2. 指示剂使用注意事项

指示剂用量要适中，颜色过浅或者太深都不利于终点判断；过多的指示剂还要消耗滴定剂，增大分析误差（参见例 3.24）。

双色指示剂的变色范围与指示剂浓度无关，至少理论上如此。单色指示剂却不是这样。

对于碱式型体有颜色的单色指示剂 HIn , $[\text{In}^-] = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} c$ 表明：溶液 pH 低于其变色点时， $[\text{H}^+]$ 太大致使 $[\text{In}^-]$ 低于能够显色的临界值；此时如果增加指示剂用量(即 c 增大)，那么 $[\text{In}^-]$ 仍会增大，就可能显色。所以，对于碱式型体有颜色的单色指示剂，增加指示剂用量导致变色点移向低 pH。例如，在 50~100 mL 溶液中加入 2~3 滴酚酞(0.1%)，变色点为 $\text{pH} \approx 9$ ；同样条件下加入 10~15 滴，变色点为 $\text{pH} \approx 8$ 。

通过类似分析可以得出结论：对于酸式型体有颜色的单色指示剂，增加指示剂用量导致变色点移向高 pH。

酸碱指示剂的变色范围还受温度、溶剂和离子强度的影响，原因是这些因素会影响指示剂的离解平衡常数。

3. 混合指示剂

酸碱指示剂的实际变色范围一般都较宽，有些过渡色难以准确辨识。为了获得较窄的变色范围，提高变色的敏锐程度，人们制备了混合指示剂。

一类混合指示剂由两种离解常数比较接近的指示剂混合而成，而且使酸式型体的混合色与碱式型体的混合色互补。互补色的混合呈现灰色，颜色突变十分敏锐。

例如，溴甲酚绿($\text{p}K_{\text{HIn}} = 4.9$)与甲基红($\text{p}K_{\text{HIn}} = 5.2$)按照体积比 3:1 组成混合指示剂。二者酸式型体的混合色为橙色(黄色_{溴甲酚绿} + 红色_{甲基红})，碱式型体的混合色为绿色(蓝色_{溴甲酚绿} + 黄色_{甲基红})。在 $\text{pH} = 5.1$ ，橙色与绿色互补，呈现灰色，变色相当敏锐。

$\frac{0.10V_{ep}}{V_{ep}+V_{sp}} = \frac{0.10R}{R+1}$ 、 $c_{HIn,ep} = \frac{cV_{sp}}{V_{ep}+V_{sp}} = \frac{c}{R+1}$ ，其中 c 表示滴定前指示剂的浓度。

终点时体系的 CBE 如下：

$$[H^+]_{ep} + [Na^+]_{ep} = [Cl^-]_{ep} + [In^-]_{ep} + [OH^-]_{ep}$$

通过分布分数将 $[In^-]_{ep}$ 表示为关于 $[H^+]_{ep}$ 的代数式，得到：

$$[H^+]_{ep} + \frac{0.10R}{R+1} = \frac{0.10}{R+1} + \frac{K_a}{[H^+]_{ep} + K_a} \frac{c}{R+1} + [OH^-]_{ep}$$

令 $a = \frac{K_a}{[H^+]_{ep} + K_a}$ ， $b = [H^+]_{ep} - \frac{K_w}{[H^+]_{ep}}$ ，那么容易推导出 R 的计算式：

$$R = \frac{ac + 0.10 - b}{b + 0.10}$$

欲控制终点误差在 $\pm 0.1\%$ 内，那么 $0.999 \leq R \leq 1.001$ 。将上式代入不等式，计算出 c 的范围
 $-1.5 \times 10^{-4} \leq c \leq 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以，滴定前溴百里酚蓝的浓度不能超过 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，否则指示剂会显著消耗滴定剂，致使终点误差超出允许范围。

本例从定量角度说明不可过量使用指示剂。当然，指示剂用量也不能太小，有研究表明：如果滴定前溴百里酚蓝的浓度低于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，终点颜色变化难以观测(李莲云，余惠娟，尹华勤，等.2015)。

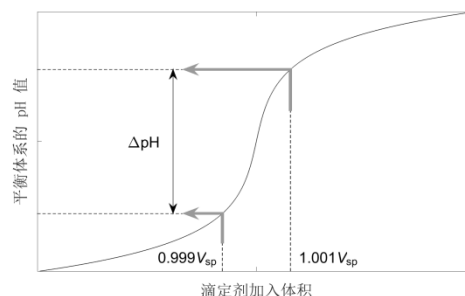
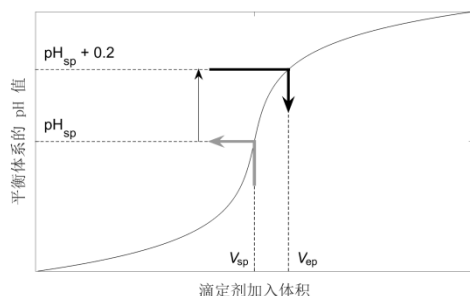
3.5 准确滴定判别

目测颜色变化存在不确定性，因此，即使使用在化学计量点变色的理想指示剂，滴定终点也可能偏离化学计量点，判断相应误差是否在允许范围就是准确滴定判别。关于准确滴定判别的系统介绍，参见第 1 章 1.2.2 中的“准确滴定判别”条目。

酸碱滴定中，目测的不确定性导致 pH_{ep} 偏离 pH_{sp} 0.2 单位。计算 $pH_{ep} = pH_{sp} \pm 0.2$ 对应的终点误差，然后判断是否超出允许范围 $\pm 0.1\%$ 。这种方法称为“终点误差法”，计算流程如图 3.6(a)所示，步骤见信息栏 3.5。“终点误差法”容易理解，但是涉及两种不同的计算——计算 pH_{sp} 和 V_{ep} (以计算终点误差)，效率低于下面的“滴定突跃法”。

准确滴定判别中的误差允许范围一般是 $\pm 0.1\%$ ，对应的 pH 变化就是滴定突跃(参见第 1 章 1.2.2 中的“滴定突跃”条目)。如果滴定突跃大于 0.4 单位，那么 $pH_{ep} = pH_{sp} \pm 0.2$ 对应的终点误差在 $\pm 0.1\%$ 之内，即可以准确滴定。这种方法称为“滴定突跃法”，计算流程如图 3.6(b)所示，步骤见信息栏 3.6。“滴定突跃法”只涉及一种计算，所以效率更高。

从定性角度看，如果被测物的酸/碱性不够强，或者浓度不太高，就可能无法准确滴定。



(a)

(b)

图 3.6 准确滴定判别流程: (a) 基于终点误差; (b) 基于滴定突跃。灰色粗线箭头表示从滴定体积计算 pH, 黑色粗线箭头表示从 pH 计算滴定体积, 黑色细线箭头表示简单加减运算。 V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示终点和化学计量点时加入滴定剂的体积。

信息栏 3.5	“终点误差法”的准确滴定判别步骤
(1) 计算 $[H^+]_{sp}$ (使用信息栏 3.2 中的方法)。 (2) 计算 $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp} 10^{0.2}$ (或者 $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp} 10^{-0.2}$)。 (3) 计算 $[H^+]_{ep}$ 对应的终点误差 (使用信息栏 3.4 中的方法), 并判断是否在允许范围 $\pm 0.1\%$ 内。	

信息栏 3.6	“滴定突跃法”的准确滴定判别步骤
(1) 分别用 V 和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入滴定剂的体积, 并令 $R = \frac{V}{V_{sp}}$ 。根据反应物浓度和滴定反应的计量关系, 以 V_{sp} 表示出被测物溶液的体积。 (2) 列出 CBE, 通过分布分数将之整理为包含 $[H^+]$ 和 R 的代数式。 (3) 将 $R = 0.999$ 和 $R = 1.001$ 分别代入上式, 求解相应方程获得 $[H^+]_{R=0.999}$ 和 $[H^+]_{R=1.001}$, 然后计算突跃 $\Delta pH = pH_{R=0.999} - pH_{R=1.001} $, 最后判断 ΔpH 是否小于 0.4。	

目测不确定性和允许误差是准确滴定判别的两个参数, 通常取值 0.2 和 $\pm 0.1\%$, 有时也取其他值, 例如目测不确定性 0.3、允许误差 $\pm 0.2\%$ 。对于这种情况, 信息栏 3.5 的步骤不变, 将第(2)步中 $10^{0.2}$ 改为 $10^{0.3}$, 第(3)步中 $\pm 0.1\%$ 改为 $\pm 0.2\%$ 即可; 信息栏 3.6 的步骤也不变, 将第(3)步中 $R = 0.999$ 和 $R = 1.001$ 分别改为 $R = 0.998$ 和 $R = 1.002$, 0.4 改为 0.6 即可。

下面通过例题解释说明准确滴定判别过程, 其中例 3.25 和 3.26 采用“终点误差法”, 其余例题采用“滴定突跃法”, 以资对比。

3.5.1 一元酸的准确滴定判别

例 3.25	一元酸准确滴定判别; 终点误差法; 低难度
能否准确滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 弱酸 HB? ($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$) 解 不妨设滴定剂为同浓度 NaOH 溶液, 那么 sp 时的体系相当于分析浓度为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaB 溶液。 通过信息栏 3.2 中的方法, 计算出 $[H^+]_{sp} = 5.989 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 不涉及指示剂, 目测的不确定性导致 pH_{ep} 偏离 pH_{sp} 0.2 单位, 所以 $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp} 10^{0.2} = 9.492 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (也可以按照 $[H^+]_{ep} = [H^+]_{sp} 10^{-0.2}$ 考虑)。下面计算终点误差。 分别用 V_{ep} 和 V_{sp} 表示滴定终点和化学计量点时加入 NaOH 溶液的体积, 并令 $R = \frac{V_{ep}}{V_{sp}}$ 。根据反应物浓度和滴定反应的计量关系, 易知被测物溶液的体积等于 V_{sp} 。 终点时溶液的总浓度等于 $(V_{ep} + V_{sp})$, 相关物质的分析浓度为: $c_{HB,ep} = \frac{0.10V_{sp}}{V_{ep} + V_{sp}} = \frac{0.10}{R+1}$ 、 $c_{NaOH,ep} = \frac{0.10V_{ep}}{V_{ep} + V_{sp}} = \frac{0.10R}{R+1}$ 。	

第四章主要修订内容

表观浓度的优越性还体现在数值计算中,尤其是复杂的数值计算。 $[M]$ 或者 $[Y]$ 通常都非常小,受数值运算误差的影响就比较显著。使用表观浓度能够有效降低这种误差,因为 $[M'] \gg [M]$, $[Y'] \gg [Y]$, 参考例 4.4 以获得感性认识。

►► 副反应系数

与表观浓度类似,副反应系数(side-reaction coefficient)也是为参加主反应的 EDTA 和金属离子 M 而设计的概念,分别表示为 α_Y 和 α_M ,其定义式如下:

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} \text{ 和 } \alpha_M = \frac{[M']}{[M]}$$

其中, $[Y']$ 和 $[M']$ 分别表示 EDTA 和离子 M 的表观浓度, $[Y]$ 和 $[M]$ 分别表示各自的平衡浓度。副反应系数越大,说明越多的 EDTA 或者离子 M 没有参加主反应、副反应干扰就越严重。如果不存在副反应,那么副反应系数等于 1。

EDTA 的副反应包括其与 H^+ 和与干扰离子 N 的反应。根据定义,EDTA 的副反应系数写为:

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + \cdots + [H_6Y] + [NY]}{[Y]}$$

以 $\alpha_{Y(H)}$ 表示 EDTA 与 H^+ 的副反应系数,那么 $\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y] + [HY] + \cdots + [H_6Y]}{[Y]}$; 以 $\alpha_{Y(N)}$ 表示 EDTA 与离子 N 的副反应系数,那么 $\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]}$ 。然后得到:

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$$

上式可以推广到同时存在 x 个干扰离子 N_1 、 N_2 、...、 N_x 的情形:

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N_1)} + \cdots + \alpha_{Y(N_x)} - x$$

其中, $\alpha_{Y(H)}$ 是关于 $[H^+]$ 的函数,也称 EDTA 酸效应系数,通常做成列表数据供使用(参见附表 7.8)。 $\alpha_{Y(N_i)}$ 的计算式为 $\alpha_{Y(N_i)} = 1 + K_{N_iY}[N_i]$ 。

金属离子 M 的副反应是其与干扰配体的反应。以 L 表示干扰配体,与金属离子 M 的最大配位数为 n ,根据定义, M 的副反应系数写为:

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + \cdots + [ML_n]}{[M]}$$

通过累积稳定常数,得到 α_M 的计算式 $\alpha_M = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n$ 。

上式也可以推广到同时存在 x 个干扰配体 L_1 、 L_2 、...、 L_x 的情形:

$$\alpha_M = \alpha_{M(L_1)} + \cdots + \alpha_{M(L_x)} - (x - 1)$$

其中, $\alpha_{M(L_i)}$ 表示金属离子 M 与干扰配体 L_i 的副反应系数,如果最大配位数为 n ,那么计算式为 $\alpha_{M(L_i)} = 1 + \beta_1[L_i] + \beta_2[L_i]^2 + \cdots + \beta_n[L_i]^n$ 。

从上述介绍可以发现,副反应系数的定义和计算都比较简单。然而,这样一个简单概念在配位平衡中发挥重要作用,这归功于副反应系数的两个特点:①与EDTA或者金属离子M的浓度无关;②将EDTA或者金属离子M的平衡浓度和表观浓度联系在一起。特点一使得副反应系

►► 分布分数

类似于酸碱平衡，配位平衡中也存在分布分数这一概念，是针对参加滴定反应的金属离子 M 和 M-EDTA 配合物、且以[Y']表示的代数式：

$$\delta_{M'} = \frac{[M']}{c_M} = \frac{[M']}{[M'] + [MY]} = \frac{1}{K'_{MY}[Y'] + 1}$$

$$\delta_{MY} = \frac{[MY]}{c_M} = \frac{[MY]}{[M'] + [MY]} = \frac{K'_{MY}[Y']}{K'_{MY}[Y'] + 1}$$

如果 M 没有副反应，那么分布分数表示为 δ_M 和 δ_{MY} ，分别等于 $\frac{1}{K_{MY}[Y]+1}$ 和 $\frac{K_{MY}[Y]}{K_{MY}[Y]+1}$ 。实际计算中采取哪种形式，视具体情况而定，参考例 4.4。

