申令生

化学分析计算手册

化学分析计算手册

申令生

水利电力出版社

(京)新登字115号

内 容 提 要

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

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

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

化学分析计算手册

甘 今 朴

水利电力出版社出版、发行

（北京三里河路6号）

各地新华书店经售

北京市京东印刷厂印刷

*

850×1168毫米 32开本 18.625印张 485千字 1插页

1992年3月第一版 1992年3月北京第一次印刷

印数0001—7080册

ISBN 7-120-01493-5/O·16

定价13.60元

前　言

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

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

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

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

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

限于编者的水平，书中遗漏和不妥之处在所难免，恳请读者批评，指正。

编者

1991年4月

本书主要符号表

第 1 章

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

第 2 章

A	共轭酸；真效或德拜—休克尔常数值

B	共轭碱；pH的小数部分或常数值（0.329）
a	离子体积参数
a_i	i 离子活度
c_i	i 组分的浓度
CI	倒数尺（或反负对数计算尺）
C_s	强酸弱碱盐或强碱弱酸盐的浓度
da	使1L溶液的pH减少dpH单位时所需强酸的浓度
db	使1L溶液的pH增加dpH单位时所需强碱的浓度
end	滴定终点
eq	滴定反应的平衡点或理论终点
γ_i	i 离子的活度系数
$\gamma_\pm$	离子的平均活度系数
$[H^+]$	氢离子浓度
$[OH^-]$	氢氧离子浓度
$[HA]$、$[H_2A]$	一元、二元弱酸的平衡浓度
HIn	酸碱指示剂
H_0	强酸的酸度函数
H$solv$	非水溶剂
H$solv^+$	质子化非水溶剂
I	离子强度
J_0	碱类试剂的酸度函数
K_a	弱酸、共轭酸的离解常数或热力学活度常数
K_b	弱碱、共轭碱的离解常数或热力学活度常数
$K_{a(s)}$	共轭酸在非水溶剂中的离解常数
$K_{b(s)}$	共轭碱在非水溶剂中的离解常数
K_a^{HA}	非水溶剂共轭酸的固有酸度常数
K_b^{HA}	非水溶剂共轭碱的固有碱度常数
K_0^{HA}	非水溶剂质子自递常数或非水溶剂的离子积
K_c	以浓度表示弱酸的离解常数
K_h	盐的水解常数
K_w	水的离子积或活度积
lg	以10为底的对数符号
$anti$lg	以10为底的反对数符号

ln	自然对数符号
m	pH值的首数（整数部分）
n	氢离子浓度的负指数
pH	氢离子浓度或其活度的负对数
$pH_{(s)}$	标准缓冲溶液的pH值
pOH	氢氧根离子浓度或其活度的负对数
pK_a	弱酸离解常数或其活度常数的负对数
pK_b	弱碱离解常数或其活度常数的负对数
pK_w	水的离子积或其活度积的负对数
$pK_{s}^{'}$	非水溶剂离子积的负对数
T	酸碱滴定的终点误差
V_i	i 组分的体积
Z_i	i 离子的电荷
β	缓冲容量
δ_i	i 组分的分布系数
ε_i	i 组分的吸光系数

第 3 章

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

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

第 4 章

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

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

第 5 章

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

$K_{sp(s)}$	难溶盐的活度积常数
$[M^{n+}]$	金属离子浓度
[MA]	难溶盐沉淀（简单型）
M_mA_n	难溶盐沉淀（复杂型）
pS	难溶盐溶解度的负对数
pK_{sp}	难溶盐溶度积的负对数
R_M	金属离子沉淀效率或回收率
S	难溶盐的溶解度
S'	难溶盐的条件溶解度
S^0	难溶盐的固有溶解度
s	固相
l	液相

第 6 章

A	用极差估算置信限的置信系数
α	检验的显著性水平
a	回归直线的截距
b	回归系数或回归直线的斜率
$C.V$	相对标准偏差（或方法变动系数）
$D_{(s,t)}$	校正因子
d_i	偏差
$\overline{d}$	平均偏差
e_i	测定值与回归直线之差（离差）
F_0	F检验的临界值
G_0	格鲁布斯检验的临界值
$G_{(n,t)}$	柯奇拉检验的临界值
i	行
j	列
l	组数
m_r	系数误差
μ	真实值
$n(N)$	测定次数
q 、	关系密切指数

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

目　　录

前言

符号表

第1章　溶液浓度的计算与容量仪器的校准 …… 1

1.1　溶液浓度的概念及其表示方法 …… 1

1.2　质量百分浓度的计算 …… 4

1.3　物质的量浓度的计算 …… 5

1.3.1　物质的量及其单位摩尔 …… 5

1.3.2　摩尔质量 …… 6

1.3.3　物质的量、质量和摩尔质量的关系 …… 7

1.3.4　物质B的量浓度的计算 …… 7

1.3.5　等物质的量规则及其计算 …… 8

1.4　滴定度的计算 …… 10

1.4.1　用被测元素的质量表示标准溶液滴定度的计算 …… 10

1.4.2　用标样的标准含量表示标准溶液滴定度的计算 …… 11

1.5　各种溶液浓度的换算 …… 12

1.5.1　质量百分浓度 c(%) 与物质的量浓度 c_B 的换算 …… 12

1.5.2　质量百分浓度 c(%) 与质量摩尔浓度 b_B 的换算 …… 12

1.5.3　质量百分浓度 c(%) 与质量浓度 ρ_B 的换算 …… 12

1.5.4　质量百分浓度 c(%) 与 ppm 浓度的换算 …… 12

1.5.5　物质的量浓度 c_B 与质量摩尔浓度 b_B 的换算 …… 13

1.5.6　物质的量浓度 c_B 与质量浓度 ρ_B 的换算 …… 13

1.5.7　质量浓度 ρ_B 与质量摩尔浓度 b_B 的换算 …… 13

1.6　溶液浓度通用图解速算法 …… 15

1.6.1　原理 …… 15

1.6.2　计算实例 …… 16

1.7　容量仪器的校准 …… 19

1.7.1　概述 …… 19

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

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

3.7 单一金属离子的络合滴定 ……171
3.7.1 判断单一金属离子络合滴定的条件 ……171
3.7.2 单一金属离子络合滴定的最佳pH范围 ……173
3.8 共存离子存在时选择性滴定M离子 ……176
3.8.1 选择性滴定的可能性及其有关计算式 ……176
3.8.2 控制溶液酸度选择性滴定M离子的计算实例 ……178
3.8.3 利用掩蔽剂选择性滴定M离子的计算实例 ……131
3.8.4 金属离子水解沉淀反应的掩蔽 ……184
3.9 络合滴定曲线 ……184
3.9.1 单一金属离子络合滴定曲线（无其它络合剂存在） ……185
3.9.2 有辅助络合剂存在时单一金属离子的络合滴定曲线 ……188
3.9.3 干扰离子与掩蔽剂存在下金属离子的络合滴定曲线 ……193
3.10 指数加法表与减法表的制作原理和应用 ……197
第4章 氧化还原平衡与滴定 ……278
4.1 氧化还原电对与能斯特方程式 ……278
4.1.1 氧化还原电对 ……278
4.1.2 标准电极电位 ……278
4.1.3 能斯特方程式 ……279
4.2 标准电位的计算 ……280
4.2.1 利用路乔尔法则计算 ……280
4.2.2 利用标准摩尔吉布斯函数变、摩尔熵变与摩尔焓变计算 ……283
4.2.3 利用离子氧化还原半反应的平衡常数计算 ……284
4.2.4 利用标准化学势计算 ……285
4.2.5 利用络合物的稳定常数计算 ……286
4.2.6 利用难溶物质的溶度积计算 ……290
4.3 氧化还原反应的方向与顺序 ……291
4.3.1 氧化还原反应进行的方向 ……291
4.3.2 氧化还原反应的顺序 ……295
4.4 氧化还原平衡的优势区域图 ……296
4.5 氧化还原反应平衡常数的计算 ……301
4.5.1 由标准电位计算平衡常数 ……301

4.5.2 由还原半反应的平衡常数计算 ……302
4.6 氧化还原反应平衡点电位的计算 ……305
4.6.1 对称氧化还原反应平衡点电位的计算 ……305
4.6.2 非对称氧化还原反应平衡点电位的计算 ……308
4.7 反应平衡点时残余反应物浓度的计算 ……310
4.7.1 按反应平衡常数计算 ……310
4.7.2 按反应平衡点电位计算 ……313
4.8 氧化还原滴定中的指示剂 ……315
4.8.1 根据氧化还原滴定中的指示剂的性质分类 ……315
4.8.2 根据指示剂在反应过程中所产生的颜色分类 ……316
4.9 氧化还原滴定曲线 ……319
4.9.1 对称氧化还原反应滴定曲线 ……319
4.9.2 非对称氧化还原反应滴定曲线 ……321
4.10 氧化还原容量法测定元素含量的计算 ……327
第5章 沉淀平衡与沉淀分离 ……364
5.1 难溶物质的溶度积与溶解度 ……364
5.1.1 难溶物质溶度积常数的计算 ……364
5.1.2 难溶物质溶解度的计算 ……365
5.2 影响沉淀溶解度的因素 ……369
5.2.1 同离子效应 ……369
5.2.2 盐效应 ……370
5.2.3 酸效应 ……372
5.2.4 络合效应 ……374
5.2.5 温度效应 ……386
5.3 氢氧化物沉淀分离 ……387
5.3.1 形成金属氢氧化物沉淀时的最小 pH 值 ……387
5.3.2 氢氧化物定量沉淀的 pH 值 ……388
5.3.3 氢氧化物沉淀的 pH 范围图绘制原理 ……389
5.3.4 两种金属离子能否进行定量分离的判别式 ……390
5.3.5 两性元素氢氧化物的沉淀与溶解 ……392
5.4 硫化物沉淀分离 ……394
5.5 有机试剂沉淀分离 ……396

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

6.6.4 回归线的精密度与置信范围 ……484
6.7 科学型电子计算器及其应用 ……495
6.7.1 键钮说明 ……495
6.7.2 显示板显示符号 ……497
6.7.3 电子计算器的应用实例 ……498
附 录 ……518
附表 1 元素的相对原子质量 A_r 及其对数 ……518
附表 2 物质的相对分子质量 M_r 及其对数 ……522
附表 3 标准（基准）物质的摩尔质量 M_B 及其对数 ……544
附表 4 被测酸碱物质的摩尔质量 ……546
附表 5 氧化还原滴定被测物质的摩尔质量 ……548
附表 6 沉淀滴定与络合滴定被测物质的摩尔质量 ……551
附表 7 EDTA络合滴定被测物质的摩尔质量 ……552
附表 8 标准状态下的气体密度 ρ ……554
附表 9 重要的物理常数 ……556
附表10 SI 基本单位 ……557
附表11 国际单位制中具有专门名称的导出单位 ……558
附表12 国际制（SI）词冠 ……559
附表13 希腊字母 ……560
附表14 常用物理量的法定计量单位与符号及应淘汰的计量单位与符号 ……561
附表15 有机试剂分子式与中文名称对照 ……564
附表16 试剂缩写符号与中文名称对照 ……565
附表17 对数表和反对数表 ……568
参考文献 ……572
元素周期表

第 1 章　溶液浓度的计算与容量仪器的校准

1.1　溶液浓度的概念及其表示方法

在化学分析中，须使用与配制各种溶液，因而必须了解溶液浓度的概念及其表示方法。

溶质溶解在溶剂中形成均匀的稳定体系叫做溶液。确定了准确浓度的、用于滴定分析的溶液称为标准滴定溶液（简称标准溶液或标液）。溶解在溶剂中的物质称为溶质；能溶解溶质的物质称为溶剂。一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量，叫溶液浓度。

1.比例表示法

（1）体积比例表示法（$v:v$）

液体试剂稀释或混合时，常用此法表示溶液浓度。例如，1:2硝酸由1体积的浓硝酸与2体积的水混合而成。

（2）质量比例表示法（$m_1:m_2$）

固体溶剂常用此法表示。例如，艾士卡熔剂由1份质量的无水碳酸钠与2份质量的氧化镁混匀而成。

2.百分浓度表示法

（1）容量对容量百分浓度%（v/v）

液体试剂稀释时常用此法表示，它是指100ml溶液(或溶剂)中所含液体溶质的毫升数。例如，5%盐酸是指5ml浓盐酸用水稀释至100ml而得的溶液

（2）质量对容量百分浓度%（m/v）

用固体试剂配制溶液时常用此法表示溶液浓度。例如，10%过硫酸铵溶液是指10g过硫酸铵溶解在100ml水中，或指100ml溶液中含有10g过硫酸铵，前者为冶金部门实验室所惯用，后者的概念较为确切。

（ 3 ）质量百分浓度%（ m/m ）

质量百分浓度是指100g溶液中所含溶质的克数。例如，37%盐酸是指100g盐酸溶液中含有37g纯HCl； 15% 氯化钠水溶液是指100g氯化钠水溶液中含有15g NaCl与85g H_2O。

3.物质B的质量浓度

物质B的质量浓度定义为物质B的质量除以混合物的体积，符号为ρ_B，单位为kg/m³、kg/L。

在化学分析中，1L溶液中所含溶质的质量或单位容积的溶液中所含溶质的质量称为质量浓度，常用的单位有g/L、mg/L、mg/ml、μg/ml等。

在环保与生产部门中常用此法表示溶液浓度。例如，国标规定污水排放标准为氟离子浓度应小于10mg/L；钢材酸洗液中硫酸浓度为15.6g(H_2SO_4)/L；吸光光度分析中使用镍标准溶液的浓度为10μg(Ni)/ml。

4.ppm、ppb浓度表示法

ppm是百万分率的符号，表示一百万份质量（或体积）溶液中所含溶质的质量（或体积）份数，叫做ppm浓度(简称ppm)。

$$x(\text{ppm})=\frac{\text{溶质的质量(g)}}{\text{溶液的质量(g)}}\times 10^6 \qquad (1\text{-}1)$$

例如，5ppm表示每克溶液中含有5μg的溶质，或称该溶液的浓度为百万分之五。

ppb是十亿分率的符号，3ppb是指十亿份质量的溶液中含有3份质量的溶质。

5.密度表示法

密度的定义是质量除以体积，数学表达式为：

$$\rho=m/V \qquad (1\text{-}2)$$

式中 ρ——溶液的密度，g/ml；

m——溶质的质量，g；

V——溶液的体积，ml。

密度的单位是kg/m^3或g/cm^3，得到 CIPM 承认的SI制以外的单位是g/ml。

相对密度的定义是在给定条件下某一物质的密度ρ_1与另一参考物质密度ρ_2之比，符号为d，即

$$d=\rho_1/\rho_2 \qquad (1-3)$$

单一溶质的溶液的密度是溶液中溶质的量度，在化学分析计算中常使用溶液的密度。例如浓硝酸的密度为1.42g/ml；38.3%盐酸溶液密度为1.19g/ml。

6.物质B的物质的量浓度表示法

物质B的物质的量浓度，也可叫做物质B的浓度。定义为物质B的物质的量n_B除以混合物（液）的体积，其符号为c_B，即

$$c_B=\frac{n_B}{V} \qquad (1-4)$$

式中 n_B——物质B的物质的量，mol；

V——混合物的体积（即溶液的体积），L。

物质B的浓度单位是mol/m^3或mol/dm^3，在化学分析中使用的单位是mol/L（见GB3102.8-86）。

在化学分析中物质B的浓度除用符号c_B表示外，还可用符号[B]表示。c_B与[B]是同一含义的两个符号，二者可分开来使用，用c_B表示总浓度，用[B]表示平衡浓度或反应过程中的浓度。例如1 L溶液中含有6.005g CH_3COOH（简写 HAc），则溶液中HAc的总浓度为0.1mol/L或c(HAc)=0.1mol/L。HAc 在水溶液中能够离解为H^+与Ac^-，平衡时各组份浓度可记作[HAc]、$[H^+]$、$[Ac^-]$。

7.质量摩尔浓度表示法

标准中规定，物质B的质量摩尔浓度b_B（或m_B）的定义为，溶液中溶质B的物质的量n_B除以溶剂的质量m_A，即

$$b_B=\frac{n_B}{m_A} \qquad (1-5)$$

质量摩尔浓度的单位为mol/kg。

用质量摩尔浓度b_B来表示溶液的浓度，优点是量值不受温度影响，缺点是使用不方便，因此在化学分析中应用很少。国际纯粹化学与应用化学联合会（简称IUPAC）公认的pH 标准缓冲溶液采用质量摩尔浓度来配制。

8.滴定度表示法

1）用每毫升标准溶液相当于被测物质的质量来表示滴定度。如硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度为$T_{Cr}=0.001733g/ml$，即表示1ml硫酸亚铁铵标准溶液能够准确滴定0.001733g Cr。

2）用每毫升标准溶液相当于被测元素在样品中的百分含量来表示滴定度。例如重铬酸钾标准溶液对铁的滴定度为$T_{Fe\%}=0.1\%Fe$。

1.2 质量百分浓度●的计算

质量百分浓度的计算式为：

$$\text{质量百分浓度}(\%)=\frac{\text{溶质质量}}{\text{溶质质量}+\text{溶剂质量}}\times 100$$

或

$$c(\%)=\frac{m_1}{m_1+m_2}\times 100 \qquad (1\text{-}6)$$

式中 m_1——溶质的质量，g；

m_2——溶剂的质量，g。

例 1-1 将15g氯化钠溶解在135g水中，求氯化钠水溶液的质量百分浓度。

解 已知$m_1=15g$，$m_2=135g$，按（1-6）式计算氯化钠的

● 关于质量百分含量(或浓度)通常可用如下两种形式表示：

(1)国标GB223.58—87锰的百分含量按下式计算：

$$Mn(\%)=\frac{TV}{m_s}\times 100$$

(2)武汉大学《分析化学》教材中指出，被测组分的百分含量按下式计算：

$$x\%=\frac{\text{被测组分重(g)}}{\text{试样重(g)}}\times 100\%$$

质量百分浓度：

$$\mathrm{NaCl}(\%)=\frac{m_1}{m_1+m_2}\times 100=\frac{15}{15+135}\times 100$$

$$=10$$

即氯化钠水溶液的质量百分浓度为10%。

例 1-2 把20g结晶碳酸钠（$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$）溶于100g水中，试计算Na_2CO_3溶液的质量百分浓度。

解 先将结晶碳酸钠的质量换算为无水碳酸钠的质量x

$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$	286		Na_2CO_3	106
	20(g)		x	(g)

$$x=\frac{20\times 106}{286}=7.4(\mathrm{g})$$

该碳酸钠溶液的总质量为20+100=120g，所以

$$Na_2CO_3(\%)=\frac{7.4}{120}\times 100=6.2$$

即Na_2CO_3溶液的质量百分浓度为6.2%。

1.3 物质的量浓度的计算

1.3.1 物质的量及其单位摩尔

物质的量是量的名称，是SI七个基本单位之一，它的符号是n_B。物质的量n_B就是以阿伏加德罗常数为计数单位，来表示物质指定的基本单位是多少的一个物理量。物质的量的SI单位是摩尔，国际符号为mol，中文符号为摩。

