



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

分析化学 I 重难点概述

杨春雨

中国科学技术大学 化学物理系

2023 年 3 月 1 日

目录

| | | |
|---|-----------|---|
| 0 | Keypoints | 2 |
| 1 | 误差和误差的统计学 | 2 |
| 2 | 酸碱滴定 | 3 |
| 3 | 配位平衡 | 3 |
| 4 | 氧化还原滴定 | 4 |
| 5 | 沉淀滴定 | 5 |

0 Keypoints

1. 质子守恒、物料守恒、电荷守恒以及由此得到的方程的求解（必考）；
2. 表观浓度、副反应系数、条件平衡常数；
3. 林邦公式（必考）及其应用；
4. 终点误差的计算；
5. 误差的统计学处理；
6. 一些专门的滴定方法；

1 误差和误差的统计学

1. 关于有效数字：数字九需要进一位计算有效数字，偏差的修约只进不舍。
2. 当我们在记录质量分数的时候，10% 以上记四位有效数字，1-10% 记三位有效数字，1% 以下记两位有效数字。
3. 准确度和精确度，准确度相比于绝对值，精确度是不同数据之间的比较。
4. 系统误差是来自测量系统的误差，具有确定的来源；随机误差来自测量过程的随机因素。
5. 统计量以及满足的分布：

表 1: 假设检验的统计量及其满足的分布

| 假设检验量 | 条件 | 检验统计量 |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| μ | σ 已知 | $U = \frac{\sqrt{n}(\bar{X} - \mu)}{\sigma}$ 服从 $N(0, 1)$ |
| μ | σ 未知 | $T = \frac{\sqrt{n}(\bar{X} - \mu)}{s}$ 服从 t_{n-1} |
| σ^2 | μ 已知 | $\chi^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma^2}$ 服从 χ_n^2 分布 |
| σ^2 | μ 未知 | $\chi^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma^2}$ 服从 χ_{n-1}^2 分布（方差中的均值为样本均值） |
| $\mu_1 - \mu_2$ | σ_1^2, σ_2^2 已知 | $\Phi = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{m} + \frac{\sigma_2^2}{n}}}$ 满足 $N(0, 1)$ 分布 |
| $\mu_1 - \mu_2$ | σ_1^2, σ_2^2 未知 | $\Phi = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\bar{s}} \sqrt{\frac{mn}{m+n}}$ 满足 t_{m+n-2} 分布 ¹ |
| σ_1^2/σ_2^2 | μ_1, μ_2 已知 | $F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$ 满足 $F_{m,n}$ 分布 |
| σ_1^2/σ_2^2 | μ_1, μ_2 未知 | $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ 满足 $F_{m-1,n-1}$ 分布 |

¹其中 $\bar{s} = \sqrt{\frac{(n-1)s_1^2 + (m-1)s_2^2}{m+n-2}}$

对于区间估计的情形，只要把检验统计量放入需要的区间，转化成原来的统计参量即可。在检验之前要思考清楚检验的是什么。

6. 正态分布的概率密度函数

$$N(\mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

值得注意的是，在 σ 以内的概率是 68%， 2σ 以内的概率是 95%， 3σ 则是 99.7%。

2 酸碱滴定

1. 计算，通过三个守恒关系和电离平衡建立方程式使用卡西欧求解即可，需要耐心细致，分布分数不要忘记乘上分析浓度。
2. 在化学计量点附近 pH 变化最为剧烈，这是滴定曲线的重要特征。特别地，酸碱滴定突跃指的是在 $0.999V_{sp}$ 和 $1.001V_{sp}$ 之间平衡体系的 pH 变化。

3. 酸碱滴定误差

$$E_t = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\% = (R - 1) \times 100\% \quad (2.1)$$

只要能够计算 V_{ep} ，其他的都不是问题。一般是告知终点的 pH。如果滴定前有化学反应，先搞清楚化学反应类型，千万不要无脑莽。

4. 准确滴定判别：人眼的观察带来 ± 0.2 的误差，我们所关注的就是这 ± 0.2 的误差是否会导致 V_{ep} 产生千分之一以上的误差。比较高效的方法是，计算 0.999-1.001 的滴定突跃是否超过了 0.4 个单位。
5. 酸碱指示剂分为单色指示剂和双色指示剂，单色指示剂的变色范围和浓度有关。
6. 常见的酸碱滴定法，课本 p89：
 - 烧碱：氯化钡法和双指示剂法（酚酞 + 甲基橙）；
 - 纯碱：氯化钡法和双指示剂法亦可使用，氯化钡法稍有不同（返滴定）；
 - 磷的测定使用磷钼酸铵；
 - 凯氏定氮法：有机氮转化为 NH_4^+ 。