$\delta_{M'}$ 和 δ_{MY} 不是物料平衡式和条件稳定常数之外的独立等量关系，其目的仍然是简化计算。

2. 配位平衡体系的基本等量关系

金属离子-EDTA 配位平衡体系的基本等量关系是物料平衡式，具体而言是以下两个等式：

$$[MY] + [M'] = c_M$$

$$[MY] + [Y'] = c_Y$$

得益于表观浓度这一概念，以及 M 与 EDTA 通常生成 1:1 螯合物这一事实，上述两式适用于各种金属离子-EDTA 配位体系。

从以上两式可以得出： $[M']_{sp} = [Y']_{sp}$ ，无论副反应有多复杂，该等量关系始终成立——又一次体现了表观浓度的优越性。

4.1.2 配位平衡体系的定量解析

金属离子 M 与 EDTA 的配位反应足够简单，但是干扰相当复杂。为了提高定量解析效率，以表观浓度代替平衡浓度，以条件稳定常数代替常规稳定常数。这种代替相当于把实际平衡体系转化为一虚拟体系，虚拟体系中只有金属离子 M 和 EDTA，M 的所有实际干扰被包括到[M']，EDTA 的所有实际干扰被包括到[Y']。

只要思想上适应这种转化，计算中通过副反应系数完成这种转化，定量解析就比较简单，无论是从基本等量关系式进行推导，还是直接使用导出公式。

很多情况下，尤其是复杂平衡体系，副反应系数的计算需要近似处理，这也是传统课程的常用手段，参见例 4.4 解法三。近似手段方便计算，但有时会导致显著误差。

精确求解不再使用传统的表观浓度、副反应系数和条件稳定常数，而是以 $K''_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{Y(H)}}$ 代替 K_{MY} 、以 $[Y''] = [Y]\alpha_{Y(H)}$ 代替[Y](加双撇号以区别于 K'_{MY} 和[Y'])^①。这种做法的好处是表达式仍然比较简洁，而且 K''_{MY} 不至于太大、 $[Y'']$ 不至于太小，可以降低数值运算误差的影响，参见例 4.4 解法二。

① EDTA 配位滴定通过缓冲溶液控制酸度， $[H^+]$ 是定值，因此 $\alpha_{Y(H)}$ 值是准确的。

$$\left(\frac{K_1''[Y'']_{\text{ep}}}{K_1''[Y'']_{\text{ep}} + 1} + \frac{K_2''[Y'']_{\text{ep}}}{K_2''[Y'']_{\text{ep}} + 1} \right) \frac{0.400}{V_{\text{ep}} + 20.00} + [Y'']_{\text{ep}} = \frac{0.0200V_{\text{ep}}}{V_{\text{ep}} + 20.00} \quad (1)$$

式中, $[Y'']_{\text{ep}} = [Y]_{\text{ep}} \alpha_{Y(\text{H})}$ 、 $K_1'' = \frac{K_{\text{PbY}}}{\alpha_{Y(\text{H})}}$ 、 $K_2'' = \frac{K_{\text{CaY}}}{\alpha_{Y(\text{H})}}$ (加双撇号以区别于传统表观浓度和传统条件稳定常数; 以 $[Y'']_{\text{ep}}$ 替代 $[Y]_{\text{ep}}$ 是为了减小数值运算误差, 因为 $[Y'']_{\text{ep}} \gg [Y]_{\text{ep}}$)。

为了使用已知条件 $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{ep}} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 写出 Pb 的分布分数:

$$[\text{Pb}]_{\text{ep}} = \frac{1}{K_1''[Y'']_{\text{ep}} + 1} c_{\text{Pb,ep}} = \frac{1}{K_1''[Y'']_{\text{ep}} + 1} \frac{0.400}{V_{\text{ep}} + 20.00} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式以消去 V_{ep} , 简单整理后得到关于 $[Y'']_{\text{ep}}$ 的方程:

$$\left(\frac{K_1''[Y'']_{\text{ep}}}{K_1''[Y'']_{\text{ep}} + 1} + \frac{K_2''[Y'']_{\text{ep}}}{K_2''[Y'']_{\text{ep}} + 1} + 1 \right) [\text{Pb}]_{\text{ep}} (K_1''[Y'']_{\text{ep}} + 1) + [Y'']_{\text{ep}} - 0.0200 = 0$$

通过附录 5 软件解得 $[Y'']_{\text{ep}} = 2.540 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入到(2)式计算出 $V_{\text{ep}} = 20.09 \text{ mL}$ 。将 $[Y'']_{\text{ep}}$ 和 V_{ep} 代入

$$[\text{CaY}]_{\text{ep}} = \frac{K_2''[Y'']_{\text{ep}}}{K_2''[Y'']_{\text{ep}} + 1} c_{\text{Ca,ep}}, \text{ 计算出 } [\text{CaY}]_{\text{ep}} = 4.42 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

解法二 使用传统表观浓度和条件稳定常数。思路仍然是通过分布分数计算 $[\text{CaY}]_{\text{ep}}$, 所需的 $[Y]_{\text{ep}}$ 从 Pb 的分布分数入手:

$$[\text{Pb}]_{\text{ep}} = \frac{1}{K'_{\text{PbY}}[Y']_{\text{ep}} + 1} c_{\text{Pb,ep}}$$

对上式进行近似处理, 才能得到 $[Y']_{\text{ep}}$ 。近似认为 ep 与 sp 足够接近, 所以 $c_{\text{Pb,ep}} \approx c_{\text{Pb,sp}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$K'_{\text{PbY}} = \frac{K_{\text{PbY}}}{\alpha_{\text{Pb}}\alpha_Y} = \frac{K_{\text{PbY}}}{\alpha_{Y(\text{H})} + \alpha_{Y(\text{Ca})} - 1} = \frac{K_{\text{PbY}}}{\alpha_{Y(\text{H})} + K_{\text{CaY}}[\text{Ca}]_{\text{ep}}}$, 近似认为 ep 时 EDTA 全部与 Pb^{2+} 反应、不与 Ca^{2+} 反应, 这样 $[\text{Ca}]_{\text{ep}} \approx c_{\text{Ca,ep}} \approx c_{\text{Ca,sp}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

通过上述近似手段, 从 Pb 的分布分数计算出 $[Y']_{\text{ep}} = 4.480 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $[Y]_{\text{ep}} = \frac{[Y']_{\text{ep}}}{\alpha_Y} = 9.091 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入到 $[\text{CaY}]_{\text{ep}} = \frac{K_{\text{CaY}}[Y]_{\text{ep}}}{K_{\text{CaY}}[Y]_{\text{ep}} + 1} c_{\text{Ca,ep}}$, 计算出 $[\text{CaY}]_{\text{ep}} = 4.43 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 误差 0.2%。

解法三 根据稳定常数, 得到:

$$\frac{[\text{PbY}]_{\text{ep}}}{[\text{Pb}]_{\text{ep}}[Y]_{\text{ep}}} = K_{\text{PbY}}, \quad \frac{[\text{CaY}]_{\text{ep}}}{[\text{Ca}]_{\text{ep}}[Y]_{\text{ep}}} = K_{\text{CaY}}$$

两式相比:

$$\frac{[\text{PbY}]_{\text{ep}}[\text{Ca}]_{\text{ep}}}{[\text{Pb}]_{\text{ep}}[\text{CaY}]_{\text{ep}}} = \frac{K_{\text{PbY}}}{K_{\text{CaY}}}$$

近似认为 ep 时 EDTA 全部与 Pb^{2+} 反应、不与 Ca^{2+} 反应, 这样 $[\text{Ca}]_{\text{ep}} \approx c_{\text{Ca,ep}}$ 、 $[\text{PbY}]_{\text{ep}} \approx c_{\text{Pb,ep}}$ 。再近似认为 ep 和 sp 足够接近, 这样 $c_{\text{Ca,ep}} \approx c_{\text{Ca,sp}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c_{\text{Pb,ep}} \approx c_{\text{Pb,sp}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将这些数值代入上式, 计算出 $[\text{CaY}]_{\text{ep}} = 4.45 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 误差 0.7%。

总结上文, 可以发现传统解析策略的特点: ①引入表观浓度、副反应系数和条件稳定常数以简化思路; ②复杂体系中使用近似手段以简化计算, 但是近似手段有时导致显著误差。

精确求解时, 以 $K_{\text{MY}}' = \frac{K_{\text{MY}}}{\alpha_{Y(\text{H})}}$ 代替 K_{MY} 、以 $[Y'] = [Y]\alpha_{Y(\text{H})}$ 代替 $[Y]$, 以 EDTA 的 MBE 为主进行推导(金属离子的 MBE 通过分布分数被间接使用), 完成计算, 参见例 4.4 和 4.5。

$$\begin{aligned}
 K'_{MY} &= \frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}} \\
 &\downarrow [M']_{sp} = [Y']_{sp} \quad \text{只要金属离子 M 和 EDTA 生成 1:1 的螯合物, 那么这一等量关系严格成立, 与具体副反应无关} \\
 K'_{MY} &= \frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}^2} \\
 &\downarrow [MY]_{sp} + [M']_{sp} = c_{M,sp} \quad \text{关于金属离子 M 的物料平衡式} \\
 K'_{MY} &= \frac{c_{M,sp} - [M']_{sp}}{[M']_{sp}^2} \\
 &\downarrow c_{M,sp} - [M']_{sp} \approx c_{M,sp} \quad \text{金属离子 M 与 EDTA 的反应通常比较完全, 所以 } [M']_{sp} \text{ 极小, } c_{M,sp} \gg [M']_{sp} \\
 [M']_{sp} &= \sqrt{\frac{c_{M,sp}}{K'_{MY}}} \quad \text{或者} \quad pM'_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} - \lg c_{M,sp}) \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

上式也可以用于计算 $[Y']_{sp}$, 因为 $[Y']_{sp} = [M']_{sp}$ 。

4.1 式是一个方便而且通用的公式。方便性显然, $c_{M,sp}$ 和 K'_{MY} 都容易计算。通用性是指该式的两个限制条件实际上较宽松: ①M与EDTA生成 1:1 的螯合物; ② K'_{MY} 足够大。

例 4.6

$[Y']_{sp}$ 计算式的应用; 低难度

通过公式 4.1 计算例 4.4。

解 基本思路仍然是通过分布分数计算 $[CaY]_{sp}$, 所需的 $[Y]_{sp}$ 通过 $[Y]_{sp} = \frac{[Y']_{sp}}{\alpha_Y}$ 得到。所以, 计算关键是 $[Y']_{sp}$ 。由 4.1 式得到:

$$[Y']_{sp} = [Cu']_{sp} = \sqrt{\frac{c_{Cu,sp}}{K'_{CuY}}}$$

式中, $c_{Cu,sp} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (滴定对象是 Cu^{2+} , 所以 sp 时加入等体积的 EDTA 溶液); $K'_{CuY} = \frac{K_{CuY}}{\alpha_{Cu}\alpha_Y} = \frac{K_{CuY}}{\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Ca)} - 1} = \frac{K_{CuY}}{\alpha_{Y(H)} + K_{CaY}[Ca]_{sp}}$ 。通过例 4.4 解法三的近似手段, 得到 $[Ca]_{sp} \approx c_{Ca,sp} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

至此, 计算所需的数值已经全部获得, 代入到上式计算出 $[Y']_{sp} = 8.844 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $[Y]_{sp} = \frac{[Y']_{sp}}{\alpha_Y} = 1.795 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入到 $[CaY]_{sp} = \frac{K_{CaY}[Y]_{sp}}{K_{CaY}[Y]_{sp} + 1} c_{Ca,sp}$, 计算出 $[CaY]_{ep} = 8.79 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

本解法在原理上与例 4.4 解法三相似, 然而更加简洁, 原因是公式计算代替了方程求解。两种解法的近似程度不同, 本解法在 $[Y']_{sp}$ 和 α_Y 的计算中使用近似, 而例 4.4 解法三只在 α_Y 的计算中使用近似。例 4.4 解法一没有使用任何近似, 然而由于运算精度的限制, 误差反而最大。

4.2.3 滴定突跃及其影响因素

配位滴定突跃是滴定剂加入体积分别为 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 时, 平衡体系 pM' 的改变。滴定突跃端点有比较简单的近似计算式, 下面介绍算式的推导。

考虑 EDTA(浓度 c_Y) 滴定金属离子 M (浓度 c_M , 体积 V_0) 的情形。易知, 化学计量点时加入滴定剂的体积 $V_{sp} = \frac{c_M V_0}{c_Y}$ 。

当滴定剂加入 $0.999V_{sp}$, 即在滴定突跃的下端点, 金属离子有剩余, 浓度近似等于:

$$[M'] = \frac{c_M V_0 - c_Y 0.999V_{sp}}{0.999V_{sp} + V_0} = \frac{0.001c_M V_0}{0.999V_{sp} + V_0} \approx \frac{0.001c_M V_0}{V_{sp} + V_0} = 0.001c_{M,sp}$$

式中, $c_{M,sp}$ 表示金属离子在化学计量点的分析浓度。所以, 滴定突跃下端点为 $pM' = 3 - \lg c_{M,sp}$ 。

当滴定剂加入 $1.001V_{sp}$, 即在滴定突跃的上端点, EDTA 过量, 浓度等于:

$$[Y'] = \frac{c_Y 1.001V_{sp} - c_M V_0}{1.001V_{sp} + V_0} = \frac{0.001c_M V_0}{1.001V_{sp} + V_0}$$

生成物 MY 的浓度近似等于:

$$[MY] = \frac{c_M V_0}{1.001V_{sp} + V_0} - [M'] \approx \frac{c_M V_0}{1.001V_{sp} + V_0}$$

将两式代入 K'_{MY} 的表达式, 整理后得到:

$$[M'] = \frac{1000}{K'_{MY}}$$

所以, 滴定突跃上端点为 $pM' = \lg K'_{MY} - 3$ 。

上述算式的适用范围较广, 原因是绝大多数金属离子-EDTA 的化学反应计量关系为 1:1。配位滴定不同于酸碱滴定和氧化还原滴定, 后者的化学反应计量关系随具体滴定反应而异, 难以推导出简单、统一的突跃端点计算式, 具体说明参见第 3 章 3.3.4 和第 5 章 5.2.3。