摩尔的定义为：摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与0.012kg C-12的原子数目相等；在使用摩尔时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合（如$\frac{1}{2}H_2SO_4$、$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$、$\frac{1}{23}P$等）。

0.012kg C-12所包含的原子数目为(6.022045±0.000031)×

10^{23}，即阿伏加德罗常数。所以，如果一系统中所含某物质的基本单元数目等于阿伏加德罗常数，则该物质的量就是1mol。

1.3.2 摩尔质量

摩尔质量的定义是质量除以物质的量。国际单位是kg/mol；在化学分析中常用单位是g/mol。

摩尔质量的符号为M（或M_B），其数值为确定化学组成的物质（或基本单元B）的相对分子（或原子）质量M_r。

$$M_B = 10^{-3} M_r \text{kg/mol} = M_r \text{ g/mol} \qquad (1\text{-}7a)$$

或

$$M\left(\frac{1}{Z}B\right) = \frac{1}{Z}M_r \text{ g/mol} \qquad (1\text{-}7b)$$

基本单元中Z值大小依反应实际情况而定，例如

Zn的摩尔质量$M(Zn) = 65.39$ g/mol

H_2SO_4的摩尔质量$M(H_2SO_4) = 98.08$ g/mol

由于$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

$1H_2C_2O_4 \backsim 2NaOH$，$H_2C_2O_4$的基本单元定为$\frac{1}{2}H_2C_2O_4$，

所以

$$M\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O\right) = \frac{1}{2}M_r = \frac{126.06}{2} = 63.03 \text{ g/mol}$$

由于$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

重铬酸钾的基本单元定为$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$，故

$$M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = \frac{1}{6}M_r = \frac{294.184}{6} = 49.031 \text{ g/mol}$$

$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23NaOH = NaNH_4HPO_4$

$+ 11Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + 11H_2O$

因为$1P \backsim (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \backsim 23NaOH$，磷的基本单元应定为$\frac{1}{23}P$，所以

$$M\left(\frac{1}{23}P\right) = \frac{1}{23}M_r = \frac{1}{23} \times 30.9738 = 1.347 \text{ g/mol}$$

1.3.3 物质的量、质量和摩尔质量的关系

物质的量、质量与摩尔质量三者之间的关系如下：

$$n_B = m / M_B \qquad (1\text{-}8)$$

式中 n_B——物质B的物质的量，mol；

m——物质B的质量，g；

M_B——物质B的摩尔质量，g/mol。

例 1-3 今有纯NaOH7.999g，试求NaOH物质的量。

解 查附表 2 得$M_r(NaOH)=39.997$，因此

$$M(NaOH)=39.997 \quad g/mol$$

$$n(NaOH)=\frac{m}{M(NaOH)}=\frac{7.999}{39.997}=0.2000mol$$

例 1-4 有密度为1.19g/ml浓盐酸溶液500ml，求该溶液中HCl物质的量是多少？

解 查表1-4得密度为1.19g/ml的HCl溶液的质量百分浓度为38.32%，则

$$n(HCl)=\frac{m}{M(HCl)}=\frac{500\times 1.19\times 38.32\%}{36.46}$$

$$=6.25mol$$

即500ml盐酸溶液中HCl物质的量为6.25mol。

1.3.4 物质B的量浓度的计算

根据c_B的定义可知，c_B表示 1L 溶液中所含溶质B 的 物 质的量。

$$c_B=\frac{n_B}{V}=\frac{m}{M_B V} \qquad (1\text{-}9)$$

式中 c_B——物质B的物质的量浓度，mol/L；

n_B——物质B的物质的量，mol；

m——物质B的质量，g；

M_B——物质B的摩尔质量，g/mol；

V——溶液的体积，L。

（1-9）式是物质B的物质的量浓度（或简称物质B的浓度）的计算公式。

物质B的物质的量浓度可替代过去使用的当量浓度。在使用物质的量浓度c_B时，必须标明B的基本单元，如$c\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right)$、$c(H_2SO_4)$、$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$等。

$c\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right)=1mol/L$相当于过去的1N Ca^{2+}，即每升溶液含有Ca^{2+} 20.04g，其基本单元是$\frac{1}{2}Ca^{2+}$。

$c(H_2SO_4)=1.5mol/L$相当于从前的1.5M或3N H_2SO_4，即每升溶液含有H_2SO_4 $1.5\times98.08g$，其基本单元是H_2SO_4。

$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=3mol/L$相当于从前的3N H_2SO_4，即每升溶液含有H_2SO_4 $3\times49.04g$，其基本单元是$\frac{1}{2}H_2SO_4$。

$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1\ mol/L$相当于从前的0.1N $KMnO_4$，即每升溶液含有$KMnO_4$ 3.1607g，其基本单元是$\frac{1}{5}KMnO_4$。

例 1-5 准确称取草酸（$H_2C_2O_4\cdot2H_2O$）63.0330g，溶于10L水中，求$c\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\cdot2H_2O\right)$。

解 已知$m=63.0330g$，$V=10L$，查附表3得

$$M\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\cdot2H_2O\right)=63.033\ g/mol$$，则

$$c\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\cdot2H_2O\right)=\frac{m}{M_BV}$$

$$=\frac{63.0330}{63.033\times10}=0.1000\ mol/L$$

1.3.5 等物质的量规则及其计算

在滴定分析中，可以利用“等物质的量规则”代替已废除的

当量定律，作为滴定分析计算的依据。

等物质的量规则定义为：在化学反应中，消耗的各反应物以及生成的各产物的物质的量相等。数学表达式为：

$$n_{B_1} = n_{B_2} \qquad (1\text{-}10a)$$

$$c_{B_1} V_{B_1} = c_{B_2} V_{B_2} \qquad (1\text{-}10b)$$

式中 n_{B_1}、n_{B_2}——物质B_1、B_2的物质的量，mol；

C_{B_1}、C_{B_2}——物质B_1、B_2的浓度，mol/L；

V_{B_1}、V_{B_2}——物质B_1、B_2溶液的体积，L(ml)。

例 1-6 取欲标定的NaOH溶液20.00ml，用$c(HCl)=0.1010$mol/L标准溶液标定，用去HCl溶液19.80ml，计算c(NaOH)。

解 已知$c_{B_1}=0.1010$mol/L，

$V_{B_1}=19.80$ml，$V_{B_2}=20.00$ml，则

$$c(NaOH)=\frac{c_{B_1}V_{B_1}}{V_{B_2}}=\frac{0.1010\times 19.80}{20.00}$$

$$=0.1000 \quad \text{mol/L}$$

例 1-7 称取0.1261g草酸（$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$），在酸性介质中标定$KMnO_4$标准溶液，消耗该标液20.00ml，试计算$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$。

解 反应物之一是以质量单位（g）计量的，则等物质的量规则可写为：

$$c_B V_B = 1000\frac{m_x}{M_x} \qquad (1\text{-}11)$$

式中 m_x——待测物或标定物质的质量，g；

M_x——待测物或标定物质的摩尔质量，g/mol。

已知 $m_x=0.1261$g，$M\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\cdot 2H_2O\right)$

$=63.033$g/mol，则

$$c\left(\frac{1}{5}\mathrm{KMnO_4}\right)=\frac{1000m_{基}}{M_{基}V_{消}}$$

$$=\frac{1000\times0.1261}{63.033\times20.00}=0.1000\,\mathrm{mol/L}$$

例 1-8 用已知密度、质量百分浓度的浓盐酸溶液配制10L $c(\mathrm{HCl})=0.2000\mathrm{mol/L}$的盐酸标准溶液，问需取多少毫升浓盐酸？

解 $m=V\cdot\rho\cdot c\%$ （1-12）

将m值代入（1-9）式中整理得：

$$V_{浓酸}=\frac{c_B\,V\,M_B}{\rho\,c\%}\qquad(1\text{-}13)$$

式中 c_B——欲配酸标准溶液的浓度，mol/L；

M_B——酸的摩尔质量，g/mol；

V——欲配酸标准溶液的体积，L；

ρ——浓酸溶液的密度，g/ml；

c——浓酸溶液的质量百分浓度。

已知 $c(\mathrm{HCl})=0.2000\mathrm{mol/L}$，$M(\mathrm{HCl})=36.46\mathrm{g/mol}$，$V=10\mathrm{L}$，查表1-4得$\rho_{HCl}=1.19\mathrm{g/ml}$，$c_{HCl}\%=38.32\%$，则

$$V_{浓酸}=\frac{0.2000\times10\times36.46}{1.19\times38.32\%}=160\mathrm{ml}$$

即 需取浓盐酸溶液160ml。

1.4 滴定度的计算

1.4.1 用被测元素的质量表示标准溶液滴定度的计算

滴定度T_{Me}是根据等物质量规则的计算公式演变来的。

$$m=\frac{c_B\,V_B\,M}{1000}=\frac{c_B\,V_B\,M_r}{Z\;1000}\qquad(1\text{-}14)$$

当$V_B=1\mathrm{ml}$时，被测元素的质量m就是标准溶液对被测元素的滴定度，即

$$T_{Me}=\frac{c_B M}{1000}=\frac{c_B M_r}{Z1000} \qquad (1\text{-}15)$$

式中 c_B——标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

M——被测元素的摩尔质量，g/mol。

例 1-9 用c＝0.1000mol/L铈(Ⅳ)盐标准溶液滴定亚铁离子，求该标准溶液对Fe与FeO的滴定度。

解 已知 $M_{Fe}=55.847$g/mol，$M_{FeO}=71.846$g/mol，则

$$T_{Fe}=\frac{c_B M}{1000}=\frac{0.1000\times 55.847}{1000}=0.005585\text{g/ml}$$

$$T_{FeO}=\frac{0.1000\times 71.846}{1000}=0.007185\text{g/ml}$$

铈(Ⅳ)盐标准溶液对Fe与FeO的滴定度分别为0.005585 g/ml和0.007185g/ml。

例 1-10 用c(Fe^{2+})＝0.1000mol/L标准溶液滴定铬（在酸性介质中将六价铬还原为三价铬），求该标准溶液对Cr的滴定度。

解 在硫酸介质中的滴定反应为：

$$K_2Cr_2O_7+6FeSO_4+7H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+3Fe_2(SO_4)_3+7H_2O$$

因为1Cr∽3Fe，即Z＝3，故取铬的基本单元为$\frac{1}{3}$Cr。因铬的相对原子质量$M_r=51.996$，故

$$T_{Cr}=\frac{c_B M_r}{Z\cdot 1000}=\frac{0.1000\times 51.996}{3\times 1000}=0.0017332\text{g/ml}$$

即亚铁标准溶液对铬的滴定度为0.0017332g/ml。

1.4.2 用标样的标准含量表示标准溶液滴定度的计算

$$T_{Mex}=\frac{Me\%}{V} \qquad (1\text{-}16)$$

式中 Me%——标准样品中某元素的标准含量，%；

V——滴定某元素时所消耗标准溶液的体积，ml。

例 1-11 用高氯酸氧化法测定不锈钢中铬，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定$Cr_2O_7^{2-}$，标准钢样中Cr的含量为12.86%，三次分析平均每次消耗38.00ml硫酸亚铁铵标准溶液，求该标准溶液对Cr的滴定度。

解 已知Cr%＝12.86%，$V=38.00$ml，则

$$T_{Cr/K}=\frac{Me\%}{V}=\frac{12.86\%}{38.00}=0.3384\%/ml$$

即硫酸亚铁铵标准溶液对Cr的滴定度为0.3384%/ml。

1.5 各种溶液浓度的换算

1.5.1 质量百分浓度c(%)与物质的量浓度c_B的换算

设M_B为溶质（假定溶质的基本单元为原子或分子）的摩尔质量，ρ为溶液的密度，且溶液为1L，则

$$c(\%)=\frac{c_B M_B}{1000\rho}\times 100=\frac{c_B M_B}{10\rho} \qquad (1\text{-}17)$$

$$c_B=\frac{10\rho c(\%)}{M_B} \qquad (1\text{-}18)$$

1.5.2 质量百分浓度c(%)与质量摩尔浓度b_B的换算

由1kg水配成溶液时：

$$c(\%)=\frac{b_B M_B}{1000+b_B M_B}\times 100 \qquad (1\text{-}19)$$

$$b_B=\frac{1000c(\%)}{[100-c(\%)]M_B} \qquad (1\text{-}20)$$

1.5.3 质量百分浓度c(%)与质量浓度ρ_B的换算

设质量浓度ρ_B的单位为g/L，且溶液的体积为1L，则

$$c(\%)=\frac{\rho_B}{1000\rho}\times 100=\frac{\rho_B}{10\rho} \qquad (1\text{-}21)$$

$$\rho_B=10\rho c(\%) \qquad (1\text{-}22)$$

1.5.4 质量百分浓度c(%)与ppm浓度的换算

溶液的质量用符号m_{1+2}表示。

由（1-1）式得：

$$m_1 = \frac{m_{1+2}x(\text{ppm})}{10^6}$$

由（1-6）式得：

$$m_1 = \frac{m_{1+2}c(\%)}{100}$$

$$\frac{m_{1+2}c(\%)}{100} = \frac{m_{1+2}x(\text{ppm})}{10^6}$$

$$c(\%) = x(\text{ppm}) \times 10^{-4} \qquad (1\text{-}23)$$

$$x(\text{ppm}) = 10^4 c(\%) \qquad (1\text{-}24)$$

1.5.5 物质的量浓度c_B与质量摩尔浓度b_B的换算

由（1-17）式与（1-19）式得：

$$c_B = \frac{1000\rho \cdot b_B}{1000 + b_B \cdot M_B} \qquad (1\text{-}25)$$

$$b_B = \frac{1000c_B}{1000\rho - c_B M_B} \qquad (1\text{-}26)$$

1.5.6 物质的量浓度c_B与质量浓度ρ_B的换算

将$\rho_B = 10\rho c(\%)$代入（1-18）式中得：

$$c_B = \frac{\rho_B}{M_B} \qquad (1\text{-}27)$$

$$\rho_B = c_B M_B \qquad (1\text{-}28)$$

1.5.7 质量浓度ρ_B与质量摩尔浓度b_B的换算

由（1-19）式与（1-21）式得：

$$\rho_B = \frac{1000\rho b_B M_B}{1000 + b_B M_B} \qquad (1\text{-}29)$$

$$b_B = \frac{1000\rho_B}{(1000\rho - \rho_B)M_B} \qquad (1\text{-}30)$$

例 1-12 今有稀盐酸溶液浓度$c = 0.0008\%$，试问该溶液的ppm浓度是多少？

解 $x(\text{ppm}) = 10^4 c = 0.0008 \times 10^4 = 8$

即该盐酸溶液的浓度为8ppm。

例 1-13 今有H_2SO_4的物质的量浓度为5.84mol/L，该溶液的密度为1.33g/ml，求它的质量百分浓度。

解 已知$c(H_2SO_4)=5.84mol/L$，$M(H_2SO_4)=98.08g/mol$，$\rho=1.33g/ml$，按(1-17)式计算H_2SO_4溶液的质量百分浓度：

$$c(\%)=\frac{c_BM_B}{10\rho}=\frac{5.84\times98.08}{10\times1.33}=43.07$$

即H_2SO_4溶液的质量百分浓度为43.07%。

例 1-14 试计算密度为1.08g/ml，物质的量浓度为1.992mol/L的氢氧化钠溶液的质量百分浓度。

解 已知$\rho=1.08g/ml$，$c_B=1.992mol/L$，$M(NaOH)=39.997g/mol$，则

$$c(\%)=\frac{1.992\times39.997}{10\times1.08}=7.38$$

即氢氧化钠溶液的质量百分浓度为7.38%。

例 1-15 邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)的质量摩尔浓度为0.05mol/kg，该溶液的密度$\rho=1.0017g/ml$，试求$KHC_8H_4O_4$物质的量浓度和质量浓度(ρ_B以g/L为单位)各是多少？

解 查附表2得$M_B=204.224g/mol$，并已知$b_B=0.05mol/kg$，$\rho=1.0017g/ml$，则

$$c_B=\frac{1000\rho b_B}{1000+b_BM_B}=\frac{1000\times1.0017\times0.05}{1000+0.05\times204.224}$$
$$=0.04958mol/L$$
$$\rho_B=c_BM_B=0.04958\times204.224=10.125g/L$$

即$KHC_8H_4O_4$物质的量浓度为0.04958mol/L，它的质量浓度为10.125g/L。

例 1-16 求密度为1.29g/ml，质量百分浓度为38.53%硫酸溶液的物质的量浓度、质量摩尔浓度及质量浓度。

解 已知H_2SO_4的摩尔质量$M_B=98.08g/mol$，$\rho=1.29$ g/ml，$c(\%)=38.53$，则

$$c_B=\frac{10\rho c}{M_B}=\frac{10\times1.29\times38.53}{98.08}=5.07mol/L$$

$$b_B=\frac{1000c}{(100-c)M_B}=\frac{1000\times38.53}{(100-38.53)\times98.08}=6.39mol/kg$$

$$\rho_B=10\rho c=10\times1.29\times38.53=497g/L$$

即H_2SO_4溶液物质的量浓度为5.07mol/L，质量摩尔浓度为6.39 mol/kg，质量浓度为497g/L。

1.6 溶液浓度通用图解速算法

1.6.1 原理

通用图解速算法的原理：设c_{B_1}、V_1为第一种溶液的物质的量浓度与体积；c_{B_2}、V_2为第二种溶液的物质的量浓度与体积；c_{B_0}为要求调整的物质的量浓度或不同浓度两种溶液混合后的物质的量浓度；$V(=V_1+V_2)$为两种溶液混合后的总体积。根据等物质的量规则得出：

$$c_{B_1}V_1+c_{B_2}V_2=c_{B_0}(V_1+V_2)$$

移项整理得：

$$V_2(c_{B_2}-c_{B_0})=V_1(c_{B_0}-c_{B_1}) \qquad (1\text{-}31)$$

式中$(c_{B_0}-c_{B_1})V_1$为按计算需要补加物质B的物质的量；而$(c_{B_2}-c_{B_0})V_2$恰为实际补加物质的量。当两者的数值相等时，标准溶液的浓度恰好补正，即达到需要调整的浓度c_{B_0}。令$(c_{B_0}-c_{B_1})=a_1$，$(c_{B_2}-c_{B_0})=a_2$，则

$$a_2V_2=a_1V_1 \qquad (1\text{-}32)$$

将以上各值标入图1-1中。

$$V_2=\frac{c_{B_0}-c_{B_1}}{c_{B_2}-c_{B_0}}V_1=\frac{a_1}{a_2}V_1 \qquad (1\text{-}33)$$