7. 一元强酸滴定一元强碱滴定突跃的上下端点分别为

$$3 - \lg c_{0,sp}, \quad 11 + \lg c_{0,sp}$$

如果是弱酸，上端点不变，下端点变为约 $pK_a + 3$ 。

3 配位平衡

1. 表观浓度指的是某种物质游离的和参与副反应的总浓度（未参与总反应的该种物质的总浓度）。引入这个概念的目的是让我们能够非此即彼的考吗金属离子-EDTA 配位体系。表观浓度用 $[A']$ 表示。副反应系数是表观浓度和平衡浓度之比

$$\alpha = \frac{[A']}{[A]} \quad (3.1)$$

如果副反应不止一个，那么副反应系数可以有两个副反应各自的系数得到，比如 EDTA 同时考虑水解和 N 离子的干扰时

$$\alpha_Y(H) + \alpha_Y(N) - 1 \quad (3.2)$$

-1 来自于 EDTA 自身被计算了两次。定义了上述两个概念，就可以比较自然的导出条件平衡常数。

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \Rightarrow \frac{K_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = \frac{[MY]}{[M'][Y']} \quad (3.3)$$

条件平衡常数：

$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} \quad (3.4)$$

2. 配位滴定终点的林邦公式：

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{c_{M,sp} K'_{MY}}} \times 100\% \quad (3.5)$$

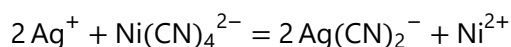
其中 $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$ ，而 $pM'_{ep} = \lg M'_t - \lg \alpha_M$ ， $pM'_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} - \lg c_{M,sp})$ 。将林邦公式中的 $\Delta pM'$ ，以 0.2 代入，估算误差，可以用于终点判断。

3. 掩蔽相关：三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ， Na_2S 或者 KCN 掩蔽 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 。

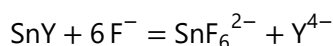
4. 配位滴定多种离子的两个例子： Bi^{3+} 和 Pb^{2+} ， Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，参见课本 p127。

5. 为什么使用返滴定法测定铝？反应缓慢， Al^{3+} 可能封闭指示剂（二甲酚橙），

6. 置换滴定法测定 Ag^+ ，因为银离子和 EDTA 形成的化合物不稳定：



7. 置换测定法测定锡，锡中的杂质离子可能过多，不易于掩蔽，返滴定基于下面的方程式



8. 配位滴定的下 endpoint $pM' = 3 - \lg c_{M,sp}$ ，上 endpoint $pM' = \lg K'_{MY} - 3$ 。

4 氧化还原滴定

1. 条件电势指的是当电对氧化还原态的分析浓度都是 1mol/L 的时候，体系的电势，需要注意的是，条件电势需要指定溶液体系，且条件电势的能斯特方程只有氧化态和还原态的浓度。条件电势能够提高能斯特方程的准确度，特别是不可逆电对。

2. 对称电对指的是氧化还原态的系数相同且没有其他反应物和生成物（条件电势无此限制）。

3. 对称电对的 E_{sp} 满足

$$E_{sp} = \frac{n_1 E_1^\ominus + n_2 E_2^\ominus}{n_1 + n_2} \quad (4.1)$$

4. 常见的氧化还原滴定法主要有：高锰酸钾法、重铬酸钾法（可以利用其与部分离子形成沉淀）、碘量法（测定还原性较强的物质）、溴酸钾法（酸化得到溴单质）、铈量法（硫酸铈铵是基准物质，价格昂贵），参见 p157；

5 沉淀滴定

1. 常见的沉淀滴定法 p185:

- (a) 莫尔法: Ag^+ 滴定 Cl^- , 以 CrO_4^{2-} 作为指示剂; 不能测定 I^- 和 SCN^- 。pH 在中性区域, 偏酸指示剂失敏, 偏碱 Ag^+ 水解。
- (b) 福尔哈德法: 基于 SCN^- 和 Ag^+ 的反应, 可以测定 Ag^+ 或者用于返滴定, Fe^{3+} (铵铁矾) 用作指示剂, 适宜的 pH 在 0~1。
- (c) 法扬斯法: 基于吸附和荧光; 避免在强光下卤化银分解, 曙红不适合做指示剂, 其吸附性较强; 会提前显色

2. 沉淀中杂质的形成: 共沉淀 (吸附沉淀, 混晶沉淀, 吸留和包夹沉淀) 和后沉淀

杨春雨

2023 年 3 月 1 日凌晨

中国科大东区管理科研楼 13 楼自习室