通过突跃端点的计算式, 可以推测滴定曲线的大致形状。如 EDTA 滴定金属离子, 化学计量点前的滴定曲线主要取决于金属离子浓度, 且随浓度增大而向下扩张; 化学计量点后的滴定曲线主要取决于条件稳定常数, 且随常数增大而向上扩张。

由于推导过程中的近似手段, 上述端点计算式仅在反应足够完全(即 K'_{MY} 足够大)时才比较准确。如果需要准确的滴定突跃端点, 那么基于物料平衡式进行推导计算。此外通过程序绘制 V - pM' 滴定曲线时, 查找 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 分别对应的 pM' 值, 也能够获得准确的滴定突跃端点, 参考附录程序 6.3。

4.3 配位滴定终点误差

由于滴定终点 ep 与化学计量点 sp 不一致, 滴定剂的实际加入体积(以 V_{ep} 表示)异于理想值(以 V_{sp} 表示), 由此导致的误差称为终点误差, 以 E_t 表示, 数值上等于 V_{ep} 对 V_{sp} 的相对误差。终点误差特指指示剂引入的误差。关于终点误差的系统介绍, 参见第 1 章 1.2.2 中的“终点误差”条目。

4.3.1 金属指示剂

配位滴定终点通常由指示剂确定。指示剂是某种配体，与金属离子生成的配合物具有与自身不同的颜色，所以称为金属离子指示剂(metallochromic indicator)，简称金属指示剂。金属指示剂一般还具有酸碱活性，因此以 HIn 表示。

1. 金属指示剂的作用原理

金属指示剂 HIn 起效的基础是：①配体 In 与配合物 MIn 具有不同的颜色；② $K_{\text{MIn}} < K_{\text{MY}}$ 。终点时， MIn 开始形成(金属离子 M 滴定 EDTA 的情形)，或者被破坏(EDTA 滴定金属离子 M 的情形)，致使溶液颜色发生变化，从而指示终点。

例如，使用二甲酚橙指示剂(xylenol orange, XO)，在 $\text{pH} = 6$ 以 Pb^{2+} 滴定 EDTA 。终点前溶液呈现 XO 的黄色(PbY 无色)； EDTA 消耗殆尽后继续滴定，稍过量的 Pb^{2+} 即与 XO 生成红色配合物，指示终点。再如，使用钙指示剂，在 $\text{pH} = 12$ 以 EDTA 滴定 Ca^{2+} 。钙指示剂与 Ca^{2+} 生成红色配合物； Ca^{2+} 耗尽后继续滴定，稍过量的 EDTA 即破坏红色配合物，释放出蓝色的钙指示剂，指示终点。

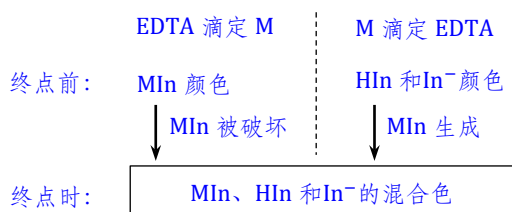
EDTA 滴定金属离子 M 时，临近终点如果 MIn 不能被 EDTA 迅速破坏，颜色变化就不能及时出现，无法正确指示终点，这种情况称为金属离子对指示剂的封闭作用(blockage)。一个典型例子是 Al^{3+} 对指示剂 XO 的封闭。因此，配位滴定法测铝时采用返滴定方式：向 Al^{3+} 溶液加入一定量过量的 EDTA ，待 Al^{3+} 和 EDTA 反应完全后，再加入 XO ，用 Pb^{2+} 滴定剩余 EDTA 。

Fe^{3+} 对指示剂铬黑 T (eriochrome black T , EBT)有封闭作用。与 EDTA 相比， EBT 和 Fe^{3+} 生成更稳定的配合物，导致终点时没有颜色变化。因此， EBT 不能用于配位滴定法测定 Fe^{3+} ；测定其他金属离子时，如果试样中存在 Fe^{3+} ，需要加入三乙醇胺或酒石酸等强配体消除其干扰。

惰性颜料可以增强终点变色的灵敏度。例如， EDTA 滴定 Mg^{2+} ， EBT 作为指示剂，终点时由酒红色变为浅蓝，颜色变化不是特别敏锐。这种情况下，可以加入黄色惰性颜料，如甲基红，那么终点的颜色变化是橙色到绿色，更容易判断。

2. 金属指示剂的变色点

金属指示剂 HIn 通常具有酸碱活性，溶液中存在 HIn 和 In^- ，这两种型体对颜色都有贡献。下面示意图表明，无论是 EDTA 滴定金属离子 M ，还是 M 滴定 EDTA ，终点时都呈现 MIn 、 HIn 和 In^- 的混合色。



混合色出现指示终点时，可以认为有色型体的浓度相等，即：

$$[\text{MIn}]_{\text{ep}} = [\text{HIn}]_{\text{ep}} + [\text{In}^-]_{\text{ep}}$$

将稳定常数 $K_{\text{MIn}} = \frac{[\text{MIn}]_{\text{ep}}}{[\text{M}]_{\text{ep}}[\text{In}^-]_{\text{ep}}}$ 代入上式以消去 $[\text{MIn}]_{\text{ep}}$ ，得到：

$$K_{\text{MIn}}[\text{M}]_{\text{ep}}[\text{In}^-]_{\text{ep}} = [\text{HIn}]_{\text{ep}} + [\text{In}^-]_{\text{ep}}$$

将离解常数 $K_{\text{a}} = \frac{[\text{In}^-]_{\text{ep}}[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{[\text{HIn}]_{\text{ep}}}$ 代入上式以消去 $[\text{HIn}]_{\text{ep}}$ ，整理后得到：

$$[\text{M}]_{\text{ep}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_{\text{a}}}{K_{\text{MIn}}K_{\text{a}}}$$

上式表明：对于一个具体滴定体系——指示剂已确定而且 pH 受缓冲溶液控制， $[\text{M}]_{\text{ep}}$ 为定值。当金属离子 M 的浓度降低到 $[\text{M}]_{\text{ep}}$ (EDTA 滴定 M) 或者升高到 $[\text{M}]_{\text{ep}}$ (M 滴定 EDTA)，溶液呈现混合色，指示终点。所以 $[\text{M}]_{\text{ep}}$ 就是指示剂的变色点 (transition point)，表示为 $[\text{M}]_{\text{t}}$ ，通常做成列表数据，参见附表 7.9^①。

考虑金属离子 M 的表观浓度，那么可以得到：

$$[\text{M}']_{\text{ep}} = [\text{M}]_{\text{t}}\alpha_{\text{M}} \quad \text{或者} \quad \text{pM}'_{\text{ep}} = \text{pM}_{\text{t}} - \lg\alpha_{\text{M}} \quad (4.2)$$

与上述结论相同，当 M 的表观浓度等于上式所确定的 $[\text{M}']_{\text{ep}}$ 时，指示剂变色。反之，当指示剂变色时，M 的表观浓度等于 $[\text{M}']_{\text{ep}}$ 。

信息栏 4.2

关于金属指示剂理论变色点的再分析

指示剂变色点表达式 $[\text{M}]_{\text{ep}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_{\text{a}}}{K_{\text{MIn}}K_{\text{a}}}$ 中， $\frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_{\text{a}}}{K_{\text{a}}}$ 形如 EDTA 的酸效应系数，可以借用副反应系数概念表示为 $\alpha_{\text{In(H)}}$ ；再借用条件稳定常数概念，得到 $K'_{\text{MIn}} = \frac{K_{\text{MIn}}}{\alpha_{\text{In(H)}}}$ 。这样，变色点表达式变为 $[\text{M}]_{\text{ep}} = \frac{1}{K'_{\text{MIn}}}$ ，形式更加简洁。这一表达式被很多分析化学教材采用，然而可能导致误解。

条件稳定常数 K'_{MIn} 似乎表明：指示剂 In 与金属离子 M 的反应是主反应，其他反应，如 In 与 H^+ 、M 与 EDTA 等，则都属于副反应。这种理解与本章 4.1.1 中主反应和副反应的定义相矛盾，难道“主反应”和“副反应”的涵义随场景不同而改变？

以上是误解，原因在于 K'_{MIn} 。 K'_{MIn} 的出现只是让表达式简洁 (其实如果令 $\alpha = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_{\text{a}}}{K_{\text{a}}}$ ，那么 $[\text{M}]_{\text{ep}} = \frac{\alpha}{K_{\text{MIn}}}$ ，同样简洁)，却无意中被赋予本不应有的“主反应”内涵，从而导致误解。

如 4.1.1 中所述，表观浓度、副反应系数和条件稳定常数是为了简化计算而设计出的概念，并没有简单明确的客观对应物，因此理解上有一定难度，也容易产生误解。为了避免这些问题，切记表观浓度仅用于 M 和 EDTA、条件稳定常数仅用于滴定反应。通俗地说，撇号只应该加在 $[\text{M}]$ 、 $[\text{Y}]$ 和 K_{MY} 上。

配位滴定除了使用金属指示剂，还可以通过监测体系 pH 变化来确定终点。化学计量点之前，金属离子与 EDTA 的反应不断产生 H^+ ，而且 $[\text{H}^+]$ 的增量超过溶液体积增大导致的稀释作用，因此滴定体系 pH 不断降低。化学计量点之后， H^+ 不再生成，滴定体系的体积则继续增大，致使 pH 缓慢升高。通过氢电极监测滴定过程中 pH 的变化，就可以确定终点。显然，这

① 附表 7.9 中的数据是 $[\text{M}]_{\text{t}}$ 的负对数值，即 pM_{t} ，这是为了和传统课程体系保持一致，传统体系使用 pM_{t} 以方便计算。

法一和解法二。如果不使用任何近似手段，该方法可以获得终点误差的准确值，参见例 4.9 解法三。

6. 对于特定问题，如准确滴定判别，林邦公式更加方便。

4.4 准确滴定判别

目测颜色变化存在不确定性，因此，即使使用在化学计量点变色的理想指示剂，滴定终点也可能偏离化学计量点，判断相应误差是否在允许范围就是准确滴定判别。关于准确滴定判别的系统介绍，参见第 1 章 1.2.2 中的“准确滴定判别”条目。

配位滴定中，目测的不确定性导致 pM'_{ep} 偏离 pM'_{sp} 0.2 单位。计算 $pM'_{ep} = pM'_{sp} \pm 0.2$ 对应的终点误差，然后判断是否超出允许范围 $\pm 0.1\%$ 。这种方法称为“终点误差法”，计算流程是：计算 $[M']_{sp}$ (使用 4.2.2 中 4.1 式) \rightarrow 计算 $[M']_{ep} = [M']_{sp} 10^{0.2}$ (或者 $[M']_{ep} = [M']_{sp} 10^{-0.2}$) \rightarrow 计算终点误差 (使用信息栏 4.3 中的方法)，并判断是否在允许范围 $\pm 0.1\%$ 内。

“终点误差法”比较直观，但是计算效率低于“滴定突跃法”；两种方法的对比可以参考第 3 章第 5 节图 3.6。“滴定突跃法”的计算步骤见信息栏 4.5。

信息栏 4.5	“滴定突跃法”的准确滴定判别步骤
<p>(1) 分别用 V 和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入滴定剂的体积，并令 $R = \frac{V}{V_{sp}}$。根据反应物浓度和滴定反应的计量关系，以 V_{sp} 表示出被测物溶液的体积。</p> <p>(2) 列出 MBE，消去其中的 $[Y']_{ep}$，得到包含 $[M']$ 和 R 的代数式。</p> <p>(3) 将 $R = 0.999$ 和 $R = 1.001$ 分别代入上式，求解相应方程获得 $[M']_{R=0.999}$ 和 $[M']_{R=1.001}$，然后计算突跃 $\Delta pM' = pM'_{R=0.999} - pM'_{R=1.001}$，最后判断 $\Delta pM'$ 是否小于 0.4。</p>	

林邦公式也可以用于准确滴定判别：计算 $\Delta pM' = \pm 0.2$ 对应的终点误差，然后判断是否超出允许范围 $\pm 0.1\%$ 。基于林邦公式，通过一些近似手段，可以得到方便易用的判别式，参见信息栏 4.6，这也是传统课程体系常采用的方式。

需要注意：这些判别式是在目测不确定性 $\Delta pM' = \pm 0.2$ 和允许误差 $\pm 0.1\%$ 这两个条件下得到的。如果这两个参数取其他值，那么判别式中的数值有所改变，具体值可以通过林邦公式得出。另外，还需要注意这些判别式的适用条件：① 忽略 $\alpha_{Y(H)}$ ；② $K_{MY} \gg K_{NY}$ 。

信息栏 4.6	传统准确滴定判别式
<p>(1) 单一金属离子 M：如果 $\lg(K'_{MY}c_{M,sp}) \geq 6$，那么可以准确滴定。</p> <p>(2) 混合离子 M 和 N：如果 $\lg(K_{MY}c_{M,sp}) - \lg(K_{NY}c_{N,sp}) \geq 6$ 且 $\lg(K_{MY}c_{M,sp}) \geq 6$ 且 $\lg(K_{NY}c_{N,sp}) \geq 6$，那么可以分步准确滴定 M 和 N，或者说可以连续准确滴定 M 和 N。</p> <p>(3) 混合离子 M 和 N：如果 $\lg(K_{MY}c_{M,sp}) - \lg(K_{NY}c_{N,sp}) \geq 6$ 且 $\lg(K_{MY}c_{M,sp}) \geq 6$ 且 $\lg(K_{NY}c_{N,sp}) < 6$，那么可以准确滴定 M，不能准确滴定 N，但是 N 不干扰。</p>	

(4) 混合离子 M 和 N: 如果 $\lg(K_{MY}c_{M,sp}) - \lg(K_{NY}c_{N,sp}) < 6$ 且 $\lg(K_{MY}c_{M,sp}) \geq 6$ 且 $\lg(K_{NY}c_{N,sp}) \geq 6$, 那么可以准确滴定 M 和 N 的总量, 不能分别滴定。

配位滴定中, 准确滴定判别主要用于研究副反应的影响程度, 具体是研究三类问题: 酸度的影响、干扰离子的影响(即研究滴定的选择性)、掩蔽方法的应用。下面分别进行介绍。

4.4.1 酸度的影响和酸度允许范围

酸度对配位滴定的影响显而易见: $[H^+]$ 升高导致 $\alpha_{Y(H)}$ 增大, K'_{MY} 因此减小, 终点误差即增大。通过判断相应的终点误差是否超出允许范围(或者滴定突跃是否大于 0.4 单位), 可以定量研究酸度的影响以及确定最高允许酸度。