V_2为调整溶液浓度时所需补加浓溶液或稀溶液的体积，ml。

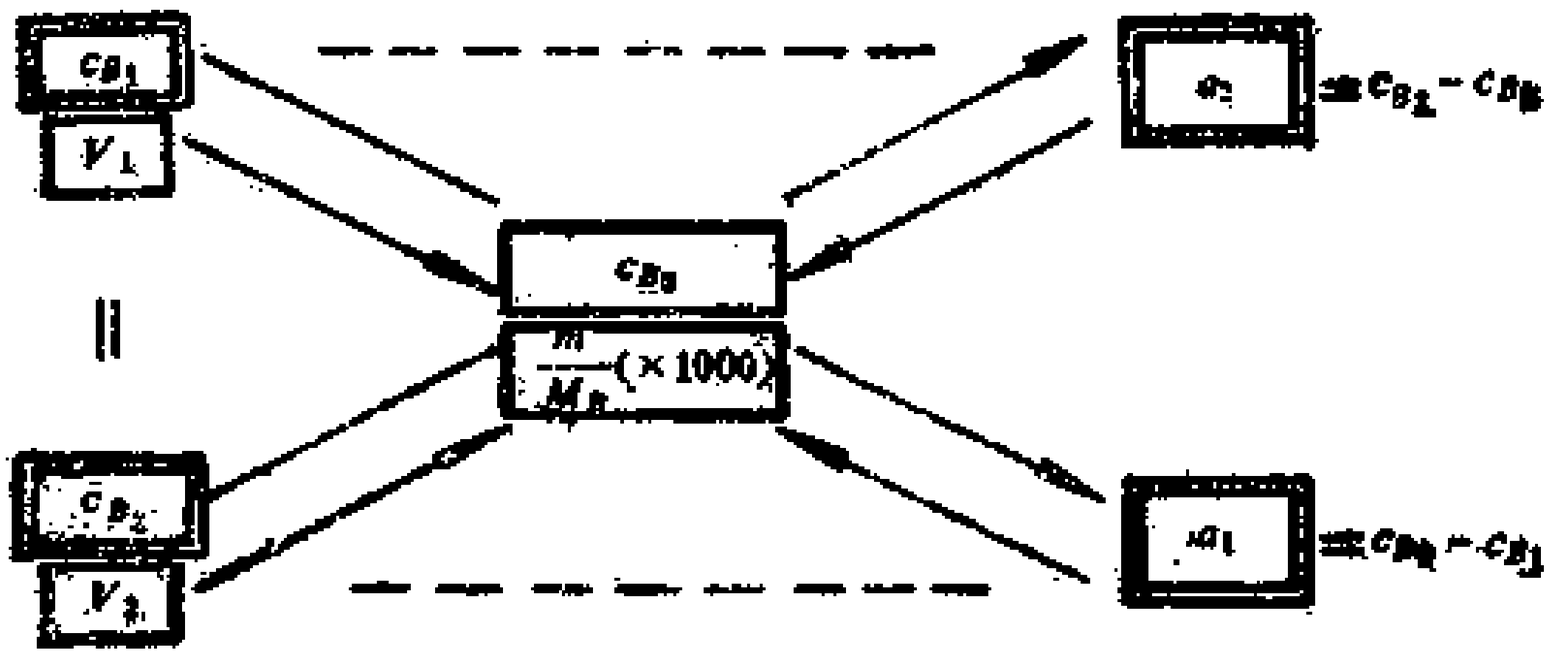


图 1-1 溶液浓度通用速算图

$$1.c_{B_1}V_1=c_{B_2}V_2;\quad 2.c_{B_1}V_1=\frac{m}{M_B}(\times 1000)$$

采用图1-1可进行溶液标定及溶液浓度调整中物质的量浓度c_B的计算，也可进行溶液滴定度、质量百分浓度等浓度的计算。但需将各自的浓度符号（如T_1、T_2、T_3）代入图1-1中相应的位置后再进行计算。

4.6.2 计算实例

例 1-17 取欲标定的NaOH溶液20.00ml，用c(HCl)=0.1000mol/L标准溶液进行标定，用去20.10ml，试计算NaOH物质的量浓度。

解 已知$c_{B_1}=c(HCl)=0.1000mol/L$，$V_1=20.10ml$，$V_2=20.00ml$，代入下式

$$c_{B_1}V_1=c_{B_2}V_2$$

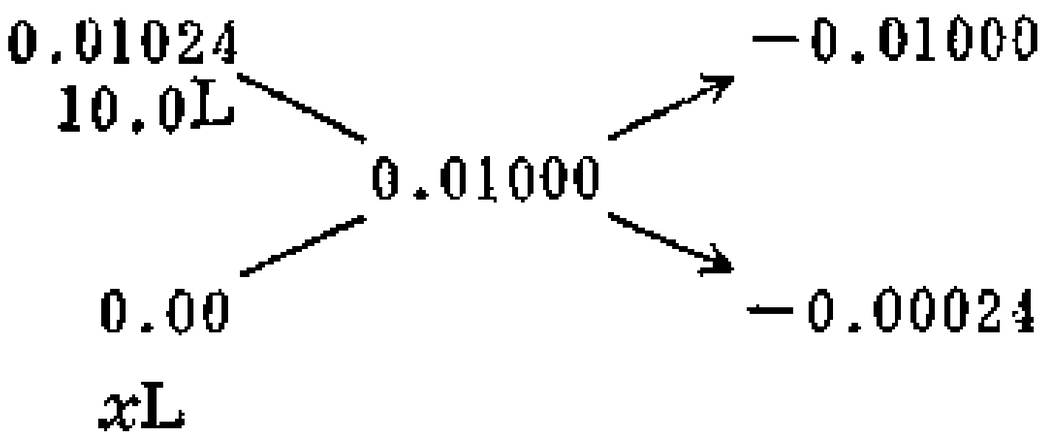
得 $$c_{B_2}=c(NaOH)=c(HCl)\frac{V_1}{V_2}=0.1000\times\frac{20.10}{20.00}$$

$$=0.1005mol/L$$

即氢氧化钠的量浓度为0.1005mol/L。

例 1-18 EDTA标准溶液$c_{B_1}=c(EDTA)=0.01024mol/L$，其体积为10.0L，要求将它调整至$c_{B_0}=0.01000mol/L$，试问需要加入多少升水？

解

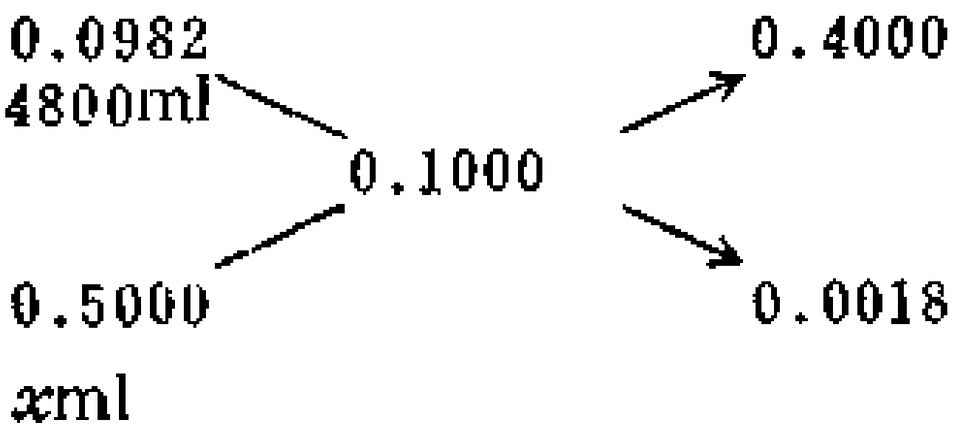


$$-0.01000x = 10.0 \times (-0.00024)$$

$$x = \frac{10.0 \times (-0.00024)}{-0.01000} = 0.24\text{L}$$

即需加水0.24L，可将EDTA标准溶液调整至0.01000mol/L。

例 1-19 今有$c(Fe^{2+})=0.0982$mol/L标准溶液4800ml，问需多少毫升$c(Fe^{2+})=0.5000$mol/L标准溶液，才能将上述Fe^{2+}标准溶液恰调整至0.1000mol/L。



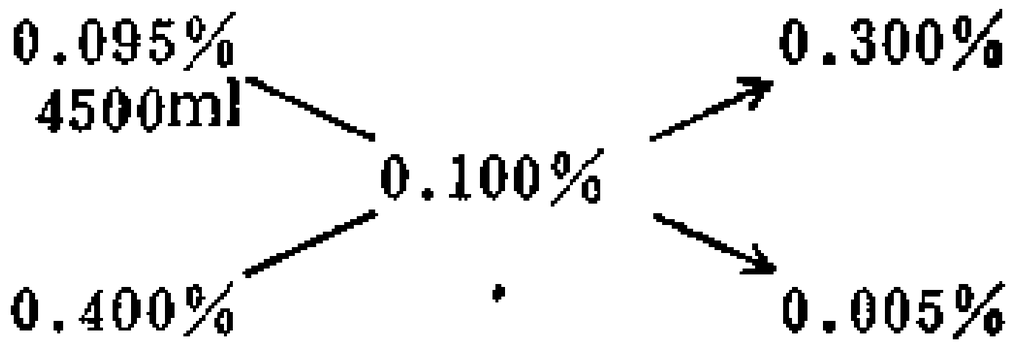
$$0.4000x = 4800 \times 0.0018$$

$$x = \frac{4800 \times 0.0018}{0.4000} = 21.6\text{ml}$$

即需加入0.5000mol/LFe^{2+}标准溶液21.6ml。

例 1-20 今有亚砷酸钠—亚硝酸钠溶液4500ml，$T_{Mn}=0.095\%$，问需加多少毫升$T_{Mn}=0.400\%$亚砷酸钠—亚硝酸钠溶液，才能使上述亚砷酸钠—亚硝酸钠溶液的滴定度恰调至$T_{Mn}=0.100\%$。

解



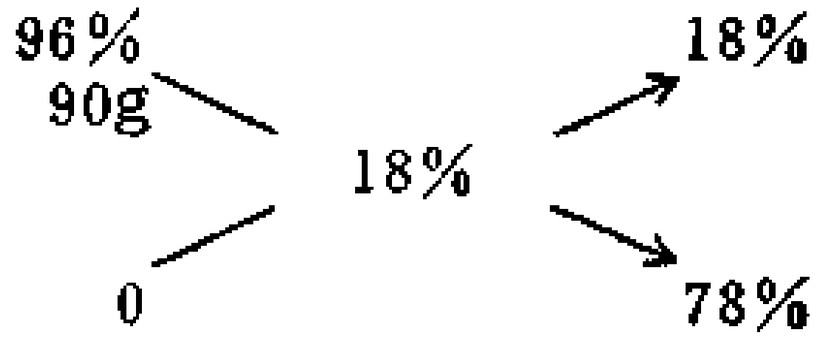
$$0.300x = 4500 \times 0.005$$

$$x = \frac{4500 \times 0.005}{0.300} = 75\text{ml}$$

即需加T_{M_B}=0.400%的亚砷酸钠—亚硝酸钠溶液75ml。

例 1-21 有96%浓硫酸90g，需加多少克水，才可配成质量百分浓度为18%的稀硫酸。

解



$$x = \frac{90 \times 78}{18} = 390\text{g}$$

即加水390g，可配成18%的稀硫酸。

例 1-22 称取基准物质草酸钠（$Na_2C_2O_4$）6.7000g，配制成10000ml标准溶液，求该标准溶液的物质量浓度。

解 已知 $m = 6.7000\text{g}$，$V_1 = 10000\text{ml}$，查附表3得 $M(Na_2C_2O_4) = 67.000\text{g/mol}$，从图1-1得出：

$$c_B \cdot V_1 = \frac{m}{M_B} \times 1000$$

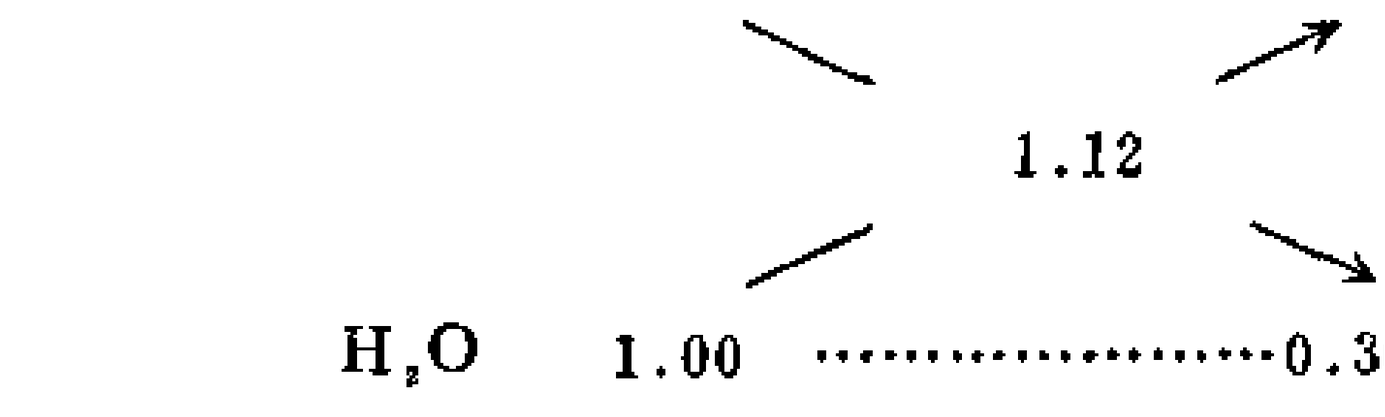
$$c_B = \frac{6.7000}{67.000} \times \frac{1000}{10000} = 0.01000\text{mol/L}$$

即$Na_2C_2O_4$标准溶液的浓度为0.01000mol/L。

例 1-23 炉前快速比色法测定硅，要求使用密度为1.12g/

ml的稀硝酸溶液，该浓度的稀硝酸溶液应如何配制？

解 已知浓硝酸的密度为1.42g/ml，水的密度为1g/ml。



由图算得浓HNO_3:H_2O=2:5，将浓HNO_3与H_2O按2:5稀释，即得密度为1.12g/ml的稀硝酸。

1.7 容量仪器的校准

1.7.1 概述

各种容量仪器在出厂前虽经检定，符合质量标准，但在作某些精确分析（如仲裁分析、标样分析）时，常常需要校准玻璃仪器的容量，以提高分析准确度。

测量容积的基本单位是升，1964年12届国际计量大会决议，声明升这个词可以用作立方分米的专门名称，符号为L(l)，我国法定计量单位也规定1L=1dm^3。

1升(L)的千分之一为1毫升(ml)，1ml=1cm^3。

在实际刻制容量仪器的容积刻度时，很难于作到在3.98℃的温度下进行，故常用20℃作为容积刻度的标准温度。

在校正玻璃容器时，必须要考虑水的质量随温度的变化、玻璃容器的容积随温度而热胀冷缩和空气浮力对称量的影响等。

1.7.2 重量法校正容量仪器的计算原理

1.单位容积内水的质量与温度的关系

水在3.98℃时密度最大、体积最小。当温度低于或高于这个温度时，体积增大，密度减小。

单位容积内所盛的水，其温度变化引起的质量变化为：

$$m_t = V_{20}(\rho_4 - \rho_t)$$

式中　m_1——单位容积内的水在温度由4℃变化为t℃时的质量变化，g；

V_{20}——20℃时玻璃容器的单位容积，ml；

ρ_4——4℃时水的密度，g/ml；

ρ_t——t℃时水的密度，g/ml。

2.玻璃容器的体积与温度的关系

玻璃容器也和其他物体一样热胀冷缩，其胀缩的大小因玻璃种类而异，一般玻璃容器温度改变1℃时，其体积胀缩为线膨胀（0.0000077～0.0000099）的3倍，苏联采用的玻璃膨胀系数为0.000025，而英、美则采用0.000026。

一个在标准温度20℃下标定的标准容器，其单位容积随温度的变化为：

$$V_t = V_{20}\beta(t-20)$$

相应的水的质量变化为：$m_2 = \rho_t V_{20}\beta(t-20)$

式中　β——玻璃膨胀系数。

3.空气浮力的影响

在空气中与真空中所称同一水的质量是不同的，在空气中称量物质时，其质量因受空气浮力的影响而有所减小，其减小值与物质的密度成反比，称量物质受空气浮力的影响而引起的质量变化为：

$$m_3 = m_t\rho_K\left(\frac{1}{\rho_t}-\frac{1}{\rho_s}\right)$$

式中　m_3——水在空气中称量因空气浮力而减小的质量，g；

m_t——在空气中与t℃时称量水所得的实际质量，g；

ρ_K——空气的密度，$\rho_K = 0.0012$g/ml；

ρ_s——黄铜砝码的密度，$\rho_s = 8.4$g/ml。

根据以上讨论，一标准容器在某一温度和气压下的空气中称量，其所容纯水的质量m_t应等于4℃时真空中，称量该纯水所得的质量m减去上述三因素影响所引起的水的质量变化之和，即

$$m=V_{20}\rho_t$$

$$m_t=m-(m_1-m_2+m_3)$$

将m、m_1、m_2、m_3值代入上式中整理得：

$$m_t=\frac{V_{20}\rho_t[1+\beta(t-20)]}{1+\rho_K\left(\frac{1}{\rho_t}-\frac{1}{\rho_s}\right)} \qquad (1\text{-}34)$$

当压力为101325Pa（760mm Hg）、温度为20℃时，干燥空气的密度$\rho_K=0.0012$g/ml，$\rho_s=8.4$g/ml，$\rho_t\approx1$g/ml，令

$$K=\rho_K\left(\frac{1}{\rho_t}-\frac{1}{\rho_s}\right)$$

将ρ_K、ρ_t、ρ_s代入上式得$K=0.00106$。

将K值代入（1-34）式中并简化为：

$$m_t=V_{20}\cdot\rho_t[1+\beta(t-20)]\times0.99894 \qquad (1\text{-}35)$$

按上式计算20℃时的1L水在不同温度下的质量。已知$\beta=0.000026$，$t=25$℃，查表1-14得$\rho_{25}=0.99704$g/ml，代入(1-35)式得

$$m_t=1000\times0.99704[1+0.000026(25-20)]\times0.99894$$
$$=996.11\text{g}$$

同理可算出其他温度下的m_t值，将计算结果列入表1-15中。

当$V_{20}=1$ml时，m_t的倒数为不同温度下的容积换算系数f_{20}。

$$f_{20}=\frac{1}{m_t}=\frac{1}{\rho_t[1+\beta(t-20)]\times0.99894} \qquad (1\text{-}36)$$

按表1-14中ρ_t值，可用上式算出f_{20}值。例如15℃时，查表1-14得，$\rho_{15}=0.99910$g/ml，代入上式得：

$$f_{20}=\frac{1}{0.99910[1+0.000026(15-20)]\times0.99894}=1.0021$$

同理可算出一系列温度下的f_{20}值，将计算结果列入表1-15中。

运用表1-15中的容积换算系数，可按下式计算被校容器在标准温度下的真实容积。

$$V_{20}=m_tf_{20} \qquad (1\text{-}37)$$

(1-37)式为重量法校正玻璃容器的计算公式。

1.7.3 玻璃容量仪器的校正方法

1.移液管的校准

洗净一个50ml带有磨口玻璃塞的锥形瓶，晾干称量。将欲校准的移液管按正确操作吸满水至刻度，并移至称量好的锥形瓶中，盖好玻璃塞称量至毫克，两次重量差为移液管中水重m_t，同时用温度计测水温。