例 4.11

准确滴定判别; 方法对比; 低难度

以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定同浓度 Ca^{2+} 溶液, 控制 $\text{pH} = 6.00$, 能否准确滴定? ($K_{\text{CaY}} = 4.90 \times 10^{10}$; $\alpha_{Y(H)}|_{\text{pH}=6.00} = 4.47 \times 10^4$)

解法一 分别用 V 和 V_{sp} 表示某一滴定时刻和化学计量点时加入 EDTA 溶液的体积, 并令 $R = \frac{V}{V_{\text{sp}}}$ 。根据反应物浓度和滴定反应的计量关系, 易知被测物溶液的体积等于 V_{sp} 。

加入 $V \text{ mL}$ 滴定剂时, 溶液总体积等于 $(V + V_{\text{sp}})$, 相关物质的分析浓度为: $c_{\text{Ca}} = \frac{0.10V_{\text{sp}}}{V + V_{\text{sp}}} = \frac{0.10}{R+1}$ 、 $c_{\text{EDTA}} = \frac{0.10V}{V + V_{\text{sp}}} = \frac{0.10R}{R+1}$ 。

体系的 MBE 如下:

$$\begin{aligned} [\text{CaY}] + [\text{Ca}'] &= c_{\text{Ca}} = \frac{0.10}{R+1} \\ [\text{CaY}] + [\text{Y}'] &= c_{\text{EDTA}} = \frac{0.10R}{R+1} \end{aligned}$$

将 K'_{CaY} 的表达式分别代入以上两式, 得到:

$$\begin{aligned} K'_{\text{CaY}}[\text{Ca}'][\text{Y}'] + [\text{Ca}'] &= \frac{0.10}{R+1} \\ K'_{\text{CaY}}[\text{Ca}'][\text{Y}'] + [\text{Y}'] &= \frac{0.10R}{R+1} \end{aligned}$$

通过以上两式消去 $[\text{Y}']$, 得到:

$$\frac{K'_{\text{CaY}}[\text{Ca}']}{K'_{\text{CaY}}[\text{Ca}'] + 1} = \frac{0.10 - [\text{Ca}'](R+1)}{0.10R}$$

式中, $K'_{\text{CaY}} = \frac{K_{\text{CaY}}}{\alpha_{Y(H)}}$ 。分别代入 $R = 0.999$ 和 $R = 1.001$, 通过附录 5 软件解得 $[\text{Ca}']_{R=0.999} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $[\text{Ca}']_{R=1.001} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算出滴定突跃 $|\text{pCa}'_{R=0.999} - \text{pCa}'_{R=1.001}| = 0.10$, 滴定突跃小于 0.4, 因此不能准确滴定。

解法二 使用林邦公式, 所需参数的计算式和结果如下:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ca,sp}} &= 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \alpha_{\text{Ca}} &= 1 \\ \alpha_Y &= \alpha_{Y(H)} = 4.47 \times 10^4 \\ K'_{\text{CaY}} &= \frac{K_{\text{CaY}}}{\alpha_{\text{Ca}}\alpha_Y} = 1.096 \times 10^6 \\ \Delta \text{pCa}' &= 0.2 \end{aligned}$$

20.0 mL Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 混合溶液, 二者的分析浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。控制溶液 $\text{pH}=10.00$ ①, 以同浓度EDTA溶液滴定, 绘制滴定曲线。($K_{\text{CaY}} = 4.9 \times 10^{10}$; $K_{\text{MgY}} = 5.0 \times 10^8$; $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}|_{\text{pH}=10.00} = 2.82$)

设加入 V mL 滴定剂, 此时溶液总体积等于 $(V + 20.0)$, 相关物质的分析浓度为: $c_{\text{Ca}} = \frac{0.20}{V+20.0}$, $c_{\text{Mg}} = \frac{0.20}{V+20.0}$, $c_{\text{EDTA}} = \frac{0.010V}{V+20.0}$ 。

先绘制 V - pCa 曲线。为了建立 $[\text{Ca}]$ 与 V 之间的函数关系, 列出关于 Ca 、 Mg 和 EDTA 的 MBE:

$$\begin{aligned} [\text{CaY}] + [\text{Ca}] &= c_{\text{Ca}} = \frac{0.20}{V+20.0} \Rightarrow [\text{CaY}] = \frac{K_1''[\text{Y}''']}{K_1''[\text{Y}'''] + 1} \frac{0.20}{V+20.0} \\ [\text{MgY}] + [\text{Mg}] &= c_{\text{Mg}} = \frac{0.20}{V+20.0} \Rightarrow [\text{MgY}] = \frac{K_2''[\text{Y}''']}{K_2''[\text{Y}'''] + 1} \frac{0.20}{V+20.0} \\ [\text{CaY}] + [\text{MgY}] + [\text{Y}'''] &= c_{\text{EDTA}} = \frac{0.010V}{V+20.0} \end{aligned}$$

式中, $[\text{Y}'''] = [\text{Y}]\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 、 $K_1'' = \frac{K_{\text{CaY}}}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}}$ 、 $K_2'' = \frac{K_{\text{MgY}}}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}}$ (加双撇号以区别于传统表观浓度和传统条件稳定常数; 以 $[\text{Y}''']$ 替代 $[\text{Y}]$ 是为了减小数值运算误差, 因为 $[\text{Y}'''] \gg [\text{Y}]$)。

该滴定体系包含两种金属离子, 比较复杂, 难以直接建立 $[\text{Ca}]$ 与 V 之间的函数关系。可行的思路是以 $[\text{Y}''']$ 为中间变量, 间接建立函数关系。分析以上 3 式, 可以先建立 V 与 $[\text{Y}''']$ 之间的函数关系; 不必直接使用 Ca 和 Mg 的 MBE(上文以灰色背景标记), 而是通过各自的分布分数发挥作用。这样, 关于 EDTA 的 MBE 可以变为:

$$\left(\frac{K_1''[\text{Y}''']}{K_1''[\text{Y}'''] + 1} + \frac{K_2''[\text{Y}''']}{K_2''[\text{Y}'''] + 1} \right) \frac{0.20}{V+20.0} + [\text{Y}'''] = \frac{0.010V}{V+20.0} \quad (1)$$

V 与 $[\text{Y}''']$ 之间的函数关系已经建立。再考虑建立 $[\text{Y}''']$ 与 $[\text{Ca}]$ 之间的函数关系, 这比较简单, 借助 Ca 的分布分数即可:

$$[\text{Ca}] = \frac{1}{K_1''[\text{Y}'''] + 1} \frac{0.20}{V+20.0} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式以消去 $[\text{Y}''']$, 即可得到包含 V 和 $[\text{Ca}]$ 的等式。然而, 这是一个隐函数, 无论是“先指定 $[\text{Ca}]$ 再求 V ”, 还是“先指定 V 再求 Ca ”, 都涉及高次方程的求解。实际上, 不必推导隐函数, 以 $[\text{Y}''']$ 为中间变量, 通过(1)、(2)两式可以高效获得 (V, pCa) 数据点, 具体步骤是“指定 $[\text{Y}'''] \rightarrow$ 通过(1)式计算出 V (不需要解高次方程) \rightarrow 将 V 和 $[\text{Y}''']$ 代入(2)式计算出 $[\text{Ca}]$ (也不需要解高次方程) \rightarrow 获得 (V, pCa) 数据点”。

基于 Matlab 的绘制程序见附录程序 6.4, 程序取了大量 (V, pH) 数据点, 以提高曲线精度; 为了使 (V, pCa) 数据点疏密得当, 作为中间变量的 $[\text{Y}''']$ 分段取值。滴定曲线是图 4.2(a)中实线。

上述方法也可以绘制 V - pMg 曲线, 仅需将(2)式换为 Mg 的分布分数 $[\text{Mg}] = \frac{1}{K_2''[\text{Y}'''] + 1} \frac{0.20}{V+20.0}$ 。相应滴定曲线是图 4.2(a)中虚线。

① 滴定前 $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-10}$, 略大于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 1.8×10^{-11} , 所以可能生成少量沉淀。但是, 随着滴定的进行, $[\text{Mg}^{2+}]$ 逐渐降低, 沉淀会在终点前消失, 不影响滴定。

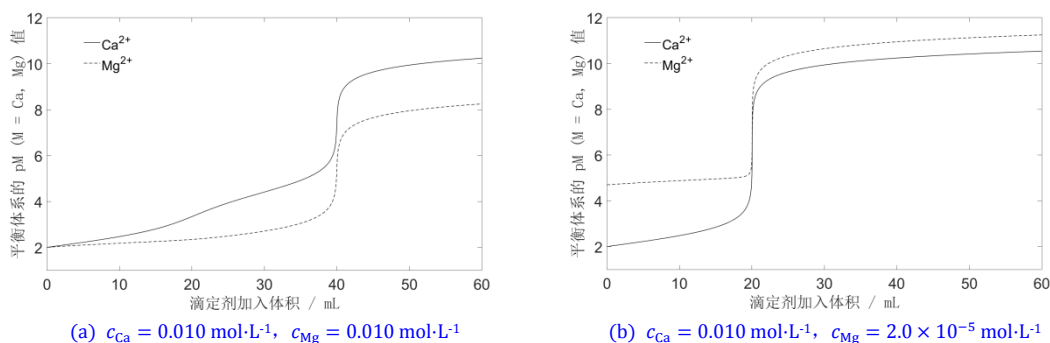
图 4.2 0.010 mol·L⁻¹ EDTA 对 20.0 mL Ca²⁺和Mg²⁺混合溶液的滴定曲线

图 4.2(a)中, $V\text{-pCa}$ 曲线高于 $V\text{-pMg}$ 曲线, 这是因为 $K_{\text{CaY}} > K_{\text{MgY}}$, 加入的 EDTA 优先与 Ca^{2+} 反应, 导致 $[\text{Ca}^{2+}] < [\text{Mg}^{2+}]$ 。两条曲线在 20 mL 附近都没有突跃, 说明不能分别滴定 Ca^{2+} 或者 Mg^{2+} 。两条曲线在 40 mL 附近均有明显突跃, 通过查找 $V = 39.96 \text{ mL}$ 和 $V = 40.04 \text{ mL}$ 对应的 pCa 和 pMg , 获得滴定突跃; 两个突跃均大于 0.4 单位, 说明可以准确滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总量。

由于滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总量, 所以图 4.2(a)中两条曲线的突跃总是出现在相同位置。例如, 当 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的分析浓度分别是 $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 那么两条滴定曲线均在 50 mL 附近出现突跃。

将混合溶液中 Mg^{2+} 的浓度降低至 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他条件不变, 绘制滴定曲线, 结果见图 4.2(b)。从图中可以发现, $V\text{-pCa}$ 曲线在 20 mL 附近发生突跃。通过查找 $V = 19.98 \text{ mL}$ 和 $V = 20.02 \text{ mL}$ 对应的 pCa , 获得滴定突跃为 0.48, 大于 0.4 单位, 说明可以准确滴定 Ca^{2+} 。

通过 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的溶度积常数 ($K_{\text{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2} = 1.8 \times 10^{-11}$) 可以计算出, $\text{pH} > 11$ 可以使 Mg^{2+} 浓度降低至 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 不再影响 Ca^{2+} 的滴定分析。所以, 在配位滴定法测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的实验中, 取一份试液, 控制溶液 $\text{pH}=12$ 以测定 Ca^{2+} 量; 另取一份试液, 控制溶液 $\text{pH}=10$ 以测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总量。

图 4.2(b)中的虚线在 20 mL 附近出现明显突跃, 但这是个“假”突跃, 不表明可以准确滴定浓度低至 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Mg^{2+} 。化学计量点之前加入的 EDTA 优先与大量 Ca^{2+} 反应, 与 Mg^{2+} 的反应程度很低, 所以 $[\text{Mg}^{2+}]$ 能维持在较高水平^①, 相应曲线较低。如果没有大量 Ca^{2+} 对 EDTA 的“分担”, $V\text{-pMg}$ 曲线的滴定突跃为 0。

配位滴定法测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总量的实验中, 控制 $\text{pH} = 10.00$, 铬黑 T (EBT) 为指示剂。通过滴定曲线, 可以研究该复杂滴定体系的指示剂变色情况, 并计算终点误差。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 都能够与 EBT 生成红色配合物, 变色点分别是 $\text{pCa}_t = 3.8$ 和 $\text{pMg}_t = 5.4$, 将变色点信息添加到图 4.2(a), 得到图 4.3。

① 实际上, 化学计量点前 $[\text{Mg}^{2+}]$ 的变化主要是由于溶液体积增大导致的稀释。

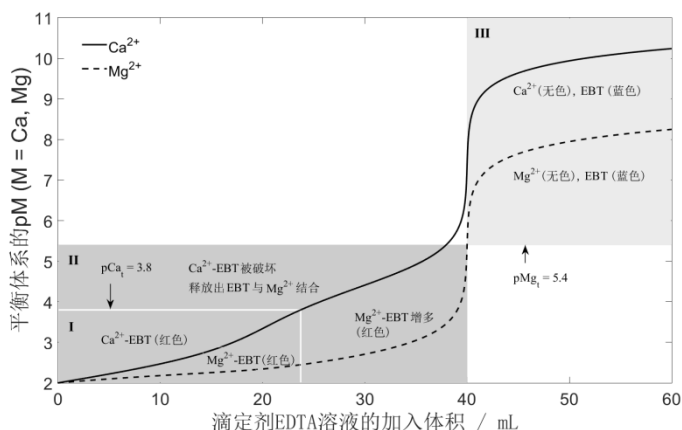


图 4.3 0.010 mol·L⁻¹ EDTA 对 20.0 mL Ca²⁺和Mg²⁺混合溶液(二者的分析浓度均为 0.010 mol·L⁻¹)的滴定曲线。pCa_t和pMg_t分别表示 EBT 指示剂在 pH = 10.00 的变色点。

图 4.3 中, pCa_t = 3.8 在 V-pCa 曲线上对应 23.74 mL, 这两个数值确定了区域 I 的上边界和右边界。在区域 I, [Ca²⁺] 高于临界值 10^{-3.8}, 说明大部分 Ca²⁺-EBT 配离子仍然存在。pMg_t = 5.4 在 V-pMg 曲线上对应 40.00 mL, 这两个数值确定了区域 II 的上边界和右边界。在区域 II, [Mg²⁺] 高于临界值 10^{-5.4}, 说明大部分 Mg²⁺-EBT 配离子仍然存在。