利用表1-15数值可计算出移液管20°C时真实体积。

例 1-24 在18℃时校正25ml移液管，称得其水重为24.944g，求该移液管在20℃时的真实体积。

解 查表1-15 18℃时1L水重997.49g

$$V_{20}=24.944\times\frac{1000}{997.49}=25.01\text{ml}$$

即25ml移液管在20℃时真实体积为25.01ml。

2.滴定管的校准

将滴定管洗净，装入蒸馏水，调至0.00刻度。按正常操作以每分钟不超过10ml流速，将水放入已称量好干净的50ml磨口锥形瓶中，盖好玻璃塞称量。重复校正一次，求平均值，再计算真实体积。

例 1-25 在22℃时校正一支30ml滴定管，所得数据如表1-1所列。

表 1-1 校准滴定管的原始记录

读数 V(ml)	22℃时水的质量m_t(g)			$V_{20}=m_t\times1.0032$	$\Delta V=V_{20}-V$
	I	II	平均		
5.00	5.010	5.008	5.009	5.02	+0.02
10.00	9.962	9.958	9.960	9.99	−0.01
15.00	14.984	14.986	14.985	15.03	+0.03
20.00	19.922	19.918	19.920	19.98	−0.02
25.00	24.897	22.499	24.898	24.98	−0.02
30.00	29.896	29.900	29.898	29.99	−0.01

表 1-2　　百分浓度换算公式

	浓度单位	a	b	c	d
a	$\frac{\text{g(溶质)}}{\text{100ml(溶剂)}}$	a	$b\rho_{剂}$	$\frac{100c\rho_{剂}}{100\rho_{液}-c}$	$\frac{100d\rho_{剂}}{100-d}$
b	$\frac{\text{g(溶质)}}{\text{100g(溶剂)}}$	$\frac{a}{\rho_{剂}}$	b	$\frac{100c}{100\rho_{液}-c}$	$\frac{100d}{100-d}$
c	$\frac{\text{g(溶质)}}{\text{100ml(溶液)}}$	$\frac{100a\rho_{液}}{100\rho_{剂}+a}$	$\frac{100b\rho_{液}}{100+b}$	c	$d\rho_{液}$
d	$\frac{\text{g(溶质)}}{\text{100g(溶液)}}$ 质量百分浓度①	$\frac{100a}{100\rho_{剂}+a}$	$\frac{100b}{100+b}$	$\frac{c}{\rho_{液}}$	d

	浓度单位	d	e	f
d	$\frac{\text{g(溶质)}}{\text{100g溶液}}$ 质量百分浓度①	d	$\frac{e\rho_{质}}{\rho_{液}}$	$\frac{100}{1+\left(\frac{100-f}{f}\right)\frac{M_{剂}}{M_{质}}}$
e	$\frac{\text{ml(溶质)}}{\text{100ml(溶液)}}$ 体积百分浓度②	$\frac{d\rho_{液}}{\rho_{质}}$	e	$\frac{100\times\frac{\rho_{液}}{\rho_{质}}}{1+\left(\frac{100-f}{f}\right)\frac{M_{剂}}{M_{质}}}$
f	$\frac{\text{mol(物质的量)}}{\text{100ml(溶液)}}$ 摩尔百分浓度③	$\frac{100}{1+\left(\frac{100-d}{d}\right)\frac{M_{质}}{M_{剂}}}$	$\frac{100}{1+\left(\frac{100\rho_{液}}{e\rho_{质}}-1\right)\frac{M_{质}}{M_{剂}}}$	f

注　$\rho_{剂}$—溶剂的密度，g/ml；
$\rho_{质}$—溶质的密度，g/ml；
$\rho_{液}$—溶液的密度，g/ml；
$M_{质}$—溶质的摩尔质量，g/mol；
$M_{剂}$—溶剂的摩尔质量，g/mol。

①德文符号为Gew%，英文符号为Wt%；
②德文符号为VOL%，英文符号为VOL%；
③德文符号、英文符号均是mol%。

表 1-3　　溶 液 浓 度 的 换 算 公 式

浓度名称	符号（单位）	b_B	c_B	ρ_B	c	S
质量摩尔浓度	b_B (mol/kg)	b_B	$\frac{1000c_B}{1000\rho-c_BM_B}$	$\frac{1000\rho_B}{(1000\rho-\rho_B)M_B}$	$\frac{1000c}{(100-c)M_B}$	$\frac{10S}{M_B}$
物质的量浓度	c_B (mol/L)	$\frac{1000\rho b_B}{1000+b_BM_B}$	c_B	$\frac{\rho_B}{M_B}$	$\frac{10\rho c}{M_B}$	$\frac{1000\rho S}{(100+S)M_B}$
质量浓度	ρ_B (g/L)	$\frac{1000\rho b_BM_B}{1000+b_BM_B}$	c_BM_B	ρ_B	$10\rho c$	$\frac{1000\rho S}{100+S}$
质量百分浓度	c (%)	$\frac{100b_BM_B}{1000+b_BM_B}$	$\frac{c_BM_B}{10\rho}$	$\frac{\rho_B}{10\rho}$	c	$\frac{100S}{100+S}$
100g溶剂中含有溶质的克数(g)	S (%)	$\frac{b_BM_B}{10}$	$\frac{100c_BM_B}{1000\rho-c_BM_B}$	$\frac{100\rho_B}{1000\rho-\rho_B}$	$\frac{100c}{100-c}$	S

注　M_B——溶质的摩尔质量，g/mol；ρ——溶液的密度，g/ml。

表 1-4　　盐 酸 溶 液 的 密 度 与 浓 度

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.000	0.3600	0.09872	1.070	14.495	4.253	1.140	28.18	8.809
1.005	1.360	0.3748	1.075	15.485	4.565	1.145	29.17	9.159
1.010	2.364	0.6547	1.080	16.47	4.878	1.150	30.14	9.505
1.015	3.374	0.9391	1.085	17.45	5.192	1.155	31.14	9.863
1.020	4.388	1.227	1.090	18.43	5.509	1.160	32.14	10.225
1.025	5.408	1.520	1.095	19.41	5.829	1.165	33.16	10.595
1.030	6.433	1.817	1.100	20.39	6.150	1.170	34.18	10.97
1.035	7.464	2.118	1.105	21.36	6.472	1.175	35.20	11.34
1.040	8.490	2.421	1.110	22.33	6.796	1.180	36.23	11.73
1.045	9.510	2.725	1.115	23.29	7.122	1.185	37.27	12.11
1.050	10.52	3.029	1.120	24.25	7.449	1.190	38.32	12.50
1.055	11.52	3.333	1.125	25.22	7.782	1.195	39.37	12.90
1.060	12.51	3.638	1.130	26.20	8.118	1.198	40.00	13.14
1.065	13.50	3.944	1.135	27.18	8.459			

表 1-5　　硝酸溶液的密度与浓度

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.000	0.3296	0.05321	1.145	24.71	4.489
1.005	1.255	0.2001	1.150	25.48	4.649
1.010	2.164	0.3468	1.155	26.24	4.810
1.015	3.073	0.4950	1.160	27.00	4.970
1.020	3.982	0.6445	1.165	27.76	5.132
1.025	4.883	0.7943	1.170	28.51	5.293
1.030	5.784	0.9454	1.175	29.25	5.455
1.035	6.661	1.094	1.180	30.00	5.618
1.040	7.530	1.243	1.185	30.74	5.780
1.045	8.398	1.393	1.190	31.47	5.943
1.050	9.259	1.543	1.195	32.21	6.107
1.055	10.12	1.694	1.200	32.94	6.273
1.060	10.97	1.845	1.205	33.68	6.440
1.065	11.81	1.997	1.210	34.41	6.607
1.070	12.65	2.148	1.215	35.16	6.778
1.075	13.48	2.301	1.220	35.93	6.956
1.080	14.31	2.453	1.225	36.70	7.135
1.085	15.13	2.605	1.230	37.48	7.315
1.090	15.95	2.759	1.235	38.25	7.497
1.095	16.76	2.913	1.240	39.02	7.679
1.100	17.58	3.068	1.245	39.80	7.863
1.105	18.39	3.224	1.250	40.58	8.049
1.110	19.19	3.381	1.255	41.36	8.237
1.115	20.00	3.539	1.260	42.14	8.426
1.120	20.79	3.696	1.265	42.92	8.616
1.125	21.59	3.854	1.270	43.70	8.808
1.130	22.38	4.012	1.275	44.48	9.001
1.135	23.16	4.171	1.280	45.27	9.195
1.140	23.94	4.330	1.285	46.06	9.394

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.290	46.85	9.590	1.435	75.35	17.16
1.295	47.63	9.789	1.440	76.71	17.53
1.300	48.42	9.990	1.445	78.07	17.90
1.305	49.21	10.19	1.450	79.43	18.28
1.310	50.00	10.39	1.455	80.88	18.68
1.315	50.85	10.61	1.460	82.39	19.09
1.320	51.71	10.83	1.465	83.91	19.51
1.325	52.56	11.05	1.470	85.50	19.95
1.330	53.41	11.27	1.475	87.29	20.43
1.335	54.27	11.49	1.480	89.07	20.92
1.340	55.13	11.72	1.485	91.13	21.48
1.345	56.04	11.96	1.490	93.49	22.11
1.350	56.95	12.20	1.495	95.46	22.65
1.355	57.87	12.44	1.500	96.73	23.02
1.360	58.78	12.68	1.501	96.98	23.10
1.365	59.69	12.93	1.502	97.23	23.18
1.370	60.67	13.19	1.503	97.49	23.25
1.375	61.69	13.46	1.504	97.74	23.33
1.380	62.70	13.73	1.505	97.99	23.40
1.385	63.72	14.01	1.506	98.25	23.48
1.390	64.74	14.29	1.507	98.50	23.56
1.395	65.84	14.57	1.508	98.76	23.63
1.400	66.97	14.88	1.509	99.01	23.71
1.405	68.10	15.18	1.510	99.26	23.79
1.410	69.23	15.49	1.511	99.52	23.86
1.415	70.39	15.81	1.512	99.77	23.94
1.420	71.63	16.14	1.513	100.00	24.01
1.425	72.86	16.47			
1.430	74.09	16.81			

表 1-6　　硫酸溶液的密度与浓度

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_2SO_4)$ (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_2SO_4)$ (mol/L)
1.000	0.2609	0.0266	1.170	23.95	2.857
1.005	0.9856	0.1010	1.175	24.58	2.945
1.010	1.731	0.1783	1.180	25.21	3.033
1.015	2.485	0.2575	1.185	25.84	3.122
1.020	3.242	0.3372	1.190	26.47	3.211
1.025	4.000	0.4180	1.195	27.10	3.302
1.030	4.746	0.4983	1.200	27.72	3.391
1.035	5.493	0.5796	1.205	28.33	3.481
1.040	6.237	0.6613	1.210	28.95	3.572
1.045	6.956	0.7411	1.215	29.57	3.663
1.050	7.704	0.8250	1.220	30.18	3.754
1.055	8.415	0.9054	1.225	30.79	3.846
1.060	9.129	0.9865	1.230	31.40	3.938
1.065	9.843	1.066	1.235	32.01	4.031
1.070	10.56	1.152	1.240	32.61	4.123
1.075	11.26	1.235	1.245	33.22	4.216
1.080	11.96	1.317	1.250	33.82	4.310
1.085	12.66	1.401	1.255	34.42	4.404
1.090	13.66	1.484	1.260	35.01	4.498
1.095	14.04	1.567	1.265	35.60	4.592
1.100	14.73	1.652	1.270	36.19	4.686
1.105	15.41	1.735	1.275	36.78	4.781
1.110	16.08	1.820	1.280	37.36	4.876
1.115	16.76	1.905	1.285	37.95	4.972
1.120	17.43	1.990	1.290	38.53	5.068
1.125	18.09	2.075	1.295	39.10	5.163
1.130	18.76	2.161	1.300	39.68	5.259
1.135	19.42	2.247	1.305	40.25	5.356
1.140	20.08	2.334	1.310	40.82	5.452
1.145	20.73	2.420	1.315	41.39	5.549
1.150	21.38	2.507	1.320	41.95	5.646
1.155	22.03	2.594	1.325	42.51	5.743
1.160	22.67	2.681	1.330	43.07	5.840
1.165	23.31	2.768	1.335	43.62	5.938

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_2SO_4)$ (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_2SO_4)$ (mol/L)
1.340	44.17	6.035	1.510	61.08	9.404
1.345	44.72	6.132	1.515	61.54	9.506
1.350	45.26	6.229	1.520	62.00	9.608
1.355	45.80	6.327	1.525	62.45	9.711
1.360	46.33	6.424	1.530	62.91	9.813
1.365	46.86	6.522	1.535	63.36	9.916
1.370	47.39	6.620	1.540	63.81	10.02
1.375	47.92	6.718	1.545	64.26	10.12
1.380	48.45	6.817	1.550	64.71	10.23
1.385	48.97	6.915	1.555	65.15	10.33
1.390	49.48	7.012	1.560	65.59	10.43
1.395	49.99	7.110	1.565	66.03	10.54
1.400	50.50	7.208	1.570	66.47	10.64
1.405	51.01	7.307	1.575	66.91	10.74
1.410	51.52	7.406	1.580	67.35	10.85
1.415	52.02	7.505	1.585	67.79	10.96
1.420	52.51	7.603	1.590	68.23	11.06
1.425	53.01	7.702	1.595	68.66	11.16
1.430	53.50	7.801	1.600	69.09	11.27
1.435	54.00	7.901	1.605	69.53	11.38
1.440	54.49	8.000	1.610	69.96	11.48
1.445	54.97	8.099	1.615	70.39	11.59
1.450	55.45	8.198	1.620	70.82	11.70
1.455	55.93	8.297	1.625	71.25	11.80
1.460	56.41	8.397	1.630	71.67	11.91
1.465	56.89	8.497	1.635	72.09	12.02
1.470	57.36	8.598	1.640	72.52	12.13
1.475	57.84	8.699	1.645	72.95	12.24
1.480	58.31	8.799	1.650	73.37	12.34
1.485	58.78	8.899	1.655	73.80	12.45
1.490	59.24	9.000	1.660	74.22	12.56
1.495	59.70	9.100	1.665	74.64	12.67
1.500	60.17	9.202	1.670	75.07	12.78
1.505	60.62	9.303	1.675	75.49	12.89

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_2SO_4)$ (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_2SO_4)$ (mol/L)
1.690	75.92	13.00	1.790	86.35	15.76
1.685	76.34	13.12	1.795	86.99	15.92
1.690	76.77	13.23	1.800	87.69	16.09
1.695	77.20	13.34	1.805	88.43	16.27
1.700	77.63	13.46	1.810	89.23	16.47
1.705	78.06	13.57	1.815	90.12	16.68
1.710	78.49	13.69	1.820	91.11	16.91
1.715	78.93	13.80	1.821	91.33	16.96
1.720	79.37	13.92	1.822	91.56	17.01
1.725	79.81	14.04	1.823	91.78	17.06
1.730	80.25	14.16	1.824	92.00	17.11
1.735	80.70	14.28	1.825	92.25	17.17
1.740	81.16	14.40	1.826	92.51	17.22
1.745	81.62	14.52	1.827	92.77	17.28
1.750	82.09	14.65	1.828	93.03	17.34
1.755	82.57	14.78	1.829	93.33	17.40
1.760	83.06	14.90	1.830	93.64	17.47
1.765	83.57	15.04	1.831	93.94	17.54
1.770	84.08	15.17	1.832	94.32	17.62
1.775	84.61	15.31	1.833	94.72	17.70
1.780	85.16	15.46	1.834	95.12	17.79
1.785	85.74	15.61	1.835	95.72	17.91

表 1-7　　磷酸溶液的密度与浓度

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_3PO_4)$ (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_3PO_4)$ (mol/L)
1.000	0.296	0.0300	1.030	5.836	0.6134
1.005	1.222	0.1253	1.035	6.745	0.7124
1.010	2.148	0.2214	1.040	7.643	0.8110
1.015	3.074	0.3184	1.045	8.536	0.911
1.020	4.000	0.4164	1.050	9.429	1.012
1.025	4.926	0.5152	1.055	10.32	1.111

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c(H_3PO_4) (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c(H_3PO_4) (mol/L)
1.060	11.19	1.210	1.230	36.84	4.624
1.065	12.06	1.311	1.235	37.51	4.727
1.070	12.92	1.411	1.240	38.17	4.829
1.075	13.76	1.510	1.245	38.83	4.932
1.080	14.60	1.609	1.250	39.49	5.036
1.085	15.43	1.708	1.255	40.14	5.140
1.090	16.26	1.807	1.260	40.79	5.245
1.095	17.07	1.906	1.265	41.44	5.350
1.100	17.87	2.005	1.270	42.09	5.454
1.105	18.68	2.105	1.275	42.73	5.559
1.110	19.46	2.204	1.280	43.37	5.655
1.115	20.25	2.304	1.285	44.00	5.771
1.120	21.03	2.403	1.290	44.63	5.875
1.125	21.80	2.502	1.295	45.26	5.981
1.130	22.56	2.602	1.300	45.88	6.087
1.135	23.32	2.702	1.305	46.49	6.191
1.140	24.07	2.800	1.310	47.10	6.296
1.145	24.82	2.900	1.315	47.70	6.400
1.150	25.57	3.000	1.320	48.30	6.506
1.155	26.31	3.101	1.325	48.89	6.610
1.160	27.05	3.203	1.330	49.48	6.716
1.165	27.78	3.304	1.335	50.07	6.822
1.170	28.51	3.404	1.340	50.66	6.928
1.175	29.23	3.505	1.345	51.25	7.034
1.180	29.94	3.606	1.350	51.84	7.141
1.185	30.65	3.707	1.355	52.42	7.247
1.190	31.35	3.806	1.360	53.00	7.355
1.195	32.05	3.908	1.365	53.57	7.463
1.200	32.75	4.010	1.370	54.14	7.570
1.205	33.44	4.112	1.375	54.71	7.678
1.210	34.13	4.215	1.380	55.28	7.784
1.215	34.82	4.317	1.385	55.85	7.894
1.220	35.50	4.420	1.390	56.42	8.004
1.225	36.17	4.522	1.395	56.98	8.112

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_3PO_4)$ (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	$c(H_3PO_4)$ (mol/L)
1.400	57.54	8.221	1.570	74.83	11.99
1.405	58.09	8.328	1.575	75.30	12.11
1.410	58.64	8.437	1.580	75.76	12.22
1.415	59.19	8.547	1.585	76.22	12.33
1.420	59.74	8.658	1.590	76.68	12.45
1.425	60.29	8.766	1.595	77.14	12.56
1.430	60.84	8.878	1.600	77.60	12.67
1.435	61.38	8.989	1.605	78.05	12.78
1.440	61.92	9.099	1.610	78.50	12.90
1.445	62.45	9.208	1.615	78.95	13.01
1.450	62.98	9.322	1.620	79.40	13.12
1.455	63.51	9.432	1.625	79.85	13.24
1.460	64.03	9.541	1.630	80.30	13.36
1.465	64.55	9.651	1.635	80.75	13.48
1.470	65.07	9.761	1.640	81.20	13.59
1.475	65.58	9.870	1.645	81.64	13.71
1.480	66.09	9.982	1.650	82.08	13.82
1.485	66.60	10.09	1.655	82.52	13.94
1.490	67.10	10.21	1.660	82.96	14.06
1.495	67.60	10.31	1.665	83.39	14.17
1.500	68.10	10.42	1.670	83.82	14.29
1.505	68.60	10.53	1.675	84.25	14.40
1.510	69.09	10.64	1.680	84.68	14.52
1.515	69.58	10.76	1.685	85.11	14.63
1.520	70.07	10.86	1.690	85.54	14.75
1.525	70.56	10.98	1.695	85.96	14.87
1.530	71.04	11.09	1.700	86.38	14.98
1.535	71.52	11.20	1.705	86.80	15.10
1.540	72.00	11.32	1.710	87.22	15.22
1.545	72.48	11.42	1.715	87.64	15.33
1.550	72.95	11.53	1.720	88.06	15.45
1.555	73.42	11.65	1.725	88.48	15.57
1.560	73.89	11.76	1.730	88.90	15.70
1.565	74.36	11.88	1.735	89.31	15.81