在区域 I, 大部分 Ca²⁺-EBT 和 Mg²⁺-EBT 配离子都存在, 对红色都有贡献。

在区域 II, [Ca²⁺] 低于临界值 10^{-3.8}, 说明 Ca²⁺-EBT 配离子被显著破坏, 释放出 EBT。但是 [Mg²⁺] 仍然高于临界值 10^{-5.4}, 能够与释放出的 EBT 生成配离子。可以认为 Ca²⁺-EBT 转化成 Mg²⁺-EBT, 因此红色物质的总量近似不变, 但是由于稀释作用, 溶液红色可能稍浅。

当滴定剂加入体积超过 40.00 mL, [Ca²⁺] 和 [Mg²⁺] 均低于相应的临界值, Ca²⁺-EBT 和 Mg²⁺-EBT 配离子被显著破坏, 不再贡献红色。溶液呈现游离 EBT 的蓝色。V = 40.00 mL 和 pMg_t = 5.4 分别确定了图 4.3 中区域 III 的左边界和下边界。

综上所述, 配位滴定法测定 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 总量时, 尽管两种离子都与 EBT 显色, 终点却是由 Mg²⁺ 决定的。pMg_t = 5.4 在图 4.3 虚线上对应的体积就是 V_{ep}, 在附录程序 6.4 后添加下列语句即可得到 V_{ep} = 40.0039 mL, 所以终点误差 E_t = 0.0098%。

[Minimum, Position] = min(abs(pMg - 5.4));

V_{ep} = V(Position);

通过信息栏 4.3 中的方法可以计算该滴定体系的终点误差, 详细过程参见本书配套题解《分析化学题解——基于去公式化计算策略》(邵利民, 科学出版, 2019)第 4 章例 4.21。

4.6 常见配位滴定法

本节介绍配位滴定分析的一些典型应用。配位滴定法的标准溶液包括金属离子标准溶液和 EDTA 标准溶液。常用的金属离子标准溶液有 Ca²⁺、Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 溶液, 可以通过基准物 CaCO₃、

第五章主要修订内容

►► 对称电对与不对称电对

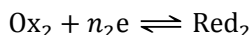
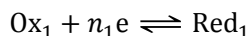
如果半反应中氧化态和还原态的系数相同,且没有其他反应物和生成物,那么该电对属于对称电对,例如 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$;否则,属于不对称电对,例如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 。

对于半反应中氧化态和还原态系数相同的不对称电对,如 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$,如果使用条件电势,那么也视为对称电对,因为其他反应物或者生成物的浓度被包含到条件电势,没有出现在能斯特方程中。

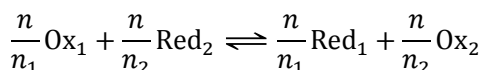
对称电对的能斯特方程只包含氧化态和还原态的浓度,而且浓度量的指数相同,因此有关计算和推导比较简单;不对称电对的能斯特方程相对复杂。引入这两个概念,只是为了在一些计算中区别使用二者的能斯特方程,如绘制滴定曲线(5.2.1)、计算化学计量点电势(5.2.2)和计算滴定突跃(5.2.3)。

►► 氧化还原反应平衡常数

电对 Ox_1/Red_1 和 Ox_2/Red_2 的半反应如下:



如果 $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\ominus > E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\ominus$, 那么发生以下氧化还原反应:



式中, n 表示 n_1 和 n_2 的最小公倍数。

上述反应的平衡常数 K 与标准电势的关系为:

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\ominus - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\ominus)}{0.059}$$

根据此关系,定量分析要求两电对标准电势之差为 $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$ 。

氧化还原平衡的定量解析既可以使用能斯特方程,也可以使用平衡常数(涉及电势计算的问题除外)。后者有时更直观一些,因为这是我们在其他化学平衡中已经熟悉的处理方式;另外可以减小数值运算误差的影响。

►► 能斯特方程计算值的误差

使用能斯特方程,从浓度计算电势时,电势计算值受到浓度误差的影响;从电势计算浓度时,浓度计算值受到电势误差的影响。这两种影响的程度不同,可以通过误差传递进行研究。

考虑电对 $\text{Ox} + n\text{e} \rightleftharpoons \text{Red}$ 的能斯特方程:

$$E = E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

求 E 关于 $[\text{Ox}]$ 的微分,得到:

$$\text{d}E = \frac{0.059}{n \ln 10} \frac{\text{d}[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]}$$

等号两侧同时除以 E ，得到：

$$\frac{dE}{E} = \frac{0.059}{nE \ln 10} \frac{d[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]}$$

分别以 $\frac{\Delta E}{E}$ 和 $\frac{\Delta[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]}$ 表示电势和浓度的相对误差，那么从上式得到误差传递式：

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{0.059}{nE \ln 10} \frac{\Delta[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]}$$

通常 $\left| \frac{0.059}{nE \ln 10} \right| < 1$ ，所以 $\left| \frac{\Delta E}{E} \right| < \left| \frac{\Delta[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]} \right|$ 。该结果表明：电势和浓度通过能斯特方程相互计算时，前者的相对误差小于后者。简单地说，对数运算缩小误差，指数运算放大误差。这种现象在电子转移数较多、电势较大时更加显著。

根据上述结论，如果使用能斯特方程计算浓度，电势值应该有足够精度；或者不使用能斯特方程，而是通过平衡常数得出最终表达式，一步完成计算^①，参见例 5.4、5.7 和 5.8。电势计算值受浓度误差的影响虽然小，但是也应该使用电子转移数较大的电对的能斯特方程。

例 5.4

能斯特方程计算值的误差；低难度

将纯铜片置于 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液，计算平衡时体系的电势和 $[\text{Ag}^+]$ 。(电对 Ag^+/Ag 和 Cu^{2+}/Cu 的标准电势 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus 分别为 0.7996 V 和 0.3419 V)

解法一 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus 相差很大，而且 Cu 又过量太多，所以反应比较完全，可以认为平衡时 $[\text{Cu}^{2+}] = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，将之代入电对 Cu^{2+}/Cu 的能斯特方程：

$$E = E_2^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

计算出 $E = 0.304 \text{ V}$ 。将 E 代入电对 Ag^+/Ag 的能斯特方程：

$$E = E_1^\ominus + 0.059 \lg[\text{Ag}^+]$$

计算出 $[\text{Ag}^+] = 4.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解法二 反应方程式为 $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$ ，平衡常数如下：

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 10^{\frac{E_1^\ominus - E_2^\ominus}{0.059}}$$

代入 $[\text{Cu}^{2+}] = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算出 $[\text{Ag}^+] = 3.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将 $[\text{Ag}^+]$ 代入电对 Ag^+/Ag 的能斯特方程，计算出 $E = 0.303 \text{ V}$ 。

解法一的 E 值比较准确(E 更精确的值为 0.30352 V)，误差 0.16% ，原因是电势计算值受浓度误差的影响小。做个数字实验，将 $[\text{Cu}^{2+}]$ 设为 $0.047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (误差高达 -6%)，代入到能斯特方程计算出 $E = 0.303 \text{ V}$ ，误差也只有 -0.17% 。

解法一的 $[\text{Ag}^+]$ 值不太准确($[\text{Ag}^+]$ 更精确的值为 $3.907 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，误差 2.4% ，原因是浓度计算值受电势误差的影响大，尽管电势误差只有 0.16% 。将 E 值精度提高为 0.3035 V ，代入到能斯特方程计算出 $[\text{Ag}^+] = 3.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，误差降为 -0.18% 。

解法二推导出 $[\text{Ag}^+]$ 的直接计算式，一步计算即得到较为准确的结果，不必考虑误差影响。然后再计算 E ，浓度误差的影响也不必多虑。

① 科学计算器或者计算软件的内部运算精度都很高。

例 5.5

近似计算；误差分析；低难度

0.050 mol·L⁻¹ I₂ 溶液(含 1.0 mol·L⁻¹ KI)作为滴定剂, 滴定 0.10 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液。淀粉为指示剂, 当[I₃⁻]_{ep} = 5.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹, 溶液变为蓝色指示终点, 计算终点电势 E_{ep} 。(电对 I₃⁻/I⁻和 S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻的条件电势 $E_1^{\ominus'}$ 和 $E_2^{\ominus'}$ 分别为 0.545 V 和 0.080 V)

解 [I₃⁻]_{ep} 非常小, 因此认为加入的 I₂ 全部转化为 I⁻。再认为 ep 和 sp 足够接近, 那么加入滴定剂的体积等于 Na₂S₂O₃ 溶液的体积。根据这两条近似, 得到[I⁻]_{ep} = 0.050 + 0.50 = 0.55 mol·L⁻¹(分别来自 I₂ 的反应产物和滴定剂中的 KI), 代入到电对 I₃⁻/I⁻的能斯特方程:

$$E_{ep} = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[I_3^-]_{ep}}{[I^-]_{ep}^3}$$

计算出 $E = 0.41$ V。

本题的精确求解非常复杂(可参考例 5.14), 然而使用近似手段得到[I⁻]_{ep}后, 解题变得简单。由于近似, [I⁻]_{ep} = 0.55 mol·L⁻¹ 存在误差, 但是浓度误差对电势计算值的影响较小。对上述能斯特方程求微分, 得到 $dE = -0.0384 \frac{d[I^-]}{[I^-]}$, 可以发现: 即使[I⁻]的估算误差高达 100%, 也最多只能影响电势计算值小数点后第二位。所以, 该近似解法的 E 值比较准确。

5.1.2 氧化还原平衡体系的定量解析

氧化还原平衡体系的定量解析中, 能斯特方程和物料平衡式作为基本等量关系。为了便于处理浓度, 可将能斯特方程转化为指数形式, 或者使用平衡常数(相当于间接使用能斯特方程)。此外, 熟练掌握并自如运用一些辅助等量关系可以提高计算效率。

下面通过反应 $aOx_1 + bRed_2 \rightleftharpoons cRed_1 + dOx_2$ 介绍辅助等量关系, 其中 n 表示物质的量。

(1) 关于生成物。在任何滴定时刻, 包括滴定起点、终点和化学计量点, $\frac{n_{Red_1}}{n_{Ox_2}} = \frac{c}{d}$ 成立。

(2) 关于反应物。在化学计量点, $\frac{n_{Ox_1, sp}}{n_{Red_2, sp}} = \frac{a}{b}$ 成立。

(3) 估算终点时生成物的量。以不足的反应物进行估算。设 Red₂ 不足, 滴定前的量表示为 $n_{Red_2, 0}$, 那么终点时, $n_{Red_1, ep} \approx \frac{c}{b} n_{Red_2, 0}$ 、 $n_{Ox_2, ep} \approx \frac{d}{b} n_{Red_2, 0}$ 。

(4) 估算终点时反应物的量。对于过量的反应物, 以不足的反应物估算其反应消耗, 进而得其剩余。设 Ox₁ 过量, 那么终点时以(不足的)Red₂ 估算其反应消耗, 等于 $\frac{a}{b} n_{Red_2, 0}$, 然后得到 $n_{Ox_1, ep} \approx n_{Ox_1, 0} - \frac{a}{b} n_{Red_2, 0}$ (下标 0 表示滴定前)。对于不足的反应物, 终点时的量极小, 估算误差太大, 需要通过能斯特方程计算得到。设 Red₂ 不足, 那么通过其能斯特方程来计算 [Red₂]_{ep}, 所需数据是 [Ox₂]_{ep} 和 E_{ep} 。[Ox₂]_{ep} 通过估算得到(见第 3 条); E_{ep} 通过电对 Ox₁/Red₁ 的能斯特方程计算得到, 所需的 [Red₁]_{ep} 和 [Ox₁]_{ep} 都可以估算出(分别见第 3 条和本条)。

图 5.1 的图解有助于更好地理解上述辅助等量关系。

对于(3)、(4)两条, 需要注意浓度估算导致的误差, 反应不够完全时(即标准电势相差较小), 误差更为显著, 参见例 5.8。这种情况需要精确求解。精确求解基于物料平衡式和平衡常

$[S_2O_3^{2-}]_{sp} = 2[I_3^-]_{sp}$ 消去:

$$3E_{sp} = 2E_1^{\ominus'} + E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[I_3^-]_{sp}^2 [S_4O_6^{2-}]_{sp}}{[I^-]_{sp}^6 [S_2O_3^{2-}]_{sp}^2} = 2E_1^{\ominus'} + E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{4} \frac{[S_4O_6^{2-}]_{sp}}{[I^-]_{sp}^6}$$

式中, $S_4O_6^{2-}$ 和 I^- 为常量组分, 可以对其浓度进行估算; 由于反应比较完全(标准电势相差较大), 误差相当小。 $[S_4O_6^{2-}]_{sp} \approx 0.0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[I_3^-]_{sp} \approx 0.0500 + 0.500 = 0.550 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (分别来自 I_2 的反应产物和滴定剂中的 KI)。将这些数值代入上式, 计算出 $E_{sp} = 0.384 \text{ V}$ 。

计算 E_{sp} 时, 需要注意化学计量点时组分浓度的比例关系和溶液体积的变化, 难度虽然不大, 但是容易出现失误。

5.2.3 滴定突跃及其影响因素

氧化还原滴定突跃是滴定剂加入体积分别为 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 时, 平衡体系电势的改变。通过程序绘制 V - E 滴定曲线时(参见附录程序 6.5), 查找 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 分别对应的电势值, 就能够获得滴定突跃端点。这种方式在 5.2.1 中作过介绍。

滴定突跃端点也可以通过能斯特方程、借助 5.1.2 中辅助等量关系, 计算得到。如果两电对均为对称电对, 那么滴定突跃端点有比较简单的近似计算式, 下面介绍算式的推导。

设滴定剂为 Ox_1 (浓度 c_1 , 条件电势 $E_1^{\ominus'}$), 被测物为 Red_2 (浓度 c_0 , 体积 V_0 , 条件电势 $E_2^{\ominus'}$); 半反应分别是 $Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Red_1$ 和 $Ox_2 + n_2e \rightleftharpoons Red_2$ 。滴定反应方程式可以表示为:



易知, 化学计量点时加入滴定剂的体积 $V_{sp} = \frac{n_2 c_0 V_0}{n_1 c_1}$ 。

当滴定剂加入 $0.999V_{sp}$, 即在滴定突跃的下端点, 滴定剂 Ox_1 不足, 以其估算被测物 Red_2 的消耗量和 Ox_2 的生成量, 均为 $\frac{c_1 0.999V_{sp} n_1}{n_2} = 0.999c_0 V_0 \text{ mol}$ (5.1.2 中辅助等量关系第 3、4 条)。据此得到以下浓度:

$$[Red_2] = \frac{0.001c_0 V_0}{0.999V_{sp} + V_0}, \quad [Ox_2] = \frac{0.999c_0 V_0}{0.999V_{sp} + V_0}$$

将上述浓度代入能斯特方程, 得到 $E = E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg 999 \approx E_2^{\ominus'} + 3 \frac{0.059}{n_2}$ 。所以, 滴定突跃下端点为 $E_2^{\ominus'} + 3 \frac{0.059}{n_2}$ 。

当滴定剂加入 $1.001V_{sp}$, 即在滴定突跃的上端点, 被测物 Red_2 不足, 以其估算滴定剂 Ox_1 的消耗量和 Red_1 的生成量, 均为 $\frac{c_0 V_0 n_2}{n_1} = c_1 V_{sp} \text{ mol}$ (5.1.2 中辅助等量关系第 3、4 条)。据此得到以下浓度:

$$[Ox_1] = \frac{0.001c_1 V_{sp}}{1.001V_{sp} + V_0}, \quad [Red_1] = \frac{c_1 V_{sp}}{1.001V_{sp} + V_0}$$

将上述浓度代入能斯特方程, 得到 $E = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg 0.001 = E_1^{\ominus'} - 3 \frac{0.059}{n_1}$ 。所以, 滴定突跃上端点为 $E_1^{\ominus'} - 3 \frac{0.059}{n_1}$ 。

如果以还原剂 $\text{Red}_2(\text{Ox}_2 + n_2\text{e} \rightleftharpoons \text{Red}_2, \text{条件电势 } E_2^{\ominus'})$ 滴定氧化剂 $\text{Ox}_1(\text{Ox}_1 + n_1\text{e} \rightleftharpoons \text{Red}_1, \text{条件电势 } E_1^{\ominus'})$, 类似推导可得出滴定突跃上端点 $E_1^{\ominus'} - 3\frac{0.059}{n_1}$ 、下端点 $E_2^{\ominus'} + 3\frac{0.059}{n_2}$ 。需要注意, 这种滴定曲线逐渐下降, 而前面介绍的氧化剂滴定还原剂的曲线则是逐渐上升。

通过突跃端点的计算式, 可以推测均为对称电对的滴定曲线的大致形状。滴定曲线上部主要取决于氧化剂的标准电势(或者条件电势), 且随电势值的增大而向上扩张; 滴定曲线下部主要取决于还原剂的标准电势(或者条件电势), 且随电势值的减小而向下扩张。

5.3 氧化还原滴定终点误差

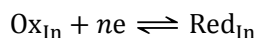
由于滴定终点 ep 与化学计量点 sp 不一致, 滴定剂的实际加入体积(以 V_{ep} 表示)异于理想值(以 V_{sp} 表示), 由此导致的误差称为终点误差, 以 E_t 表示, 数值上等于 V_{ep} 对 V_{sp} 的相对误差。终点误差特指指示剂引入的误差。关于终点误差的系统介绍, 参见第 1 章 1.2.2 中的“终点误差”条目。

5.3.1 氧化还原指示剂

氧化还原指示剂通常是具有氧化还原活性的物质, 而且其氧化态和还原态具有不同颜色。终点前后, 指示剂氧化态和还原态浓度的大小关系发生变化, 从而指示终点。例如, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 终点前二苯胺磺酸钠无色的还原态占优势, 终点时紫红色的氧化态显著增多, 溶液颜色发生变化, 指示终点。

下面介绍氧化还原指示剂的定量性质。

以 Ox_{In} 和 Red_{In} 分别表示指示剂的氧化态和还原态, 电对半反应如下:



能斯特方程为:

$$E = E_{\text{Ox}_{\text{In}}/\text{Red}_{\text{In}}}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_{\text{In}}]}{[\text{Red}_{\text{In}}]}$$

对于双色指示剂, 一般认为: 当 $[\text{Ox}_{\text{In}}] > 10[\text{Red}_{\text{In}}]$ 时, 溶液呈 Ox_{In} 的颜色; 当 $[\text{Red}_{\text{In}}] > 10[\text{Ox}_{\text{In}}]$ 时, 溶液呈 Red_{In} 的颜色; 当 $0.1[\text{Red}_{\text{In}}] < [\text{Ox}_{\text{In}}] < 10[\text{Red}_{\text{In}}]$ (即 $0.1[\text{Ox}_{\text{In}}] < [\text{Red}_{\text{In}}] < 10[\text{Ox}_{\text{In}}]$) 时, 溶液呈 Ox_{In} 和 Red_{In} 的混合色。所以, 双色指示剂的理论变色范围是 $E_{\text{Ox}_{\text{In}}/\text{Red}_{\text{In}}}^{\ominus} \pm \frac{0.059}{n}$ 。

表 5.1 常见氧化还原指示剂的条件电势以及颜色变化

名称	$E^{\ominus'}(\text{pH} = 0)$	氧化态/还原态颜色	名称	$E^{\ominus'}(\text{pH} = 0)$	氧化态/还原态颜色
酚酞花红	0.28	红色/无色	磺酸二苯基联苯胺	0.87	紫色/无色
四磺酸基靛蓝	0.36	蓝色/无色	喹啉合铁	1.15	浅蓝色/红色
亚甲基蓝	0.53	蓝色/无色	邻二氮菲-亚铁	1.06	浅蓝色/红色

二苯胺	0.75	紫色/无色	硝基邻二氮菲-亚铁	1.25	浅蓝色/紫红色
乙氧基苯胺	0.76	黄色/红色	噻啉合钼	1.29	浅蓝色/黄色
二苯胺磺酸钠	0.84	紫红色/无色			

少数指示剂没有氧化还原活性，但是可以选择性地与滴定剂或者被测物反应，在终点出现颜色变化。最常见的例子是淀粉，与 I_2 生成蓝黑色化合物，是碘滴定分析(碘量法)的专属指示剂。再如 $KSCN$ ，与 Fe^{3+} 生成红色配合物，是 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 的专属指示剂。

5.3.2 氧化还原滴定终点误差的计算

与其他类型滴定相同，氧化还原滴定终点误差也可以通过终点误差的体积定义式计算。定义式如下：

$$E_t = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\%$$

式中， V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示终点和化学计量点时加入滴定剂的体积。体积定义式的系统性说明参见第1章 1.2.2 中的“终点误差”条目。

计算终点误差 E_t 时，滴定剂和被测物的浓度设为已知，所以计算关键在于 V_{ep} 。 V_{ep} 是在指示剂变色点 E_{ep} 加入滴定剂的体积；从已知的 E_{ep} 计算 V_{ep} 需要一个包含这两个量的等式，该等式就是能斯特方程。

使用终点时过量反应物的能斯特方程进行计算，此时氧化态和还原态均为常量组分，其浓度估算误差较小(5.1.2 中辅助等量关系式第 3、4 条)。

以上是理论分析，具体计算步骤参见信息栏 5.2。这些步骤是“化学平衡定量解析的理论框架”在终点误差计算中的体现(参见第1章 1.2.2 相应条目)。

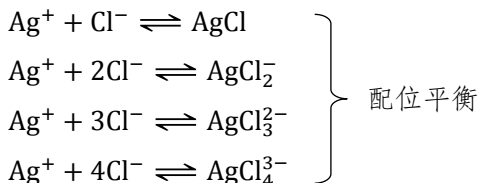
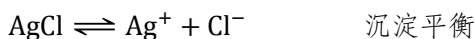
信息栏 5.2

氧化还原滴定终点误差计算步骤

- (1) 判断过量反应物。反应物均为对称电对时，计算 $E_{sp} = \frac{n_1 E_1^\ominus + n_2 E_2^\ominus}{n_1 + n_2}$ ，如果 $E_{ep} > E_{sp}$ ，氧化剂过量；如果 $E_{ep} < E_{sp}$ ，还原剂过量。不对称电对参加反应时，首先假设完全反应以估算出生成物浓度，然后将其与 E_{ep} 代入能斯特方程，计算出终点时两个反应物的浓度^①，浓度较大者过量。
 - (2) 分别用 V_{ep} 和 V_{sp} 表示滴定终点和化学计量点时加入滴定剂的体积，并令 $R = \frac{V_{ep}}{V_{sp}}$ 。根据反应物浓度和滴定反应的计量关系，以 V_{sp} 表示出被测物溶液的体积。
 - (3) 对于过量反应物，剩余量和相应生成物的量通过不足的反应物估算出(5.1.2 中辅助等量关系式第 3、4 条)，再代入到能斯特方程，获得包含 E_{ep} 和 R 的代数式。
 - (4) 将 E_{ep} 代入上式，计算出 R 。将 R 代入 $E_t = (R - 1) \times 100\%$ ，计算出终点误差。
- 方法实质：将终点时过量反应物的能斯特方程转化为包含 E_{ep} 和 R 的等式，代入已知条件 E_{ep} 后计算 R 。

^① 这种计算方法比较粗略。但是，粗略计算出的浓度并不参与计算终点误差，而是互相对比以确定过量的反应物。对于这一任务，该估算方法足够了，同时非常简便。

第六章主要修订内容



该平衡体系中，所有含 Ag 组分或者含 Cl 组分均来自沉淀溶解，因此分别基于 Ag 和 Cl，可以写出溶解度 s 的表达式：

$$\begin{aligned} s &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}] \\ s &= [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}] + 2[\text{AgCl}_2^-] + 3[\text{AgCl}_3^{2-}] + 4[\text{AgCl}_4^{3-}] \end{aligned}$$

通过两个表达式消去 s ，所得即是体系的电荷平衡式。

从上面的介绍可以发现：沉淀溶解度至少有两个表达式，分别基于构晶阳离子和构晶阴离子列出，依据是物料平衡。所以，沉淀溶解度表达式本质上是物料平衡式。

6.1.2 沉淀平衡体系的定量解析

沉淀平衡体系的定量解析遵循第一章图 1.3 所示的理论框架。基本等量关系是物料平衡式 MBE，结合溶度积常数进行求解。

沉淀溶解致使部分构晶离子进入溶液，这些离子可能发生其他反应，如构晶阳离子与配体或者沉淀剂反应，构晶阴离子水解或者与其他阳离子反应。但是，无论发生什么反应，溶液中构晶阳离子的总量和构晶阴离子的总量服从沉淀分子构成所描述的定量关系。这是解析沉淀平衡的基本 MBE。

建立 MBE 有时需要考虑析出沉淀的量，于是等式中出现沉淀的假想浓度。假想浓度只是为了便于建立 MBE，在后续推导中可以消去，参见例 6.2 和例 6.3。

上述 MBE 结合溶度积常数可以解决大部分简单沉淀平衡问题。如果还存在其他化学平衡，那么再列出相关 MBE 作为独立等式，用于求解；涉及到酸碱平衡时，使用 CBE 比较简便。

例 6.1

基础概念；低难度

100.0 mL 氨水含有 0.010 mol AgNO_3 ，平衡后 $[\text{NH}_3] = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。向该溶液加入 0.0010 mol NaCl ，是否析出 AgCl 沉淀？忽略 $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^-$ 配离子。($K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$ ； $\beta_1 = 1.7 \times 10^3$ ， $\beta_2 = 1.1 \times 10^7$)

解 AgNO_3 和 NaCl 的分析浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。列出关于 Ag 的 MBE：

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.010$$

整理后得到：

$$[\text{Ag}^+](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2) = 0.010$$

代入 $[\text{NH}_3] = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算出 $[\text{Ag}^+] = 1.45 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{\text{sp}}$ ，所以没有 AgCl 沉淀析出。

例 6.2

基础概念；精确解法；近似解法；中等难度

如果为了方便计算,忽略沉淀溶解对 $[\text{NH}_3]$ 的影响,认为平衡时 $[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (相对误差 9%),那么通过(3)式即可计算出 $s = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,相对误差 10%。

$\text{Ag}^+ - \text{NH}_3$ 配离子消耗部分 NH_3 , 从而减弱了配位效应, 因此 AgCl 的实际溶解度比近似结果小。

例 6.11

配位效应; 中等难度

分析浓度为 $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液, 通过缓冲溶液控制 $\text{pH} = 10.00$, 计算 CaC_2O_4 在此溶液中的溶解度。碱性溶液中忽略 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 水解。($K_{\text{sp}} = 2.3 \times 10^{-9}$; $K_{\text{CaY}} = 4.9 \times 10^{10}$, $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}|_{\text{pH}=10.00} = 2.82$)

解 根据定义, 写出溶解度 s 的表达式:

$$s = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaY}^{2-}]$$

为了利用 K_{sp} , 将上式中的 $[\text{CaY}^{2-}]$ 表示为关于 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的代数式^①, 得到:

$$s = [\text{Ca}^{2+}] + \frac{K''[\text{Ca}^{2+}]}{K'''[\text{Ca}^{2+}] + 1} c_{\text{Y}}$$

式中, $K'' = \frac{K_{\text{CaY}}}{\alpha_{\text{Y}(\text{H})}}$ 。

将 $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}}{s}$ 代入上式以消去 $[\text{Ca}^{2+}]$, 得到:

$$s = \frac{K_{\text{sp}}}{s} + \frac{K''K_{\text{sp}}}{K'''K_{\text{sp}} + s} c_{\text{Y}}$$

通过附录 5 软件解得 $s = 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

CaC_2O_4 在该溶液中的溶解度非常大, 原因是 EDTA 极强的配位作用。沉淀溶解出 Ca^{2+} 的总量为 $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 通过 $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}}{s}$ 计算出 $[\text{Ca}^{2+}] = 4.6 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可见 Ca^{2+} 几乎全部生成螯合物, 溶液原有的 EDTA 也消耗殆尽。

例 6.12

配位效应; 近似解法; 低难度

计算 AgCl 在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的溶解度。($K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$; $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^-$ 配离子: $\beta_1 = 1.10 \times 10^3$, $\beta_2 = 1.10 \times 10^5$, $\beta_3 = 1.10 \times 10^5$, $\beta_4 = 2.00 \times 10^5$)