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c(H,PO₄) (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c(H,PO₄) (mol/L)
1.740	89.72	15.93	1.810	95.37	17.62
1.745	90.13	16.04	1.815	95.76	17.74
1.750	90.54	16.16	1.820	96.15	17.85
1.755	90.95	16.29	1.825	96.54	17.98
1.760	91.36	16.41	1.830	96.93	18.09
1.765	91.77	16.53	1.835	97.32	18.23
1.770	92.17	16.65	1.840	97.71	18.34
1.775	92.57	16.77	1.845	98.10	18.47
1.780	92.97	16.89	1.850	98.48	18.60
1.785	93.37	17.00	1.855	98.86	18.72
1.790	93.77	17.13	1.860	99.24	18.84
1.795	94.17	17.25	1.865	99.62	18.96
1.800	94.57	17.37	1.870	100.00	19.08
1.805	94.97	17.50			

表 1-8　　高氯酸溶液的密度与浓度

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.005	1.00	0.1004	1.075	12.33	1.319
1.010	1.90	0.1910	1.080	13.08	1.406
1.015	2.77	0.2799	1.085	13.81	1.492
1.020	3.61	0.3665	1.090	14.54	1.578
1.025	4.43	0.4520	1.095	15.27	1.664
1.030	5.25	0.5383	1.100	16.00	1.752
1.035	6.07	0.6253	1.105	16.73	1.840
1.040	6.88	0.7122	1.110	17.45	1.928
1.045	7.68	0.7989	1.115	18.17	2.017
1.050	8.48	0.8863	1.120	18.88	2.105
1.055	9.28	0.9745	1.125	19.57	2.191
1.060	10.06	1.061	1.130	20.26	2.279
1.065	10.83	1.148	1.135	20.95	2.367
1.070	11.58	1.233	1.140	21.64	2.456

续表

ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)
1.145	22.32	2.544	1.315	41.56	5.440
1.150	22.99	2.632	1.320	42.03	5.523
1.155	23.65	2.719	1.325	42.50	5.606
1.160	24.30	2.806	1.330	42.97	5.689
1.165	24.94	2.892	1.335	43.43	5.771
1.170	25.57	2.978	1.340	43.89	5.854
1.175	26.20	3.064	1.345	44.35	5.937
1.180	26.82	3.150	1.350	44.81	6.021
1.185	27.44	3.237	1.355	45.26	6.104
1.190	28.05	3.323	1.360	45.71	6.188
1.195	28.66	3.409	1.365	46.16	6.272
1.200	29.26	3.495	1.370	46.61	6.356
1.205	29.86	3.582	1.375	47.05	6.439
1.210	30.45	3.667	1.380	47.49	6.523
1.215	31.04	3.754	1.385	47.93	6.608
1.220	31.61	3.839	1.390	48.37	6.692
1.225	32.18	3.924	1.395	48.80	6.776
1.230	32.74	4.008	1.400	49.25	6.863
1.235	33.29	4.092	1.405	49.68	6.948
1.240	33.85	4.178	1.410	50.10	7.032
1.245	34.40	4.263	1.415	50.51	7.114
1.250	34.95	4.349	1.420	50.90	7.196
1.255	35.49	4.433	1.425	51.31	7.278
1.260	36.03	4.519	1.430	51.71	7.360
1.265	36.56	4.604	1.435	52.11	7.443
1.270	37.08	4.687	1.440	52.51	7.527
1.275	37.60	4.772	1.445	52.89	7.607
1.280	38.10	4.854	1.450	53.27	7.689
1.285	38.60	4.937	1.455	53.65	7.770
1.290	39.10	5.021	1.460	54.03	7.852
1.295	39.60	5.105	1.465	54.41	7.934
1.300	40.10	5.189	1.470	54.79	8.017
1.305	40.59	5.273	1.475	55.17	8.100
1.310	41.08	5.357	1.480	55.55	8.183

续表

ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)
1.485	55.93	8.267	1.585	63.37	9.998
1.490	56.31	8.352	1.590	63.74	10.09
1.495	56.69	8.436	1.595	64.12	10.18
1.500	57.06	8.519	1.600	64.50	10.27
1.505	57.43	8.604	1.605	64.88	10.37
1.510	57.80	8.688	1.610	65.26	10.46
1.515	58.17	8.772	1.615	65.63	10.55
1.520	58.54	8.857	1.620	66.01	10.64
1.525	58.91	8.942	1.625	66.39	10.74
1.530	59.28	9.028	1.630	66.76	10.83
1.535	59.66	9.116	1.635	67.13	10.93
1.540	60.04	9.203	1.640	67.51	11.02
1.545	60.41	9.290	1.645	67.89	11.12
1.550	60.78	9.377	1.650	68.26	11.21
1.555	61.15	9.465	1.655	68.64	11.31
1.560	61.52	9.553	1.660	69.02	11.40
1.565	61.89	9.641	1.665	69.40	11.50
1.570	62.26	9.730	1.670	69.77	11.60
1.575	62.63	9.819	1.675	70.15	11.70
1.580	63.00	9.908			

表 1-9　　氨水溶液的密度与浓度

ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)
0.998	0.0465	0.0273	0.982	3.78	2.18
0.996	0.512	0.229	0.980	4.27	2.46
0.994	0.977	0.570	0.978	4.76	2.73
0.992	1.43	0.834	0.976	5.25	3.01
0.990	1.89	1.10	0.974	5.75	3.29
0.988	2.35	1.36	0.972	6.25	3.57
0.986	2.82	1.635	0.970	6.75	3.84
0.984	3.30	1.91	0.968	7.26	4.12

续表

ρ_{15} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{15} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
0.966	7.77	4.41	0.922	20.27	10.97
0.964	8.29	4.69	0.920	20.88	11.28
0.962	8.82	4.98	0.918	21.50	11.59
0.960	9.34	5.27	0.916	22.12	11.90
0.958	9.87	5.55	0.914	22.75	12.21
0.956	10.40	5.84	0.912	23.39	12.52
0.954	10.95	6.13	0.910	24.03	12.84
0.952	11.49	6.42	0.908	24.68	13.16
0.950	12.03	6.71	0.906	25.33	13.48
0.948	12.58	7.00	0.904	26.00	13.80
0.946	13.14	7.29	0.902	26.67	14.12
0.944	13.71	7.60	0.900	27.33	14.44
0.942	14.29	7.91	0.898	28.00	14.76
0.940	14.88	8.21	0.896	28.67	15.08
0.938	15.47	8.52	0.894	29.33	15.40
0.936	16.06	8.83	0.892	30.00	15.71
0.934	16.65	9.13	0.890	30.68	14.04
0.932	17.24	9.44	0.888	31.37	16.36
0.930	17.85	9.75	0.886	32.09	16.69
0.928	18.45	10.06	0.884	32.84	17.05
0.926	19.06	10.37	0.882	33.59	17.40
0.924	19.67	10.67	0.880	34.35	17.75

表 1-10　　氢氧化钾溶液的密度与浓度

ρ_{15} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{15} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.000	0.197	0.0351	1.030	3.48	0.6395
1.005	0.743	0.133	1.035	4.03	0.744
1.010	1.295	0.233	1.040	4.58	0.848
1.015	1.84	0.333	1.045	5.12	0.954
1.020	2.38	0.4335	1.050	5.66	1.06
1.025	2.93	0.536	1.055	6.20	1.17

续表

ρ_{15} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{15} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.060	6.74	1.27	1.230	24.37	5.34
1.065	7.28	1.38	1.235	24.86	5.47
1.070	7.82	1.49	1.240	25.36	5.60
1.075	8.36	1.60	1.245	25.85	5.74
1.080	8.89	1.71	1.250	26.34	5.87
1.085	9.43	1.82	1.255	26.83	6.00
1.090	9.96	1.94	1.260	27.32	6.135
1.095	10.49	2.05	1.265	27.80	6.27
1.100	11.03	2.16	1.270	28.29	6.40
1.105	11.56	2.28	1.275	28.77	6.54
1.110	12.08	2.39	1.280	29.25	6.67
1.115	12.61	2.51	1.285	29.73	6.81
1.120	13.14	2.62	1.290	30.21	6.95
1.125	13.66	2.74	1.295	30.68	7.08
1.130	14.19	2.86	1.300	31.15	7.22
1.135	14.70	2.975	1.305	31.62	7.36
1.140	15.22	3.09	1.310	32.09	7.49
1.145	15.74	3.21	1.315	32.56	7.63
1.150	16.26	3.33	1.320	33.03	7.77
1.155	16.78	3.45	1.325	33.50	7.91
1.160	17.29	3.58	1.330	33.97	8.05
1.165	17.81	3.70	1.335	34.43	8.19
1.170	18.32	3.82	1.340	34.90	8.335
1.175	18.84	3.94	1.345	35.36	8.48
1.180	19.35	4.07	1.350	35.82	8.62
1.185	19.86	4.195	1.355	36.28	8.76
1.190	20.37	4.32	1.360	36.735	8.905
1.195	20.38	4.45	1.365	37.19	9.05
1.200	21.38	4.57	1.370	37.65	9.19
1.205	21.88	4.70	1.375	38.105	9.34
1.210	22.38	4.83	1.380	38.56	9.48
1.215	22.88	4.955	1.385	39.01	9.63
1.220	23.38	5.08	1.390	39.46	9.78
1.225	23.87	5.21	1.395	39.92	9.93

续表

ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)
1.400	40.37	10.07	1.470	46.53	12.19
1.405	40.82	10.22	1.475	46.96	12.35
1.410	41.26	10.37	1.480	47.39	12.50
1.415	41.71	10.52	1.485	47.82	12.66
1.420	42.155	10.67	1.490	48.25	12.82
1.425	42.60	10.82	1.495	48.675	12.97
1.430	43.04	10.97	1.500	49.10	13.13
1.435	43.48	11.12	1.505	49.53	13.29
1.440	43.92	11.28	1.510	49.95	13.45
1.445	44.36	11.42	1.515	50.38	13.60
1.450	44.79	11.58	1.520	50.80	13.76
1.455	45.23	11.73	1.525	51.22	13.92
1.460	45.66	11.88	1.530	51.64	14.08
1.465	46.095	12.04	1.535	52.05	14.24

表 1-11　　氢氧化钠溶液的密度与浓度

ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	C (%)	c_B (mol/L)
1.000	0.159	0.0398	1.070	6.47	1.731
1.005	0.602	0.151	1.075	6.93	1.862
1.010	1.045	0.264	1.080	7.38	1.992
1.015	1.49	0.378	1.085	7.83	2.123
1.020	1.94	0.494	1.090	8.28	2.257
1.025	2.39	0.611	1.095	8.74	2.391
1.030	2.84	0.731	1.100	9.19	2.527
1.035	3.29	0.851	1.105	9.64	2.664
1.040	3.74	0.971	1.110	10.10	2.802
1.045	4.20	1.097	1.115	10.56	2.942
1.050	4.66	1.222	1.120	11.01	3.082
1.055	5.11	1.347	1.125	11.46	3.224
1.060	5.56	1.474	1.130	11.92	3.367
1.065	6.02	1.602	1.135	12.37	3.510

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.140	12.83	3.655	1.310	28.33	9.278
1.145	13.28	3.801	1.315	28.80	9.466
1.150	13.73	3.947	1.320	29.26	9.656
1.155	14.18	4.095	1.325	29.73	9.847
1.160	14.64	4.244	1.330	32.20	10.04
1.165	15.09	4.395	1.335	30.67	10.23
1.170	15.54	4.545	1.340	31.14	10.43
1.175	15.99	4.697	1.345	31.62	10.63
1.180	16.44	4.850	1.350	32.10	10.83
1.185	16.89	5.004	1.355	32.58	11.03
1.190	17.34	5.160	1.360	33.06	11.24
1.195	17.80	5.317	1.365	33.54	11.45
1.200	18.26	5.476	1.370	34.03	11.65
1.205	18.71	5.636	1.375	34.52	11.86
1.210	19.16	5.796	1.380	35.01	12.08
1.215	19.62	5.958	1.385	35.50	12.29
1.220	20.07	6.122	1.390	36.00	12.51
1.225	20.53	6.286	1.395	36.50	12.73
1.230	20.98	6.451	1.400	36.99	12.95
1.235	21.44	6.619	1.405	37.49	13.17
1.240	21.90	6.788	1.410	37.99	13.39
1.245	22.36	6.958	1.415	38.49	13.61
1.250	22.82	7.129	1.420	38.99	13.84
1.255	23.28	7.302	1.425	39.50	14.07
1.260	23.73	7.475	1.430	40.00	14.30
1.265	24.19	7.650	1.435	40.52	14.53
1.270	24.64	7.824	1.440	41.03	14.77
1.275	25.10	8.000	1.445	41.55	15.01
1.280	25.56	8.178	1.450	42.07	15.25
1.285	26.02	8.357	1.455	42.59	15.49
1.290	26.48	8.539	1.460	43.12	15.74
1.295	26.94	8.722	1.465	43.64	15.98
1.300	27.41	8.906	1.470	44.17	16.23
1.305	27.87	9.092	1.475	44.70	16.48

续表

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.480	45.22	16.73	1.510	48.38	18.26
1.485	45.75	16.98	1.515	48.90	18.52
1.490	46.27	17.23	1.520	49.44	18.78
1.495	46.80	17.49	1.525	49.97	19.05
1.500	47.33	17.75	1.530	50.50	19.31
1.505	47.85	18.00			

表 1-12　　碳酸钠溶液的密度与浓度

ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)	ρ_{20} (g/cm³)	c (%)	c_B (mol/L)
1.000	0.19	0.018	1.100	9.75	1.012
1.005	0.68	0.064	1.105	10.21	1.054
1.010	1.17	0.111	1.110	10.67	1.117
1.015	1.66	0.159	1.115	11.13	1.171
1.020	2.15	0.207	1.120	11.59	1.225
1.025	2.63	0.254	1.125	12.04	1.278
1.030	3.11	0.302	1.130	12.49	1.332
1.035	3.59	0.351	1.135	12.94	1.386
1.040	4.07	0.399	1.140	13.39	1.440
1.045	4.55	0.449	1.145	13.83	1.494
1.050	5.03	0.498	1.150	14.27	1.548
1.055	5.51	0.548	1.155	14.71	1.603
1.060	5.99	0.599	1.160	15.15	1.658
1.065	6.47	0.650	1.165	15.59	1.714
1.070	6.94	0.701	1.170	16.02	1.768
1.075	7.41	0.751	1.175	16.45	1.824
1.080	7.88	0.803	1.180	16.88	1.879
1.085	8.35	0.855	1.185	17.30	1.934
1.090	8.82	0.907	1.190	17.70	1.987
1.095	9.29	0.960			

表 1-13　　乙醇溶液的密度与浓度

c (%)	ρ (g/ml)	ρ_B (g/L)	c_B (mol/L)	c (%)	ρ (g/ml)	ρ_B (g/L)	c_B (mol/L)
0.50	0.9973	5.0	0.108	32.00	0.9504	304.1	6.601
1.00	0.9963	10.0	0.216	34.00	0.9468	321.9	6.988
1.50	0.9954	14.9	0.324	36.00	0.9431	339.5	7.369
2.00	0.9945	19.9	0.432	38.00	0.9392	356.9	7.747
2.50	0.9936	24.8	0.539	40.00	0.9352	374.1	8.120
3.00	0.9927	29.8	0.646	42.00	0.9311	391.1	8.438
3.50	0.9918	34.7	0.754	44.00	0.9269	407.8	8.853
4.00	0.9910	39.6	0.860	46.00	0.9227	424.4	9.213
4.50	0.9902	44.6	0.967	48.00	0.9183	440.8	9.568
5.00	0.9893	49.5	1.074	50.00	0.9139	457.0	9.919
5.50	0.9885	54.4	1.180	52.00	0.9095	472.9	10.265
6.00	0.9878	59.3	1.286	54.00	0.9049	488.7	10.607
6.50	0.9870	64.2	1.393	56.00	0.9004	504.2	10.944
7.00	0.9862	69.0	1.498	58.00	0.8958	519.5	11.277
7.50	0.9855	73.9	1.604	60.00	0.8911	534.7	11.606
8.00	0.9847	78.8	1.710	62.00	0.8865	549.6	11.930
8.50	0.9840	83.6	1.816	64.00	0.8818	564.3	12.250
9.00	0.9833	88.5	1.921	66.00	0.8771	578.9	12.565
9.50	0.9826	93.3	2.026	68.00	0.8724	593.2	12.876
10.00	0.9819	98.2	2.131	70.00	0.8676	607.3	13.183
11.00	0.9805	107.9	2.341	72.00	0.8629	621.3	13.486
12.00	0.9792	117.5	2.550	74.00	0.8581	635.0	13.784
13.00	0.9778	127.1	2.759	76.00	0.8533	648.5	14.077
14.00	0.9765	136.7	2.967	78.00	0.8485	661.8	14.366
15.00	0.9752	146.3	3.175	80.00	0.8436	674.9	14.650
16.00	0.9739	155.8	3.382	82.00	0.8387	687.7	14.927
17.00	0.9726	165.3	3.589	84.00	0.8335	700.2	15.198
18.00	0.9713	174.8	3.795	86.00	0.8284	712.4	15.464
19.00	0.9700	184.3	4.000	88.00	0.8232	724.4	15.725
20.00	0.9687	193.7	4.205	90.00	0.8180	736.2	15.979
22.00	0.9660	212.5	4.613	92.00	0.8125	747.5	16.226
24.00	0.9632	231.2	5.018	94.00	0.8070	758.6	16.466
26.00	0.9602	249.7	5.419	96.00	0.8013	769.2	16.697
28.00	0.9571	268.0	5.817	98.00	0.7954	779.5	16.920
30.00	0.9539	286.2	6.211	100.00	0.7893	789.3	17.133

表 1-14　　水　的　密　度　表

温　度 (℃)	密　度 (g/cm³)	温　度 (℃)	密　度 (g/cm³)	温　度 (℃)	密　度 (g/cm³)
0	0.99984	19	0.99840	37.38	0.99305
1	0.99990	20	0.99820	38	0.99297
2	0.99994	21	0.99799	39	0.99260
3	0.99996	22	0.99777	40	0.99222
4	0.99997	23	0.99754	45	0.99021
5	0.99996	24	0.99730	50	0.98804
6	0.99994	25	0.99704	55	0.98570
7	0.99990	26	0.99678	60	0.98321
8	0.99985	27	0.99651	65	0.98056
9	0.99978	28	0.99623	70	0.97778
10	0.99970	29	0.99594	75	0.97486
11	0.99960	30	0.99565	80	0.97180
12	0.99950	31	0.99534	85	0.96862
13	0.99938	32	0.99503	90	0.96531
14	0.99924	33	0.99470	95	0.96189
15	0.99910	34	0.99437	98.89	0.95914
16	0.99894	35	0.99403	100	0.95835
17	0.99877	36	0.99368		
18	0.99860	37	0.99333		