解法一 基于含 Ag 组分, 写出溶解度 s 的表达式:

$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}]$$

通过 K_{sp} 消去 $[\text{Ag}^+]$, 得到:

$$s = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} (1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4)$$

忽略 AgCl 溶解对溶液原有 Cl^- 浓度的影响, 认为平衡时 $[\text{Cl}^-] \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 代入到上式, 计算出 $s = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

解法二 基于含 Cl 组分, 写出溶解度 s 的表达式:

$$s = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}] + 2[\text{AgCl}_2^-] + 3[\text{AgCl}_3^{2-}] + 4[\text{AgCl}_4^{3-}] - 0.0010$$

通过 K_{sp} 消去 $[\text{Ag}^+]$, 得到:

$$s = [\text{Cl}^-] + \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} (\beta_1[\text{Cl}^-] + 2\beta_2[\text{Cl}^-]^2 + 3\beta_3[\text{Cl}^-]^3 + 4\beta_4[\text{Cl}^-]^4) - 0.0010$$

① 将稳定常数 $K'' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$ 代入 EDTA 的 MBE $[\text{CaY}^{2-}] + [\text{Y}^{4-}] = c_{\text{Y}}$, 得到 $[\text{CaY}^{2-}] + \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K''[\text{Ca}^{2+}]} = c_{\text{Y}}$, 整理后即得该代数式。

同样忽略 AgCl 溶解对溶液原有 Cl^- 浓度的影响, 将 $[\text{Cl}^-] \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入上式, 计算出 $s = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

两种解法的溶解度表达式都正确, 结果却大相径庭。解题中唯一近似手段是 $[\text{Cl}^-] \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该近似对不同算法的结果产生了不同的影响。

通过误差传递研究 $[\text{Cl}^-]$ 的估算误差对溶解度 s 的影响, 发现这种影响在解法二比在解法一大 6000 多倍。所以, 解法一选择的溶解度表达式相当运气; 解法二则必须使用更精确的 $[\text{Cl}^-]$ 才能得到较好结果, 参见例 6.13。

例 6.13

配位效应; 精确解法; 深入分析; 高难度

考虑沉淀溶解对溶液 $[\text{Cl}^-]$ 的影响, 精确求解例 6.12。

解 根据定义, 写出溶解度 s 的表达式:

$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}] \quad (1)$$

$$s = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}] + 2[\text{AgCl}_2^-] + 3[\text{AgCl}_3^{2-}] + 4[\text{AgCl}_4^{3-}] - 0.0010 \quad (2)$$

两式相减以消去 s , 简单整理后得到:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}] + 3[\text{AgCl}_4^{3-}] - 0.0010 \text{①}$$

通过 K_{sp} 消去 $[\text{Ag}^+]$, 得到关于 $[\text{Cl}^-]$ 的方程:

$$\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = [\text{Cl}^-] + \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} (\beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + 2\beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + 3\beta_4 [\text{Cl}^-]^4) - 0.0010$$

通过附录 5 软件解得 $[\text{Cl}^-] = 0.0010001601 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入到(1)式或者(2)式, 计算出溶解度 $s = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于使用了更精确的 $[\text{Cl}^-]$, (2)式也给出相同结果, 尽管该式在近似计算时的误差高达-40%。

也许有人认为上述解法虽然精确, 却表现出一种不必要的复杂。溶液原有 Cl^- 的浓度较高; Cl^- 既有同离子效应, 也有配位效应, 而配位效应却不强。所以, 例 6.12 解法一足够了。

是否总可以忽略 AgCl 溶解对溶液原有 $[\text{Cl}^-]$ 的影响? 近似解法是否足够精确? 做个数字实验, 分别采用精确方法和近似方法, 计算 AgCl 沉淀在不同浓度 NaCl 溶液中的溶解度, 结果如下。

$c_{\text{NaCl}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_{\text{精确}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_{\text{近似}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	误差/%
0.000100	1.97×10^{-6}	2.00×10^{-6}	1.5
0.00100	3.98×10^{-7}	3.98×10^{-7}	0
0.100	2.41×10^{-6}	2.41×10^{-6}	0
0.500	1.95×10^{-5}	1.95×10^{-5}	0
1.00	7.58×10^{-5}	7.58×10^{-5}	0
2.00	4.06×10^{-4}	4.07×10^{-4}	0.25
5.00	5.05×10^{-3}	5.09×10^{-3}	0.79

以上数据表明: NaCl 浓度过低或者过高时, 近似结果的误差较大。NaCl 浓度过低时, 同离子效应较弱, 不能有效降低沉淀溶解, 致使原有 $[\text{Cl}^-]$ 受到显著影响。NaCl 浓度过高时, 配位效应占优势, 增大沉淀溶解, 原有 $[\text{Cl}^-]$ 也受到显著影响。

从例 6.13 数字实验的结果可以发现, 随着溶液 $[\text{Cl}^-]$ 的升高, AgCl 溶解度先减小后增大,

① 容易发现, 这就是体系的电荷平衡式。

附录主要修订内容

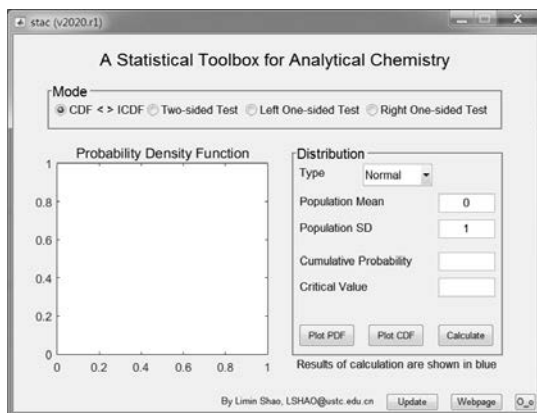


录

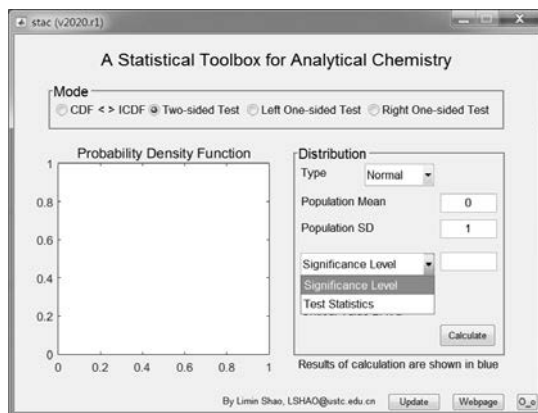
附录 1 数理统计应用软件

为了方便数理统计应用，作者基于Matlab开发了名为stac (a statistical toolbox for analytical chemistry)的软件，以代替传统的统计数值表。还开发了功能相同的安卓手机软件。软件下载页面是<http://staff.ustc.edu.cn/~lshao/misc.html>。软件比较直观易用，下面介绍主要功能，可以观看下载页面上的演示视频或者阅读文献^①了解详情。

stac主要功能分为两类：①计算累积分布函数(CDF)和逆累积分布函数(ICDF)，②计算显著性检验中的临界值或者P-值。第一类功能的界面如附图 1.1(a)所示，用户在Mode功能区选择“CDF<>ICDF”即可开始计算。第二类功能的界面如附图 1.1(b)所示，用户在Mode功能区选择“Two-sided Test”“Left One-sided Test”和“Right One-sided Test”其中之一即可开始计算，这3种模式分别用于双侧检验、左侧单侧检验和右侧单侧检验。



(a) 计算 CDF 和 ICDF 的界面



(b) 显著性检验的界面

附图 1.1 基于 Matlab 开发的统计工具软件 stac

在“CDF<>ICDF”计算模式下，用户先从 Type 下拉列表中选择分布类型，并输入该分布的参数。计算临界值时，在 Cumulative Probability 编辑框输入累积概率，回车或者单击 Calculate 按钮，结果显示在 Critical Value 编辑框中；计算累积概率时，则在 Critical Value 编辑框输入临界值，结果显示在 Cumulative Probability 编辑框中。坐标系显示相应的概率密度曲线，并以阴影部分面积表示(输入的或者计算出的)累积概率。

① 邵利民. 2020. 面向分析化学教学的数理统计软件的开发和应用. 大学化学, 35(2): 107-113.

在显著性检验模式下，用户也是首先选择分布类型、输入相应参数。然后，在下拉列表中选择 Significance Level 或者 Test Statistics，选择前者时输入显著性水平以计算临界值，选择后者时输入检验统计量取值以计算 P -值。坐标系显示相应的概率密度曲线，并以阴影部分面积表示显著性水平或者 P -值。

stac 软件的核心是计算各种分布的累积分布函数和逆累积分布函数。下面给出 Matlab 程序供参考。程序中，变量 CP 是 cumulative probability 的简写，表示累积概率；变量 CV 是 critical value 的简写，表示临界值；变量 DF 是 degrees of freedom 的简写，表示自由度。

►► 计算正态分布的 CDF:

```
CP = 1/2 * erfc(-(CV - PopulationMean) / PopulationSD / sqrt(2));
```

►► 计算 t 分布的 CDF:

```
Sign = 2 * (CV >= 0) - 1;
```

```
CP = (Sign + 1) / 2 - Sign * betainc(DF / (DF + CV^2), DF / 2, 0.5) / 2;
```

►► 计算 χ^2 分布的 CDF:

```
CP = gammainc(CV / 2, DF / 2);
```

►► 计算 F 分布的 CDF:

```
CP = betainc(DF1 * CV / (DF2 + DF1 * CV), DF1 / 2, DF2 / 2);
```

►► 计算正态分布的 ICDF:

```
CV = PopulationMean - PopulationSD * sqrt(2) * erfcinv(2 * CP);
```

►► 计算 t 分布的 ICDF:

```
Sign = 2 * (CP >= 0.5) - 1;
```

```
Aux = 2 * ((Sign + 1) / 2 - Sign * CP);
```

```
CV = Sign * sqrt((1 / betaincinv(Aux, DF / 2, 0.5) - 1) * DF);
```

►► 计算 χ^2 分布的 ICDF:

```
CV = 2 * gammaincinv(CP, DF / 2);
```

►► 计算 F 分布的 ICDF:

```
Aux = betaincinv(CP, DF1 / 2, DF2 / 2);
```

```
CV = DF2 * Aux / (DF1 - DF1 * Aux);
```

附录 2 关于假设检验的解释

假设检验是数理统计的重要内容。假设检验容易实施，其观点和思想却较难理解，而后者却是合理使用方法和正确解释结果的必要条件。基于这种考虑，有必要深入介绍假设检验。

假设检验根据样本信息来检验关于总体的某个假设是否成立，基本步骤如下：

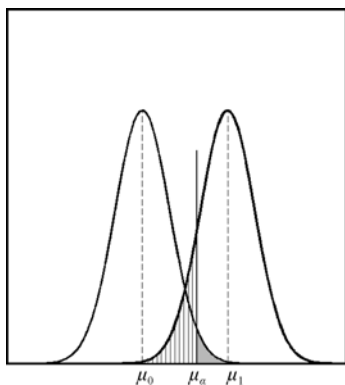
(1) 提出原假设 H_0 ；

(2) 确定显著性水平 α ；

致 α 增大, 因此也必须进行修改。这样, 无论是慈爱的女教师, 还是严厉的男教师进行检验, 他们个人倾向对检验结果的影响都得到控制。

上面讨论了原假设的设定原则, 此外还有一个技术性限制, 就是前面介绍的假设检验步骤第 3 步: 选择检验统计量 T , 其概率分布在 H_0 为真时已知, 原假设的设定必须满足这一要求。

下面给出 α 和 β 的一个图示(附图 2.1)和例题, 以加深理解。



附图 2.1

左、右曲线分别是原假设($H_0: \mu=\mu_0$)为真、假时的检验统计量的分布; μ_α 临界值; 阴影部分面积等于 α , 划线部分面积等于 β

例: 某灌装生产线的设计标准是 40 mL/瓶。

根据长期经验, 标准偏差为 5。质检人员每周抽查 25 瓶, 如果灌装量的均值小于 38 或者大于 42 即认为生产条件不稳定。这种情况下, 质检员犯第一类错误的概率是多少? 如果灌装量的真实值是 37, 质检员犯第二类错误的概率是多少?

解: 以 L 表示灌装量。对于第一类错误, $L \sim N(40, 1)$, 由此计算出:

$$\alpha = P\{L < 38\} + P\{L > 42\} = 0.0455$$

对于第二类错误, $L \sim N(37, 1)$, 由此计算出:

$$\beta = P\{38 < L < 42\} = 0.1587$$

根据假设检验中的两类错误 α 和 β , 可以获得检验结论的可靠性。如果结论是“拒绝 H_0 ”, 那么该结论正确的概率是 $1 - \alpha$; 如果结论是“接受 H_0 ”, 那么该结论正确的概率是 $1 - \beta$ 。计算 β 需要知道 H_0 为假时检验统计量的分布, 该分布通常不可知, 所以, “接受 H_0 ”这一结论正确的概率通常一般无法得知。

附录 3 电荷平衡式 CBE 可以通过物料平衡式 MBE 导出的证明

通过归纳法证明。

3.1 包含 2 个成分的简单分子

设分子式为 C_xD_y 。 $C_xD_y \rightleftharpoons xC^{y+} + yD^{x-}$, 根据 C_xD_y 的分子构成, 得到如下 MBE:

$$\frac{1}{x}[C^{y+}] = \frac{1}{y}[D^{x-}]$$

整理后得到:

$$y[C^{y+}] = x[D^{x-}]$$

上式就是 CBE。所以, 形如 C_xD_y 的简单分子, 其 CBE 可以由 MBE 导出。

3.2 包含 3 个成分的复杂分子

设分子式为 $A_aB_bD_y$, A、B 和 D 所带电荷分别是 $+m$ 、 $-n$ 和 -1 。 A_aB_b 的净电荷为 $+y$, 为 $(A_aB_b)^{y+}$ 设定一个摩尔数和电荷均相同的虚拟成分 C^{y+} , 下面证明, $(A_aB_b)^{y+}$ 的物料和电荷定

量性质等价于 C^{y+} 。证明过程中, 仅考虑电离出 A^{m+} 和 B^{n-} 的那部分 $(A_aB_b)^{y+}$; 对于平衡后没有继续电离的 $(A_aB_b)^{y+}$, 其物料和电荷定量性质与 C^{y+} 显然等价。