表 1-15　20℃ 1L水在不同温度下的质量与容积换算系数(f_{20})

温　度 (℃)	1L水在空气中的质量 (g)	f_{20}	温　度 (℃)	1L水在空气中的质量 (g)	f_{20}
8	998.48	1.0015	17	997.63	1.0024
9	998.43	1.0016	18	997.49	1.0025
10	998.38	1.0016	19	997.32	1.0027
11	998.31	1.0017	20	997.14	1.0029
12	998.23	1.0018	21	996.96	1.0030
13	998.14	1.0019	22	996.76	1.0032
14	998.03	1.0020	23	996.56	1.0035
15	997.91	1.0021	24	996.35	1.0037
16	997.78	1.0022	25	996.11	1.0039

续表

温　度 (℃)	1L水在空气中的质量 (g)	$f_{t,}$	温　度 (℃)	1L水在空气中的质量 (g)	$f_{t,}$
26	995.88	1.0041	31	994.58	1.0054
27	995.63	1.0044	32	994.29	1.0057
28	995.38	1.0046	33	993.98	1.0061
29	995.12	1.0049	34	993.68	1.0064
30	994.85	1.0052	35	993.36	1.0067

注　表中数值按(1-35)式与(1-36)式计算得出，$\beta=0.000026$。

解　查表1-15，22℃时$f_{22}=1.0032$，则

$$V_{20}=m_t f_{20}=5.009\times1.0032=5.02\text{ml}$$

同理可计算出其它各读数对应的V_{20}值并列入表1-1中。

3.容量瓶的校准

将需校正的容量瓶用水洗净，再用乙醇洗一次，倒挂晾干称量。用蒸馏水充满至刻度，用滤纸吸出附着于瓶颈内壁的水，称量并测温，重复校验一次，取平均值计算容量瓶的真实体积。

例 1-26　在25℃校正50ml容量瓶，称量水的质量为49.829 g，求该容量瓶20℃时的真实体积。

解　查表1-15得　25℃时$f_{20}=1.0039$

$$V_{20}=m_t f_{20}=49.829\times1.0039=50.02\text{ml}$$

即该50ml容量瓶的真实体积为50.02ml。

第2章　酸碱平衡与酸碱滴定

2.1　水溶液中的酸碱平衡

2.1.1　酸碱质子理论

根据布朗斯特德酸碱质子理论，凡是能给出质子(H^+)的物质就是酸，能够接受质子的物质就是碱。酸(HA)失去质子后变成碱(A)，而碱接受质子后变成酸(HA)。它们之间的关系可用下式表示：

$$HA \rightleftharpoons A + H^+$$
酸　　碱　质子

这种酸碱相互依存的关系叫做酸碱共轭体系。HA是A的共轭酸，A是HA的共轭碱，HA—A称为共轭酸碱对。

共轭酸碱体系中的酸碱半反应是不能单独存在的。酸给出质子必须有另一种能够接受质子的碱存在才能实现，酸碱反应实际上是两个共轭酸碱对共同作用的结果，其实质是质子转移。例如：

$$HAc(酸_1) \rightleftharpoons Ac^-(碱_1) + H^+$$

$$H^+ + H_2O(碱_2) \rightleftharpoons H_3O^+(酸_2)$$

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$$
$酸_1$　$碱_2$　　$酸_2$　　$碱_1$

反应的结果是质子从HAc转移到H_2O。要有溶剂H_2O起碱的作用，HAc的离解才得以实现。通常为书写方便，将H_3O^+写作H^+，因此HAc在水中的离解反应可简化为：

$$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+$$

2.1.2　水的质子自递反应与离子积

在纯水溶液中，一个水分子能从另一个水分子上夺取质子，

形成水化质子与氢氧根离子，其反应如下：

$$H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

这个反应说明水分子间有质子转移（传递），这种反应称为水的质子自递反应，反应的平衡常数称为水的质子自递常数或简称为水的离子积。

$$K_w=[H_3O^+][OH^-] \qquad (2\text{-}1a)$$

$$或 K_w=a_{H_3O^+}a_{OH^-}=a_{H^+}a_{OH^-}$$

在一定温度下，水化质子（或氢离子）与氢氧根离子浓度（或活度）的乘积是常数值(K_w)。

氢离子活度的负对数称为pH值，氢氧根离子活度的负对数称为pOH值，水的离子积的负对数称为pK_w

$$-\lg a_{H^+}=pH$$

$$-\lg a_{OH^-}=pOH$$

$$pH+pOH=pK_w \qquad (2\text{-}1b)$$

2.1.3 酸碱反应的平衡常数

弱酸HA在水溶液中的离解反应及平衡常数为：

$$HA+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A$$

$$K_a=\frac{a_{H_3O^+}a_A}{a_{HA}} \qquad (2\text{-}2)$$

在稀溶液中溶剂H_2O的活度取为1，不包括在式中。平衡常数K_a又称为酸度常数或酸的离解常数（或活度常数）。

弱碱在水溶液中的离解反应与平衡常数为：

$$A+H_2O \rightleftharpoons HA+OH^-$$

$$K_b=\frac{a_{HA}a_{OH^-}}{a_A} \qquad (2\text{-}3)$$

K_b称为碱度常数或称为碱的离解常数。

2.1.4 共轭酸碱对的K_a与K_b的关系

就共轭酸碱对HA—A来说，若HA的酸性很强，则其共轭碱

A的碱性必弱；反之HA的酸性很弱，则A的碱性必强。共轭酸碱对的K_a与K_b间的关系可由(2-2)、(2-3)式和(2-1)式导出：

$$K_aK_b=\frac{a_{H_3O^+}a_A}{a_{HA}}\cdot\frac{a_{HA}a_{OH^-}}{a_A}=a_{H_3O^+}a_{OH^-}=K_w \quad (2\text{-}4)$$

或
$$pK_a+pK_b=pK_w \quad (2\text{-}5)$$

上两式是共轭酸碱对HA—A的K_a与K_b的关系式。

例 2-1 已知羟氨盐的$pK_a=5.96$，求羟氨的pK_b值

解 已知$pK_a=5.96$，按(2-5)式计算NH_2OH的pK_b值

$$pK_b=pK_w-pK_a=14.00-5.96=8.04$$

即NH_2OH的pK_b为8.04，与表2-15所列值相同。

2.2 活度与活度系数

离子的活度a与浓度c之间的关系为：

$$a=\gamma c$$

γ称为离子的活度系数，它是衡量实际溶液和理想溶液之间偏差大小的尺度。对于极稀溶液，离子间相距很远，可忽略其间的相互作用，视为理想溶液。这时$\gamma\approx1$，$a\approx c$。随着溶液浓度增大，$\gamma<1$，则$a<c$。显然要想知道离子活度，首先要计算γ值。

德拜—休克尔提出了稀溶液($I<0.1$)中计算活度系数的公式：

$$-\lg\gamma_i=AZ_i^2\frac{\sqrt{I}}{1+B\mathring{a}\sqrt{I}} \quad (2\text{-}6)$$

式中 $\mathring{a}$——离子体积参数，见表2-7；

A、B——常数，当25℃时，$A=0.512$，$B=0.329$；

I——溶液的离子强度；

Z_i——i离子的电荷；

γ_i——i离子的活度系数。

当溶液中离子强度小于0.05时，上式可简化为：

$$-\lg\gamma_i = AZ_i^2\sqrt{I}$$

或 $$\lg\gamma_i = -0.51Z_i^2\sqrt{I} \qquad (2\text{-}7)$$

上式称为德拜—休克尔极限稀释公式。它只适用接近无限稀释的、并由单价离子组成的强电解质溶液。各种离子强度溶液的平均活度系数也可在理论上按上式计算。

对于M_mA_n型化合物，平均活度系数计算如下：

$$\gamma_\pm = [(\gamma_M)^m \cdot (\gamma_A)^n]^{\frac{1}{m+n}}$$

或 $$\gamma_\pm^{m+n} = (\gamma_M)^m \cdot (\gamma_A)^n$$

两边取负对数

$$-(m+n)\lg\gamma_\pm = -(m\lg\gamma_M + n\lg\gamma_A)$$

将(2-7)式代入上式得：

$$-(m+n)\lg\gamma_\pm = m\times 0.512Z_M^2\sqrt{I} + n\times 0.512Z_A^2\sqrt{I}$$

$$-\lg\gamma_\pm = \frac{mZ_M^2 + nZ_A^2}{m+n}\times 0.512\sqrt{I} \qquad (2\text{-}8)$$

当mZ_M和nZ_A相等时，上式可简化为：

$$-\lg\gamma_\pm = 0.512\,|Z_M\cdot Z_A|\sqrt{I}$$

高离子强度值($I>0.1$)的溶液中，离子活度系数可按台维斯经验公式计算：

$$-\frac{\lg\gamma_i}{Z_i^2} = \frac{0.511\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} - 0.2I \qquad (2\text{-}9)$$

在计算活度系数时，引进了离子强度这一概念。离子强度（I）是衡量溶液中离子电场强度的尺度，可由下式计算：

$$I = \frac{1}{2}(c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \cdots + c_nz_n^2) = \frac{1}{2}\Sigma c_iz_i^2$$

式中 z_i—— i 离子电荷；

c_i—— i 离子的质量摩尔浓度。在分析化学中，一般用物质B的浓度(mol/L)代替。

例 2-2 计算0.01mol/L HCl溶液的离子强度。

$$I=\frac{1}{2}\sum c_i z_j^2=\frac{1}{2}(0.01\times1^2+0.01\times1^2)=0.01$$

对于一、一价型电解质MA，溶液中的离子强度等于其浓度，即 $I=c$。

同理，可算出各类电解质溶液的离子强度如下：

电解质类型	MA	MA	MA_2、M_2A	MA_3
举　　例	KCl	$FeSO_4$	$CuCl_2$、K_2SO_4	$AlCl_3$
离子强度（I）	c_{MA}	$4c_{MA}$	$3c_{M_2A}$	$6c_{MA_3}$

例 2-3 当溶液中的离子强度为0.01时，试计算H^+的活度系数。

解 查表2-7得H^+的$\dot{a}=9$，按（2-6）式计算H^+的活度系数：

$$-\lg\gamma_{H^+}=0.512\times1^2\times\frac{\sqrt{0.01}}{1+0.329\times9\sqrt{0.01}}$$

$$=0.0395$$

$$\gamma_{H^+}=0.913$$

即H^+的活度系数为0.913，与表2-8值一致。

例 2-4 试计算4.84×10^{-4}mol/L $Ba(IO_3)_2$溶液的平均活度系数。

解 $Ba(IO_3)_2$为MA_2型盐

$$I=3c_{MA_2}=3\times4.84\times10^{-4}=1.45\times10^{-3}$$

已知 $m=1$，$n=2$，$Z_M=2$，$Z_A=1$，按（2-8）式计算溶液中离子的平均活度系数：

$$-\lg\gamma_{\pm}=\frac{mZ_M^2+nZ_A^2}{m+n}\times0.512\sqrt{I}$$

$$=\frac{1\times2^2+2\times1^2}{1+2}\times0.512\sqrt{1.45\times10^{-3}}$$

$$=0.039$$

$$\gamma_{\pm}=0.914$$

即$Ba(IO_3)_2$溶液中离子的平均活度系数为0.914。

例 2-5 试计算离子强度为0.5时二价离子的活度系数。

解 $I=0.5$，$Z_i=2$，按（2-9）式计算活度系数：

$$-\frac{\lg\gamma_i}{Z_i^2}=\frac{0.511\sqrt{0.5}}{1+1.5\sqrt{0.5}}-0.2\times0.5=0.0753$$

$$\lg\gamma_i=-0.0753\times2^2=-0.3012=\bar{1}.699$$

$$\gamma_i=0.500$$

即 $I=0.5$时，二价离子的活度系数为0.500，与表2-10值相同。

2.3 氢离子浓度与pH值的换算

氢离子浓度常用pH值表示，用常规的对数方法计算氢离子浓度较麻烦，且易出错，如能直接查负对数表或使用负对数计算尺，计算就能大为简化。

1.由氢离子浓度换算为pH值的速算原理

H^+浓度可用如下通式表示：

$$[H^+]=A\times10^{-n}\quad(令1<A<10)$$

$$pH=-\lg[H^+]$$

$$pH=-\lg[A\times10^{-n}]$$

$$=-(\lg A+\lg10^{-n})=n-\lg A$$

$$=(n-1)+(1-\lg A)$$

$$pH=(n-1)+\lg\frac{10}{A}$$

令 $$m=n-1,\quad \lg\frac{10}{A}=B=1-\lg A \qquad (2\text{-}10)$$

所以 $$pH=m+B$$

根据一系列A值，可按（2-10）式计算出相应的B值，并将计算值制成专用负对数表（见表2-11）。如

$$A_1=3.5,\quad B=1-\lg3.5=0.456$$

$$A_2=6.2,\quad B=1-\lg6.2=0.208$$

因此在计算pH或负对数时，只需查专用负对数表，即可得负对数的小数部分，首数为$n-1=m$。例如

$$pH=-\lg 5.0\times 10^{-3}=2.30$$

$$pK_a=-\lg 1.76\times 10^{-5}=4.76$$

2.反负对数的运算原理

反负对数的运算就是将负对数进行逆运算，也就是将负对数值换算为真数的过程。例如由pH值换算为H^+浓度。

$$pH=m+B \quad (B本身为小数部分)$$

$$=(m+1)-(1-B)$$

$$[H^+]=\text{antilg}\{-[(m+1)-(1-B)]\}$$

$$=[\text{antilg}(1-B)]\times 10^{-(m+1)}$$

设

$$n=m+1$$

$$A=\text{antilg}(1-B)$$

所以

$$[H^+]=A\times 10^{-n}$$

式中 antilg——为反对数符号。

根据$\text{antilg}(1-B)=A$制成专用的反负对数表2-12。

如 $B=0.45$

$A=\text{antilg}(1-0.45)=\text{antilg}0.55=3.55$（见表2-12）

因 $0<B<1$ 所以 $1<A<10$。

因此在计算反负对数时，只需查反负对数表2-12中与B值所对应的A值，即得到所求的真数。10的负指数由心算($n=m+1$)得。

例 2-6 pH=7.07，求H^+浓度。

解 查反负对数表2-12与0.07对应的A值为8.51，即$[H^+]=8.51\times 10^{-8}$（mol/L）。

常规查反对数的计算方法如下：

$$[H^+]=[\text{antilg}(1-0.07)]\times 10^{-(7+1)}$$

$$=[\text{antilg}0.93]\times 10^{-8}$$

$$=8.51\times 10^{-8} \quad \text{mol/L}$$

若将上述换算在计算尺上进行，则更为简单方便。

由（2-10）式可知$\lg\frac{10}{A}=B$，设 $10/A=C$（或$10/C=A$），

所以 $\lg C=B$。

由上式可见，B既是真数C的对数，又是C值倒数十倍或真数A的负对数。也就是说：真数C值在普通运算C尺上读出，真数A在C尺的倒数尺（CI尺）上读出，L尺对C尺来说是对数尺；对CI尺来说，它是负对数计算尺。反之，CI尺是负对数L尺的反负对数计算尺。普通计算尺（如1203型）就有这种刻度尺，如图2-1所示。

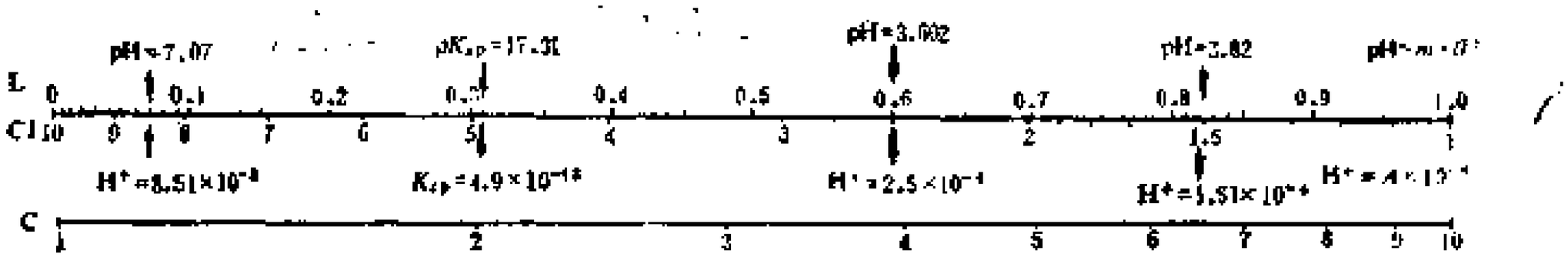


图 2-1 负对数与反负对数计算尺

L尺—负对数尺；CI尺—为反负对数(即真数A)尺

AC-1型分析化学计算尺上就直接刻有pH值标尺，可直接读出pH、pK_a、$pK_{a,p}$等值。

例 2-7 $[H^+]=2.5\times10^{-4}$mol/L时，使用负对数L尺求pH值。

解 查与CI尺2.5处相对应的L尺得0.60（见图2-7），所以

$$pH=3.60 \quad (3=4-1得)$$

例 2-8 $pK_{a(HAc)}=4.76$，用计算尺求K_a值。

解 查与L尺0.76处相对应的CI尺处得1.74，所以

$$K_{a(HAc)}=1.74\times10^{-5} \quad (5=4+1得)$$

2.4 酸碱组分的分布系数与分布图

2.4.1 一元弱酸的分布系数与分布图

一元弱酸如醋酸，在水溶液中是以醋酸分子（HAc）和醋酸

根离子（Ac^-）的形式存在，下面计算它们在不同pH 值 的 分布系数。

设c_{HAc}为溶液中醋酸的总浓度，它等于未离解的[HAc]与已离解的[Ac^-]之和：

$$c_{HAc}=[HAc]+[Ac^-] \qquad (2\text{-}11)$$

式中 [HAc]、[Ac^-]分别为离解平衡时HAc与Ac^-的浓度。

从醋酸的离解常数的表达式可得：

$$[Ac^-]=\frac{[HAc]K_a}{[H^+]}$$

将[Ac^-]值代入（2-11）式中得：

$$c_{HAc}=[HAc]+\frac{[HAc]K_a}{[H^+]}=[HAc]\left\{1+\frac{K_a}{[H^+]}\right\}$$

设

$$\delta_{HAc}=\frac{[HAc]}{c_{HAc}}=\frac{[H^+]}{[H^+]+K_a}=\frac{1}{1+K_a/[H^+]} \qquad (2\text{-}12)$$

$$[H^+]=10^{-pH};\quad K_a=10^{-pK_a}$$

将[H^+]与K_a值代入上式中得：

$$\delta_{HAc}=\frac{1}{1+10^{-pK_a}/10^{-pH}}=\frac{1}{1+10^{pH-pK_a}} \qquad (2\text{-}13)$$

同理可得：

$$\delta_{Ac^-}=\frac{[Ac^-]}{c_{HAc}}=\frac{K_a}{K_a+[H^+]}=\frac{1}{1+10^{pK_a-pH}} \qquad (2\text{-}14)$$

且有 $$\delta_{HAc}+\delta_{Ac^-}=1$$

式中 δ_{HAc}、δ_{Ac^-}分别为HAc与Ac^-的分布系数。

（2-12）式至（2-14）式分别表示HAc和Ac^-的分布系数与溶液中pH值的关系，并可绘制成δ—pH分布图。

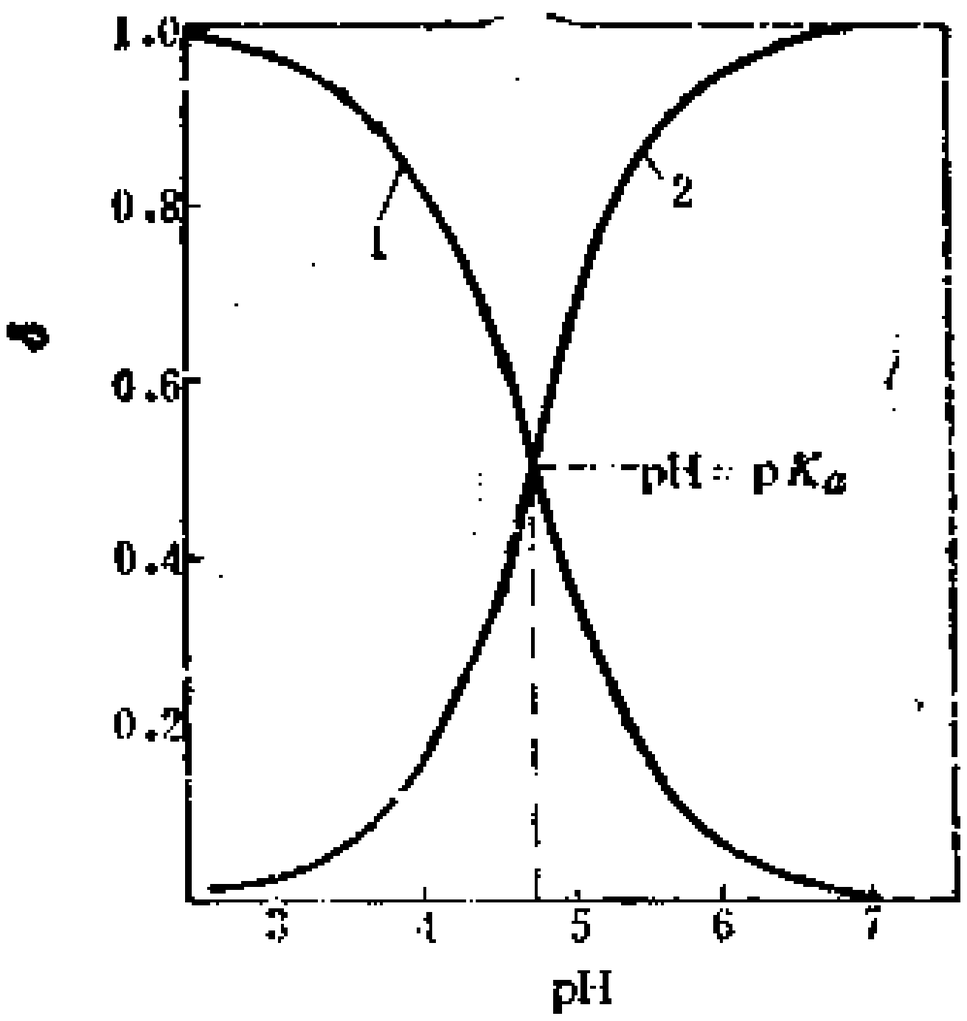


图 2-2　醋酸溶液各组分的 δ —pH分布图

$1—\delta_{HAc}$；$2—\delta_{Ac^-}$

从图2-2中的分布曲线可见：δ_{HAc}随溶液中的pH值增大而减小，δ_{Ac^-}则随pH值的增加而增大。当溶液中pH值低于pK_a约两个单位时，实际上所有的醋酸（99%）均以分子形式存在；当溶液的$pH=pK_a$时，$\delta_{HAc}=\delta_{Ac^-}=0.5$，即HAc与$Ac^-$各占50%；当溶液的pH增加到$pK_a+2$时，几乎所有的醋酸全部离解成$Ac^-$。

例 2-9　试计算 $c(HAc)=0.1mol/L$，pH=6 时，HAc与Ac^-的分布系数及浓度。

解　查表 2-14　$pK_a=4.76$，pH = 6，按（2-13）式计算HAc的分布系数：

$$\delta_{HAc}=\frac{1}{1+10^{pH-pK_a}}=\frac{1}{1+10^{6.0-4.76}}=0.054$$

$$[HAc]=c_{HAc}\delta_{HAc}=0.1\times0.054=5.4\times10^{-3}mol/L$$

$$\delta_{Ac^-}=1-\delta_{HAc}=1-0.054=0.946$$

$$[Ac^-]=c_{HAc}\delta_{HAc}=0.1\times0.946=9.46\times10^{-2}\ mol/L$$

即　HAc的分布系数为0.054，浓度为$5.4\times10^{-3}mol/L$；Ac^-的分布系数为0.946，浓度为$9.46\times10^{-2}mol/L$。

2.4.2 二元弱酸的分布系数与分布图

二元弱酸以草酸(H_2A)为例来说明，用c_{H_2A}表示草酸的总浓度，它等于溶液中各组分之和，即

$$c_{H_2A}=[H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}]$$

$$c_{H_2A}=[H_2A]\left\{1+\frac{K_{1a}}{[H^+]}+\frac{K_{1a}K_{2a}}{[H^+]}\right\}$$

$$\frac{[H_2A]}{c_{H_2A}}=\frac{1}{1+\frac{K_{1a}}{[H^+]}+\frac{K_{1a}K_{2a}}{[H^+]^2}}$$

$$\delta_{H_2A}=\frac{[H_2A]}{c_{H_2A}}=\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_{1a}[H^+]+K_{1a}K_{2a}} \quad (2\text{-}15)$$

同理

$$\delta_{A(1)}=\frac{[HA^-]}{c_{H_2A}}=\frac{K_{1a}[H^+]}{[H^+]^2+K_{1a}[H^+]+K_{1a}K_{2a}} \quad (2\text{-}16)$$

$$\delta_{A(2)}=\frac{[A^{2-}]}{c_{H_2A}}=\frac{K_{1a}K_{2a}}{[H^+]^2+K_{1a}[H^+]+K_{1a}K_{2a}} \quad (2\text{-}17)$$

（2-15）式至（2-17）式是草酸三种存在形式的分布系数与H^+浓度的函数关系式，根据这些关系式可计算出一系列的δ—pH对应值，并绘制成δ—pH分布图（图2-3）。

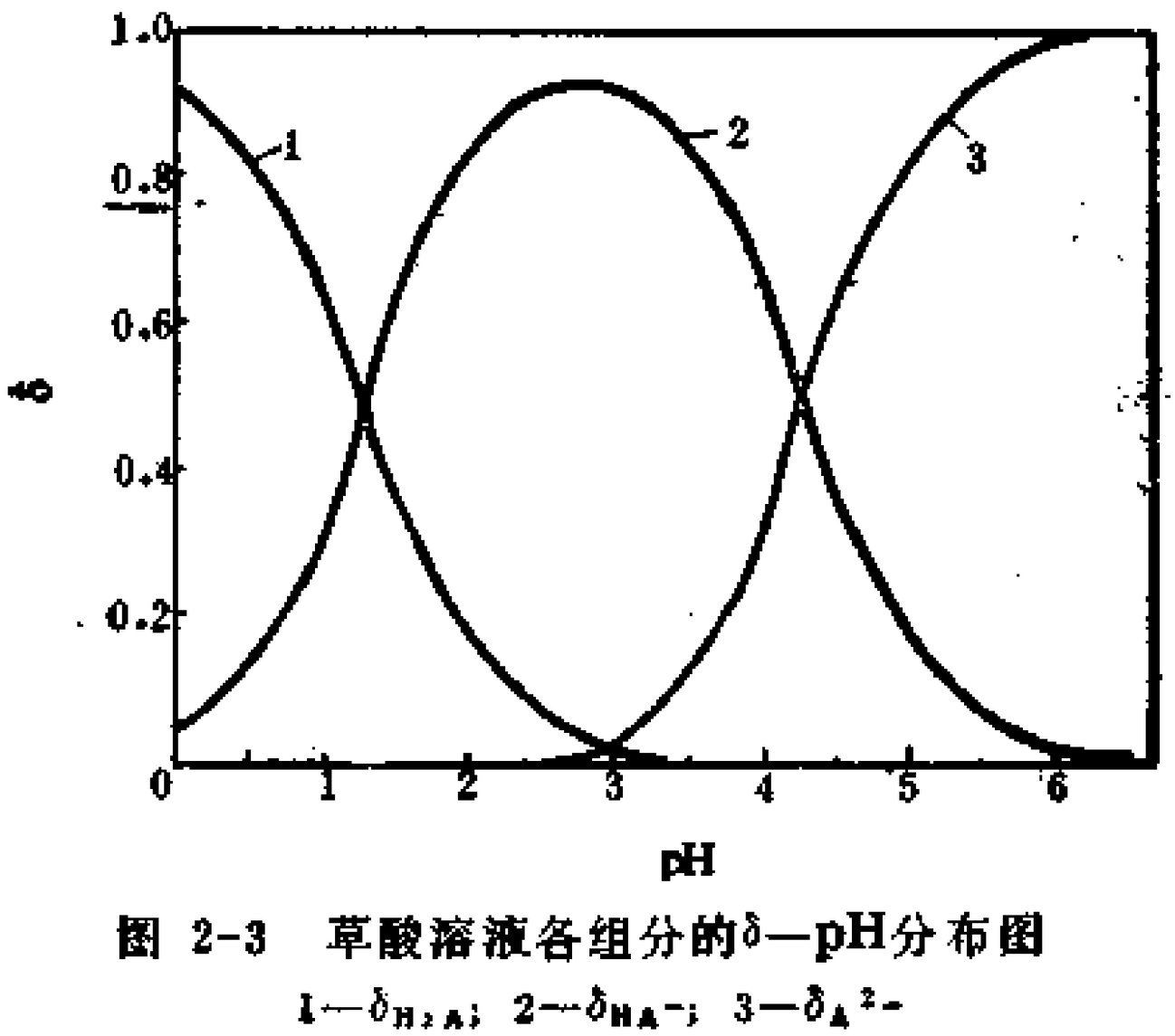


图 2-3 草酸溶液各组分的δ—pH分布图

1—δ_{H_2A}；2—δ_{HA^-}；3—$\delta_{A^{2-}}$

同理，可导出多元弱酸的分布系数：

$$\delta_{H_nA}=[H^+]^n/\{[H^+]^n+K_{1a}[H^+]^{n-1}+K_{1a}K_{2a}[H^+]^{n-2}+\cdots+K_{1a}K_{2a}\cdots K_{na}\} \quad (2\text{-}18)$$

$$\delta_{A(1)}=K_{1a}[H^+]^{n-1}/\{[H^+]^n+K_{1a}[H^+]^{n-1}+K_{1a}K_{2a}[H^+]^{n-2}+\cdots+K_{1a}K_{2a}\cdots K_{na}\} \quad (2\text{-}19)$$

$$\delta_{A(2)}=K_{1a}K_{2a}[H^+]^{n-2}/\{[H^+]^n+K_{1a}[H^+]^{n-1}+K_{1a}K_{2a}[H^+]^{n-2}+\cdots+K_{1a}K_{2a}\cdots K_{na}\} \quad (2\text{-}20)$$

.....

$$\delta_{A(n)}=K_{1a}K_{2a}\cdots K_{na}/\{[H^+]^n+K_{1a}[H^+]^{n-1}+K_{1a}K_{2a}[H^+]^{n-2}+\cdots+K_{1a}K_{2a}\cdots K_{na}\} \quad (2\text{-}21)$$

例 2-10 试计算pH=5时，0.1mol/L H_3PO_4溶液中各组分存在形式的平衡浓度，并指出H_3PO_4主要以哪种形式存在于溶液中。

解 查表2-13得$K_{1a}=7.1\times10^{-3}$，$K_{2a}=6.2\times10^{-8}$，$K_{3a}=5.0\times10^{-13}$，首先按（2-18）式至（2-21）式计算分布系数：

$$\delta_{H_3PO_4}=\frac{[H^+]^3}{[H^+]^3+K_{1a}[H^+]^2+K_{1a}K_{2a}[H^+]+K_{1a}K_{2a}K_{3a}}$$

$$=(10^{-5})^3/\{(10^{-5})^3+7.1\times10^{-3}\times10^{-5\times2}+7.1\times6.2\times10^{-11}\times10^{-5}+7.1\times6.2\times5.0\times10^{-24}\}$$

$$=1.4\times10^{-3}$$

$$\delta_{H_2PO_4^-}=K_{1a}[H^+]^2/\{[H^+]^3+K_{1a}[H^+]^2+K_{1a}K_{2a}[H^+]+K_{1a}K_{2a}K_{3a}\}$$

$$=\frac{7.1\times10^{-3}\times10^{-5\times2}}{715\times10^{-15}}=0.993$$

$$\delta_{HPO_4^{2-}}=\frac{K_{1a}K_{2a}[H^+]}{[H^+]^3+K_{1a}[H^+]^2+K_{1a}K_{2a}[H^+]+K_{1a}K_{2a}K_{3a}}$$

$$=\frac{7.1\times6.2\times10^{-11}\times10^{-5}}{715\times10^{-15}}=6.2\times10^{-3}$$

$$\delta_{PO_4^{3-}}=\frac{K_{1a}K_{2a}K_{3a}}{[H^+]^3+K_{1a}[H^+]^2+K_{1a}K_{2a}[H^+]+K_{1a}K_{2a}K_{3a}}$$

$$=\frac{7.1\times6.2\times5.0\times10^{-24}}{715\times10^{-15}}=3.1\times10^{-10}$$

$[H_3PO_4]=\delta_{H_3PO_4}c=1.4\times10^{-3}\times0.1=1.4\times10^{-4}$mol/L

$[H_2PO_4^-]=\delta_{H_2PO_4^-}c=0.993\times0.1=9.93\times10^{-2}$mol/L

$[HPO_4^{2-}]=\delta_{HPO_4^{2-}}c=6.2\times10^{-3}\times0.1=6.2\times10^{-4}$mol/L

$[PO_4^{3-}]=\delta_{PO_4^{3-}}c=3.1\times10^{-10}\times0.1=3.1\times10^{-11}$mol/L

pH=5，在溶液中H_3PO_4主要以$H_2PO_4^-$的形式存在。

2.5 强酸、强碱溶液pH值的计算

强酸（如盐酸）的水溶液存在如下两种离解平衡：

$$HCl+H_2O\longrightarrow H_3O^++Cl^-$$

简式

$$HCl\longrightarrow H^++Cl^-$$

$$H_2O\rightleftharpoons H^++OH^-$$

强酸在水溶液中全部离解，其质子条件式是

$$[H^+]=[OH^-]+c_{HCl}$$

它表示溶液中H^+来自HCl与H_2O的离解，引用平衡关系：

$$[H^+]=\frac{K_w}{[H^+]}+c_{HCl} \qquad (2\text{-}22)$$

（2-22）式为计算强酸溶液$[H^+]$的较精确式。在一般情况下，当盐酸浓度不太低（若$c_{HCl}>10^{-6}$mol/L）时，HCl全部电离生成大量的H^+，因同离子效应促使水的离解平衡向左移动，此时水的离解可忽略不计，溶液中H^+浓度可采用以下简式计算：

$$[H^+]=c_{HCl}$$

$$pH=-\lg[H^+]=-\lg c_{HA}$$

式中 c_{HA}——强酸溶液的物质的量浓度，mol/L。

同理，可得出强碱水溶液pH值的计算式：

$$pOH=-\lg[OH^-]=-\lg c_B$$

$$pH=pK_w-pOH=pK_w+\lg c_B$$

式中 c_B——强碱溶液的浓度mol/L。

当强酸浓度$c_{HA} \leqslant 10^{-6}$mol/L时，由于水分子离解出来的氢离子浓度已不可忽略，故此时计算H^+浓度需将（2-22）式解一元二次方程得：

$$[H^+]=\frac{c_{HA}+\sqrt{c_{HA}^2+4K_w}}{2} \qquad (2\text{-}23)$$

例 2-11 试计算0.01 mol/L HCl溶液的pH值。

解 已知 $c_{HCl}=0.01$mol/L

$$pH=-\lg c_{HCl}=-\lg 0.01=2$$

例 2-12 试计算5.0×10^{-8}mol/L HCl水溶液的pH值。

解 因$c_{HA}<10^{-6}$mol/L，故按（2-23）式计算pH值：

$$[H^+]=\frac{5.0\times10^{-8}+\sqrt{(5.0\times10^{-8})^2+4\times10^{-14}}}{2}$$

$$=1.28\times10^{-7}\text{mol/L}$$

$$pH=6.89$$

即5.0×10^{-8}mol/L HCl水溶液的pH值为6.89。

2.6 弱酸、弱碱溶液pH值的计算

2.6.1 一元弱酸、碱溶液pH值的计算

1.一元弱酸、碱溶液氢离子浓度或pH值的一般计算式

一元弱酸在水溶液中有下列离解平衡：

简式

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

溶液中同时存在两个涉及到H^+参加的化学平衡，情况比较复杂。如果弱酸的浓度（c_{HA}）及其离解常数不是很小，则溶液中的H^+主要来自弱酸的离解，这时水本身离解出来的H^+浓度可忽略不计，在此情况下，只需考虑弱酸本身的离解平衡。

由弱酸的离解平衡反应可知$[H^+]=[A^-]$，平衡时HA的浓度等于弱酸原有的浓度c_{HA}减去已离解部分的浓度（以$[H^+]$表

示），即

$$[HA]=c_{HA}-[H^+]$$

$$K_a=\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}=\frac{[H^+]^2}{c_{HA}-[H^+]}$$

移项整理得　　$[H^+]^2+K_a[H^+]-K_ac_{HA}=0$

解上方程式得

$$[H^+]=\frac{-K_a+\sqrt{K_a^2+4K_ac_{HA}}}{2} \qquad (2\text{-}24)$$

（2-24）式是计算一元弱酸H^+浓度较精确的计算式。

若平衡时溶液中的氢离子浓度远小于弱酸原有浓度c_{HA}，或$c_{HA}/K_a\geqslant 500$时，可将（2-24）式简化为：

$$[H^+]=\sqrt{K_ac_{HA}} \qquad (2\text{-}25a)$$

或

$$pH=\frac{1}{2}(pK_a-\lg c_{HA})$$

上式是一元弱酸氢离子浓度或pH的近似计算式。

同理，可得一元弱碱OH^-浓度的近似计算式：

$$[OH^-]=\sqrt{K_bc_B} \qquad (2\text{-}25b)$$

$$pOH=\frac{1}{2}(pK_b-\lg c_B)$$

$$pH=pK_w-\frac{1}{2}pK_b+\frac{1}{2}\lg c_B \qquad (2\text{-}25c)$$

若c_{HA}很小或K_a值极小，则必须同时考虑弱酸与水离解出来的氢离子。此时，一元弱酸（HA）溶液的质子条件式是：

$$[H^+]=[OH^-]+[A^-]$$

由弱酸（HA）的离解常数求出$[A^-]$代入上式中，得

$$[H^+]=\frac{K_w}{[H^+]}+\frac{[HA]K_a}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2=K_w+K_a[HA]$$