由于虚拟成分 C^{y+} 与 $(A_aB_b)^{y+}$ 的摩尔数相同, 所以得到如下 MBE:

$$\frac{1}{a}[A^{m+}] = [C^{y+}] \quad (1)$$

$$\frac{1}{b}[B^{n-}] = [C^{y+}] \quad (2)$$

以上两式表明, 出现在任意 MBE 中的 $[A^{m+}]$ 和 $[B^{n-}]$ 都可以分别被 $a[C^{y+}]$ 和 $b[C^{y+}]$ 替代。所以, $(A_aB_b)^{y+}$ 的物料定量性质被等效转移到虚拟成分 C^{y+} 。

(1) $\times am - (2) \times bn$, 得到:

$$m[A^{m+}] - n[B^{n-}] = am[C^{y+}] - bn[C^{y+}] \quad (3)$$

另外, $(A_aB_b)^{y+}$ 的净电荷为 $+y$, 所以有如下关系成立:

$$am - bn = y \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式, 得到:

$$m[A^{m+}] - n[B^{n-}] = y[C^{y+}] \quad (5)$$

式中, $m[A^{m+}] - n[B^{n-}]$ 是离子 A^{m+} 和 B^{n-} 的电荷定量关系, $y[C^{y+}]$ 是虚拟成分 C^{y+} 的电荷定量特征。以 $y[C^{y+}]$ 替代 CBE 中的 $m[A^{m+}] - n[B^{n-}]$, CBE 仍然成立, 所以 $(A_aB_b)^{y+}$ 的电荷定量性质被等效转移到虚拟成分 C^{y+} 。

综上所述, 三成分化合物 $A_aB_bD_y$ 的 MBE 和 CBE 与二成分化合物 C_xD_y 等价。1.1 中已经证明, 二成分化合物的 CBE 可被 MBE 导出, 所以 $A_aB_bD_y$ 的 CBE 也可以被其 MBE 导出, 并非一个独立条件。

3.3 包含 N ($N > 3$) 个成分的复杂分子

上面已经证明, 复杂分子中两个成分的物料和电荷定量性质可以等效转移到一个虚拟成分上, 所以, 包含 N 个成分的分子的 MBE 和 CBE 与包含 $N - 1$ 个成分分子等价。以此类推, 最终可以获得一个与原分子在物料和电荷定量性质等价的、只有两个成分的简单分子, 而对于此简单分子, 3.1 中已经证明, 其 CBE 可以被 MBE 导出, 所以该复杂分子的 CBE 也可以被其 MBE 导出, 并非一个独立条件。

3.4 多组分混合溶液或者发生化学反应的体系

如果溶液包含多个化合物, 且化合物之间没有化学反应, 那么存在一个 CBE, 反映溶液整体的电中性。每个化合物也存在一个反映自身电中性的 CBE, 从这些 CBE 可以得出溶液整体的 CBE。根据以上证明, 每个化合物自身的 CBE 都可以由其 MBE 推导出, 因此溶液整体的 CBE 可以由所有化合物的 MBE 推导出, 不是一个独立等式。

对于发生化学反应的体系, 达到平衡后, 生成物与剩余反应物宏观上不再发生变化, 所以相应溶液可以视为上述“包含多个化合物, 且化合物之间没有化学反应”的等价溶液, 根据上面的分析, 该溶液的 CBE 不独立于 MBE。

附录 4 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

设某酸(碱)分子为 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{B}$, 分子含有 y 个可继续解离的氢离子。由于酸根的水解和离解, 溶液中的组分有: H_{y+x}B , $\text{H}_{y+x-1}\text{B}^-$, $\text{H}_{y+x-2}\text{B}^{2-}$, ..., $\text{H}_{y+2}\text{B}^{(x-2)-}$, $\text{H}_{y+1}\text{B}^{(x-1)-}$, H_yB^{x-} , $\text{H}_{y-1}\text{B}^{(x+1)-}$, $\text{H}_{y-2}\text{B}^{(x+2)-}$, ..., $\text{HB}^{(x+y-1)-}$, $\text{B}^{(x+y)-}$ 。其中, 列于组分 H_yB^{x-} 左侧的是其水解产物, 右侧是其离解产物。

根据质子条件 PBE 的建立规则, 选择 H_yB^{x-} 作为质子参考水准, 列出 PBE:

$$[\text{H}^+] + x[\text{H}_{y+x}\text{B}] + (x-1)[\text{H}_{y+x-1}\text{B}^-] + (x-2)[\text{H}_{y+x-2}\text{B}^{2-}] + \cdots + 2[\text{H}_{y+2}\text{B}^{(x-2)-}] + [\text{H}_{y+1}\text{B}^{(x-1)-}] = [\text{H}_{y-1}\text{B}^{(x+1)-}] + 2[\text{H}_{y-2}\text{B}^{(x+2)-}] + \cdots + y[\text{B}^{(x+y)-}] + [\text{OH}^-]$$

根据电中性原则, 列出 CBE:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_{y+x-1}\text{B}^-] + 2[\text{H}_{y+x-2}\text{B}^{2-}] + \cdots + (x-2)[\text{H}_{y+2}\text{B}^{(x-2)-}] + (x-1)[\text{H}_{y+1}\text{B}^{(x-1)-}] + x[\text{H}_y\text{B}^{x-}] + (x+1)[\text{H}_{y-1}\text{B}^{(x+1)-}] + (x+2)[\text{H}_{y-2}\text{B}^{(x+2)-}] + \cdots + (x+y)[\text{B}^{(x+y)-}] + [\text{OH}^-]$$

根据 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{B}$ 的分子构成, 列出 MBE:

$$\frac{[\text{Na}^+]}{x} = [\text{H}_{y+x}\text{B}] + [\text{H}_{y+x-1}\text{B}^-] + [\text{H}_{y+x-2}\text{B}^{2-}] + \cdots + [\text{H}_{y+2}\text{B}^{(x-2)-}] + [\text{H}_{y+1}\text{B}^{(x-1)-}] + [\text{H}_y\text{B}^{x-}] + [\text{H}_{y-1}\text{B}^{(x+1)-}] + [\text{H}_{y-2}\text{B}^{(x+2)-}] + \cdots + [\text{B}^{(x+y)-}]$$

将 MBE 代入 CBE 以消去 $[\text{Na}^+]$, 其中作为质子参考水准的 $[\text{H}_y\text{B}^{x-}]$ 同时被消去。整理后, 结果即是 PBE。

上述证明中的质子参考水准是离子。某些酸碱平衡体系中, 质子参考水准是电中性分子, PBE 不独立性的证明更加简单。这种情况下的质子参考水准就是酸(碱)分子, 该酸(碱)的所有离子存在形式都是质子得失的结果, 而且得失质子数等于其电荷数。根据 PBE 建立规则, 这些离子全部出现在 PBE 中, 而且其系数等于相应的电荷数, 这时的 PBE 就是 CBE。以某弱酸 H_xB 溶液为例, 选择 H_xB 作为质子参考水准, 得到 PBE: $[\text{H}^+] = [\text{H}_{x-1}\text{B}^-] + 2[\text{H}_{x-2}\text{B}^{2-}] + \cdots + (x-1)[\text{HB}^{(x-1)-}] + x[\text{B}^{x-}] + [\text{OH}^-]$, 容易发现, 这就是 CBE。

综上所述, PBE 可以由 MBE 和 CBE 导出, 并不是独立于此二者的另一个等量条件。

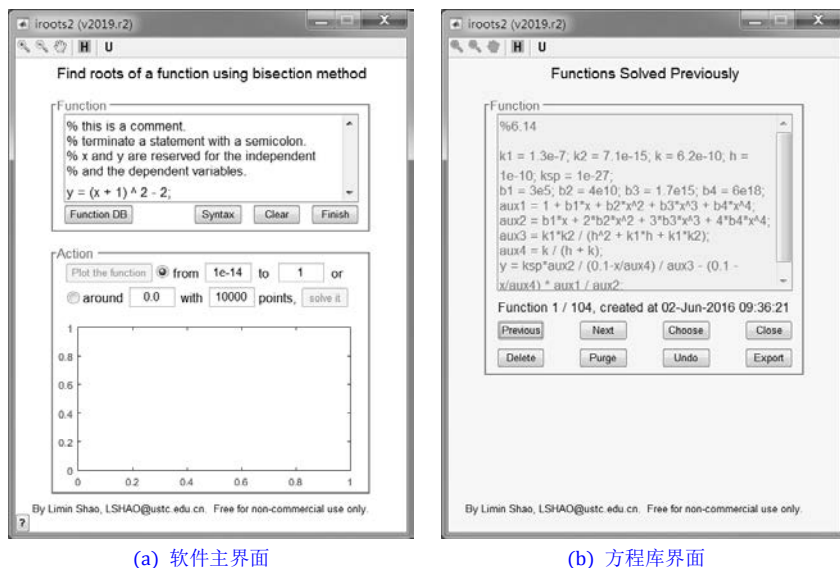
附录 5 方程求解软件

化学平衡定量解析所涉及的复杂方程, 曾经难以求解, 这也是传统课程体系依赖简单算式的原因。当前计算机硬件普及、软件丰富, 求解已经不再困难。现在, 人们更关心的是高效求解, 降低软件使用成本, 从而使不完全具备算法和编程知识的分析化学师生方便快速地求解方程。为此, 作者基于 Matlab 开发了针对化学平衡特点的方程绘图求解软件 *irroots2*, 以及功能

相同的安卓手机软件。

软件下载页面是<http://staff.ustc.edu.cn/~lshao/misc.html>。软件比较直观易用，下面介绍主要功能，可以观看下载页面上的演示视频或者阅读文献^①了解详情。

iroots2 的界面如附图 5.1(a)所示。主界面划分为 Function 和 Action 两个功能区，分别用于输入方程表达式、绘制对应函数图象并求解方程。



(a) 软件主界面

(b) 方程库界面

附图 5.1 基于 Matlab 开发的方程求解软件 iroots2


在 Function 功能区，用户按照 Matlab 语法输入待解方程的表达式。为了简要说明语法规则，软件启动后即显示一个实例。单击“Syntax”按钮，可以查看一个稍显复杂的实例，是 CaF_2 沉淀在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中溶解平衡时关于 $[\text{H}^+]$ 的高次方程。方程输入完成后，单击“Finish”按钮，进入求解阶段。

函数图像的绘制和方程求解在 Action 功能区完成。功能区下方是显示函数图象的坐标系。功能区上方是按钮、文本和编辑框等控件，这些控件组成一句完整表述：Plot the function from $1e-14$ to 1 or around 0.0 with 10000 points, solve it. 以这种扁平化方式既解释方程的求解过程，又完成相应功能，同时保持界面的简洁清晰。

求根区间端点的默认值为 10^{-14} 和 1 ，目的是便于求解浓度，因为化学平衡中组分浓度通常处于这个区间。区间端点的具体数值并不重要，只需满足“函数在区间内与横轴只有一个交点”即可。用户如果知道方程的近似解，将之输入到 around 后面的编辑框，那么软件自动搜索一个满足要求的求根区间并绘图。

单击“Plot the function”按钮，函数图象显示在坐标系中，红色直线 $y = 0$ 表示横轴。如果函数与横轴只有一个交点，那么坐标系背景为绿色，单击“solve it”按钮后，即显示求根结果。如果坐标系背景为红色，表明函数与横轴没有交点或者有多个交点，此时“solve it”

① 邵利民. 2017. 开发面向分析化学的复杂方程绘图求解软件. 大学化学, 32(10): 52-60.

按钮为不可点击状态。如果没有交点，那么根据图象显示的趋势修改求根区间；如果有多个交点，那么通过工具栏上的按钮对图象进行缩放或者平移，直到图象上只有一个交点(坐标系同时变为绿色，“solve it”按钮变为可点击状态)，然后进行求解。


求解过的方程被自动保存到一个数据库中。单击“Function DB”按钮进入数据库。数据库默认界面如附图 5.1(b)所示。按钮“Previous”和“Next”用于浏览数据库中的方程。方程的位置和创建时间显示在下方，鼠标右键单击此处，文本消失，取而代之的是一个滑动条，滑动条的功能与按钮“Previous”和“Next”相同，但是操作更加快捷，适合方程较多时的浏览和定位；再次单击鼠标右键，滑动条消失，文本复原。

iroots2 使用“二分法”(bisection method)求根。“二分法”操作简单，对用户的要求很低，易用性优于其他求根算法。对方程求根感兴趣的读者可参阅本书配套题解《分析化学题解——基于去公式化计算策略》(邵利民，科学出版，2019)第 2 章。

具备一定 Matlab 编程基础的用户，还可以使用另一款求根软件 iroots，下载页面是 <http://staff.ustc.edu.cn/~lshao/misc.html>。iroots 同样使用“二分法”，尽管不如 iroots2 直观，但是更加灵活。

iroots 软件包含两个文件，分别是 myfunction.m 和 iroots.m。用户将待解方程的表达式写入 myfunction.m 文件，然后在 Matlab 命令窗口输入 iroots 进行求解。iroots 有以下 4 种运行方式：

<code>iroots(a,b,n)</code>	在区间 $[a,b]$ 内求根，以 n 个数据点绘图
<code>iroots(a,b)</code>	在区间 $[a,b]$ 内求根；以默认的 10000 个数据点绘图
<code>iroots(x)</code>	在 x 附近求根；以默认的 10000 个数据点绘图
<code>iroots</code>	在区间 $[10^{-14}, 1]$ 内求根；以默认的 10000 个数据点绘图

运行后，iroots 显示函数在求根区间上的图象。如果是绿色背景，那么表明只有一个交点，关闭图形窗口即启动求根。如果没有交点(红色背景)，那么需要修改求根区间(关闭图形窗口，重新运行 iroots)；如果有多个交点(红色背景)，那么通过工具栏上的按钮对图象进行缩放或者平移，直到图象上只有一个交点，然后关闭图形窗口启动求根。

下面给出 iroots.m 的源代码供参考。

```
function iroots(varargin)
```

```
global PermissionColor ProhibitionColor isNewVersionAvailable Webpage
PermissionColor = [0.8 1 0.8];
ProhibitionColor = [1 0.8 0.8];
isNewVersionAvailable = false;
Webpage = 'http://staff.ustc.edu.cn/~lshao/misc.html';
```

```
WindowPositionScale = 0.8;
```

```
VersionControl = 'Finding roots of a function (v2019.r2)';
```