由于弱酸的离解常数极小，故可用c_{HA}代替平衡浓度$[HA]$，所以

$$[H^+]=\sqrt{K_w+K_ac_{HA}} \qquad (2\text{-}26)$$

例 2-13 计算0.1mol/L $CH_2ClCOOH$溶液的pH值。

解 已知$c_{HA}=0.1mol/L$，查表2-14得$K_a=1.4\times10^{-3}$，因$c_{HA}/K_a<500$，故需采用（2-24）式计算H^+浓度：

$$[H]^+=\frac{-1.40\times10^{-3}+\sqrt{(1.40\times10^{-3})^2+4\times1.40\times10^{-3}\times10^{-1}}}{2}$$

$$=1.12\times10^{-2}mol/L$$

$$pH=1.95$$

即0.1mol/L $CH_2ClCOOH$溶液的pH为1.95。

例 2-14 计算0.1mol/L HAc溶液的pH值。

解 已知$c_{HA}=0.1mol/L$，查表2-14得$K_a=1.74\times10^{-5}$，则

$$\frac{c_{HA}}{K_a}=\frac{0.1}{1.74\times10^{-5}}\gg500$$

可采用简化公式（2-25a）式计算HAc的H^+浓度：

$$[H]^+=\sqrt{K_ac_{HAc}}=\sqrt{1.74\times10^{-5}\times0.1}$$

$$=1.32\times10^{-3}\ mol/L$$

$$pH=2.88$$

即0.1mol/L HAc溶液的pH为2.88。

例 2-15 计算1.0×10^{-4}mol/L HCN水溶液的pH值。

解 已知$c_{HCN}=1.0\times10^{-4}mol/L$，$K_w=1.0\times10^{-14}$，查表2-13得$K_{a(HCN)}=5.0\times10^{-10}$。因$K_{a(HCN)}$很小，按（2-26）式计算HCN的$H^+$浓度：

$$[H^+]=\sqrt{K_w+K_ac_{HCN}}$$

$$=\sqrt{1.0\times10^{-14}+5.0\times10^{-10}\times10^{-4}}$$

$$=2.45\times10^{-7}mol/L$$

$$pH=6.61$$

即1×10^{-4}mol/L HCN水溶液的pH值为6.61。

2.逐步逼近法计算一元弱酸溶液的H^+浓度

采用较精确公式计算氢离子浓度时，演算过程较麻烦，故人们一般采用“逐步逼近法”，这种方法是用近似式一次又一次地

进行计算，最后逼近准确结果。

首先用近似式计算，求得H^+的近似浓度$[H^+]'$：

$$[H^+]' = \sqrt{K_a c_{HA}}$$

$[H^+]'$表示第一次近似结果，$[H^+]''$表示第二次近似结果，如此类推。直至最后两次计算结果接近一致时为止。

根据$[H^+]'$求平衡时HA的近似浓度的方法为：

$$[HA]' = c_{HA} - [H^+]'$$

将$[HA]'$值代入离解常数方程式中，即可求得H^+浓度的第二次近似计算结果。

$$\frac{[H^+]''[A^-]}{[HA]'} = \frac{[H^+]''^2}{c_{HA} - [H^+]'} = K_a$$

$$[H^+]'' = \sqrt{K_a(c_{HA} - [H^+]')}$$

同理，第三次近似结果为：

$$[H^+]''' = \sqrt{K_a(c_{HA} - [H^+]'')}$$

例 2-16 计算1.0×10^{-3} mol/L HA溶液($K_a=1.0\times10^{-5}$)的pH值。

解 已知$c_{HA}=1.0\times10^{-3}$ mol/L，$K_a=1.0\times10^{-5}$，则

$$[H^+]' = \sqrt{K_a c_{HA}} = \sqrt{1.0\times10^{-5}\times1.0\times10^{-3}}$$

$$= 1.0\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$[HA]' = c_{HA} - [H^+]' = 0.001 - 0.0001$$

$$= 9\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$[H^+]'' = \sqrt{1.0\times10^{-5}\times9\times10^{-4}} = 9.5\times10^{-5}\text{mol/L}$$

同理得 $[H^+]''' = 9.5\times10^{-5}$ mol/L

$$\text{pH} = 4.02$$

第三次近似计算结果与第二次结果一样，说明第二次计算结果已较精确。该弱酸溶液的pH为4.02。

2.6.2 二元或多元弱酸溶液pH值的计算

二元弱酸（H_2A）分两步离解，离解常数为：

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \qquad K_{1a}=\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \qquad K_{2a}=\frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

一般说来，二元无机酸H_2A第一步离解常数K_{1a}远大于第二步离解常数K_{2a}，因而第一步离解出来的H^+可抑制第二步离解，故第二步离解出来的H^+可以忽略不计，二元弱酸可直接按一元弱酸处理，同理多元无机弱酸也可按一元弱酸处理。

$$[H^+]=\sqrt{K_{1a}c_{H_nA}} \qquad (2\text{-}27)$$

或

$$[H^+]=-\frac{K_{1a}}{2}+\sqrt{\frac{K_{1a}^2}{4}+K_{1a}c} \qquad (2\text{-}28)$$

当$c_{H_nA}\gg K_{1a}\gg K_{2a}$时，可按（2-27）式计算$H^+$浓度。当$K_{1a}>K_{2a}$，而$c_{H_nA}$与$K_{1a}$相差不大时，需按（2-28）式计算$H^+$浓度。

例 2-17 计算0.1 mol/L $H_2C_2O_4$溶液的pH值。

解 已知$c_{H_2C_2O_4}=0.1$mol/L，查表2-14得$K_{1a}=5.6\times10^{-2}$，$K_{2a}=5.4\times10^{-5}$。因$K_{1a}\gg K_{2a}$，$c_{H_2C_2O_4}$接近于K_{1a}，需按（2-28）式计算H^+浓度：

$$[H^+]=-\frac{K_{1a}}{2}+\sqrt{\frac{K_{1a}^2}{4}+K_{1a}c}$$

$$=-\frac{5.6\times10^{-2}}{2}+\sqrt{\frac{(5.6\times10^{-2})^2}{4}+5.6\times10^{-2}\times10^{-1}}$$

$$=5.2\times10^{-2}\ \text{mol/L}$$

$$\text{pH}=1.28$$

即 0.1mol/L $H_2C_2O_4$溶液的pH为1.28。

2.7 混合酸、碱溶液pH值的计算

2.7.1 两种一元弱酸混合液pH值的计算

两种一元弱酸混合液的分析浓度分别为c_{HA_1}与c_{HA_2}，且$K_{a(HA_1)}>K_{a(HA_2)}$。它们在水溶液中存在下列离解平衡：

简式 $HA_1 \rightleftharpoons H^+ + A_1^-$

$HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A_2^-$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

混合酸液中质子条件是

$$[H^+]=[OH^-]+[A_1^-]+[A_2^-]$$

$$[H^+]=\frac{K_W}{[H^+]}+\frac{K_{a(HA_1)}[HA_1]}{[H^+]}+\frac{K_{a(HA_2)}[HA_2]}{[H^+]}$$

解上述一元二次方程式得：

$$[H^+]=(K_W+K_{a(HA_1)}[HA_1]+K_{a(HA_2)}[HA_2])^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{-}29)$$

$$[HA]=\frac{c_{HA}[H^+]}{[H^+]+K_{a(HA)}}\text{[由(2-12)式转换而来]} \qquad (2\text{-}30)$$

假定弱酸的离解度很小，可认为$[HA_1]=c_{HA_1}$，$[HA_2]\approx c_{HA_2}$，且混合酸溶液的H^+主要来自弱酸的离解，而水的离解可忽略的情况下，可将(2-29)式简化为：

$$[H^+]=\sqrt{K_{a(HA_1)}c_{HA_1}+K_{a(HA_2)}c_{HA_2}} \qquad (2\text{-}31)$$

(2-31)式是计算两种一元弱酸混合液H^+浓度的最简公式。

例 2-18 求0.2mol/L HCOOH与0.25mol/L CH_3COOH混合酸的pH值。

解 查表2-14得$K_{a(HCOOH)}=1.8\times10^{-4}$，$K_{a(HAC)}=1.74\times10^{-5}$，按(2-31)式计算混合酸溶液的$H^+$浓度：

$$[H^+]=\sqrt{1.8\times10^{-4}\times0.2+1.74\times10^{-5}\times0.25}$$

$$=6.35\times10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$pH=2.2$$

即　甲酸与乙酸混合液的pH值为2.2。

例 2-19　已知$c_{HA_1}=0.1mol/L$，$K_{a(HA_1)}=1.0\times10^{-5}$；$c_{HA_2}=0.1mol/L$，$K_{a(HA_2)}=1.0\times10^{-9}$，求两种混合酸溶液的氢离子浓度。

解　先按（2-31）式计算混合酸溶液的H^+浓度：

$$[H^+]=\sqrt{0.10\times1.0\times10^{-5}+0.1\times1.0\times10^{-9}}$$
$$=1.0\times10^{-3}mol/L$$

将H^+浓度值代入（2-30）式验算：

$$[HA_1]=\frac{c_{HA_1}[H^+]}{[H^+]+K_{a(HA_1)}}=\frac{0.1\times1.0\times10^{-3}}{1.0\times10^{-3}+1.0\times10^{-5}}$$
$$=0.099mol/L$$

验算结果表明，平衡浓度$[HA_1]=0.099mol/L$与原有浓度0.1mol/L相比仅有1%误差，因而可认为$[HA_1]\approx c_{HA_1}$，$[HA_2]\approx c_{HA_2}$。按（2-30）式计算H^+浓度值基本正确，仅产生0.5%误差，故两种混合酸溶液的pH为3.0。

2.7.2　弱酸—强酸或弱碱—强碱混合液H^+或OH^-浓度的计算

弱酸—强酸混合液假定由弱酸(HA)与强酸（HCl）所组成，并设HCl浓度为c_{HCl}，弱酸浓度为c_{HA}。

混合酸溶液存在如下离解平衡反应：

简式　$HCl\longrightarrow H^++Cl^-$

$HA\rightleftharpoons H^++A^-$

$H_2O\rightleftharpoons H^++OH^-$

由混合酸溶液的质子条件式可得：

$$[H^+]=[OH^-]+[A^-]+[Cl^-]$$

在含有强酸的混合酸水溶液中，由强酸离解出来的氢离子可抑制水的离解，故水的离解可忽略不计，并用c_{HCl}代替$[Cl^-]$。上式可简化为：

$$[H^+]=[A^-]+c_{HCl}$$

因为 $$[A^-]=\frac{K_{a(HA)}c_{HA}}{[H^+]+K_{a(HA)}} \qquad (2\text{-}32)$$

所以 $$[H^+]=\frac{K_{a(HA)}c_{HA}}{[H^+]+K_{a(HA)}}+c_{HCl}$$

解上述方程并整理得：

$$[H^+]=\{(c_{HCl}-K_{a(HA)})+[(c_{HCl}-K_{a(HA)})^2 +4K_{a(HA)}(c_{HA}+c_{HCl})]^{\frac{1}{2}}\}/2 \qquad (2\text{-}33)$$

（2-33）式是一元弱酸—强酸混合液H^+浓度计算式。

若$c_{HCl}\gg c_{HA}$或$c_{HCl}>20[A^-]$，则可使用如下最简式计算混合酸溶液的H^+浓度：

$$[H^+]\approx c_{HCl} \qquad (2\text{-}34)$$

可先采用最简式计算H^+浓度的近似值，再将近似H^+浓度值代入（2-32）式计算$[A^-]$值，然后比较它们的大小；若$[H^+]>20[A^-]$，则使用最简式计算$[H^+]$，反之，若H^+浓度与$[A^-]$值接近，则$[A^-]$不可忽略，需按（2-33）式计算$[H^+]$。

弱碱—强碱混合液可采用同样的方法计算OH^-浓度：

$$[OH^-]=\frac{(c_{N_aOH}-K_b)+[(c_{N_aOH}-K_b)^2+4K_b(c_B+c_{N_aOH})]^{\frac{1}{2}}}{2}$$

例 2-20 计算0.100mol/L HAc与0.010mol/L或0.001mol/LHCl混合酸溶液氢离子浓度及pH值。

解 查表2-9得$K_{a(HAc)}=1.74\times10^{-5}$。

（1）计算0.100mol/L HAc与0.010mol/L HCl混合酸溶液的$[H^+]$

先用（2-32）式计算A^-浓度。已知$[H^+]=0.01$mol/L，则

$$[Ac^-]=\frac{K_{a(HAc)}c_{HAc}}{[H^+]+K_{a(HAc)}}=\frac{1.74\times10^{-5}\times0.1}{0.01+1.74\times10^{-5}}$$

$$=1.74\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$[A_c^-]$与$[H^+]$相比可忽略不计，故可用（2-34）式计算混合酸溶液的$[H^+]$

$$[H^+]=c_{Hcl}=0.01mol/L$$

$$pH=2$$

（2）计算0.100mol/L HAc与0.001mol/L HCl混合酸溶液的H^+浓度

先用（2-32）式计算Ac^-浓度。已知$[H^+]=0.001mol/L$,则

$$[Ac^-]=\frac{1.74\times10^{-5}\times0.1}{1.0\times10^{-3}+1.74\times10^{-5}}$$

$$=1.71\times10^{-3}mol/L$$

$[Ac^-]$值与$[H^+]$相比，两者接近，需采用（2-33）式计算混合酸溶液的氢离子浓度：

$$[H^+]=\{(0.001-1.74\times10^{-5})+[(0.001-1.74\times10^{-5})^2$$

$$+4\times1.74\times10^{-5}(0.1+0.001)]^{\frac{1}{2}}\}/2$$

$$=1.91\times10^{-3}mol/L$$

$$pH=2.72$$

即两种混合酸溶液的pH值分别为2.0和2.72。

2.7.3 弱酸—强碱混合液pH值的计算

弱酸(HA)与强碱(NaOH)混合液的质子条件式是

$$[H^+]=[OH^-]+[A^-]-c_{NaOH}$$

$$[A^-]=c_{NaOH}+[H^+]-[OH^-]$$

由于$c_{HA}=[HA]+[A^-]$

$$[HA]=c_{HA}-[A^-]=c_{HA}-(c_{NaOH}+[H^+]-[OH^-])$$

将$[A^-]$与$[HA]$代入一元弱酸的离解常数式中并整理得：

$$[H^+]=K_{a(HA)}\frac{c_{HA}-c_{NaOH}-[H^+]+[OH^-]}{c_{NaOH}+[H^+]-[OH^-]}$$

（2-35）

$c_{HA}-c_{NaOH}\gg[-[H^+]+[OH^-]]$ 和 $c_{NaOH}\gg[H^+]-[OH^-]$

时，上式可简化为：

$$[H^+]=K_{a(HA)}\frac{c_{HA}-c_{N_aOH}}{c_{N_aOH}} \qquad (2\text{-}36)$$

实际解题时，最直观的方法是用（2-36）简式计算出H^+和OH^-浓度，再将$[H^+]$和$[OH^-]$值与c_{HA}、c_{N_aOH}相比较，若无矛盾，就使用简化式计算氢离子浓度，若存在问题，则需根据实际情况进行计算。

例 2-21 将0.200mmol NaOH固体加入到$c(HCOOH)=0.1mol/L$ 100ml甲酸溶液中，求混合液的氢离子浓度与pH值。

解 已知$c_{HCOOH}=0.100mol/L$，$c_{N_aOH}=0.002mol/L$，查表2-14得$K_{a(HCOOH)}=1.8\times10^{-4}$，先用（2-36）式计算$H^+$浓度：

$$[H^+]=1.8\times10^{-4}\times\frac{0.100-0.002}{0.002}$$

$$=8.8\times10^{-3}mol/L$$

$[OH^-]$与$[H^+]$相比可忽略，但是用简化式计算的结果表明，H^+浓度的初步计算值是c_{N_aOH}的四倍多，是$c_{HA}-c_{N_aOH}$的10%，由此（2-35）式只能简化为：

$$[H^+]=K_{a(HA)}\frac{c_{HA}-c_{N_aOH}-[H^+]}{c_{N_aOH}+[H^+]}$$

解上述H^+二次项方程得：

$$[H^+]=\{-(c_{N_aOH}+K_{a(HA)})+[(c_{N_aOH}+K_{a(HA)})^2+4K_{a(HA)}\times(c_{HA}-c_{N_aOH})]^{\frac{1}{2}}\}/2$$

$$[H^+]=\{-(0.002+1.8\times10^{-4})+[(0.002+1.8\times10^{-4})^2+4\times1.8\times10^{-4}(0.100-0.002)]^{\frac{1}{2}}\}/2$$

$$=3.25\times10^{-3}mol/L$$

$$pH=2.5$$

即混合酸溶液的pH值为2.5。

2.8 盐类水溶液pH值的计算

2.8.1 强碱弱酸盐或强酸弱碱盐溶液pH值的计算

强碱弱酸盐如醋酸钠在水溶液中离解生成弱酸根(Ac^-)离子，它在水溶液中与H_2O分子作用，形成离解度很小的弱酸(HAc)分子，反应式为：

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$$

强碱弱酸盐水解平衡反应的倾向可用水解常数（K_h）来表示：

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

将上式分子、分母同时乘以氢离子浓度得：

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-][H^+]}{[Ac^-][H^+]} = \frac{K_W}{K_a}$$

在强碱弱酸盐的水溶液中，HAc浓度等于OH^-浓度，且在大多数情况下，这类盐水解分子约占1%，因此可以用盐的总浓度c_s代替水解反应Ac^-的平衡浓度$[Ac^-]$，即

$$K_h = \frac{K_W}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c_s}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_a} c_s}$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_W K_a}{c_s}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_W + pK_a + \lg c_s) \qquad (2\text{-}37)$$

（2-37）式为强碱弱酸盐水溶液中pH值的计算式。由上式可见，强碱弱酸盐的水溶液的pH值大于7，溶液呈碱性，生成盐的弱酸越弱或pK_a越大，溶液的pH值就越高，碱性也就愈强。

强酸弱碱盐水溶液中pH的计算可用类似方法进行。

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_w}{K_b}c_s}$$

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w-pK_b-\lg c_s) \qquad (2\text{-}38)$$

或 $$pH=\frac{1}{2}(pK_b-\lg c_s)$$

（2-38）式是强酸弱碱盐水溶液中pH值的计算式，由（2-38）式可知，该盐水溶液的pH值小于7，溶液呈酸性。

例 2-22 试计算0.1mol/L NaAc水溶液的水解常数与pH值。

解 查表2-14得$K_{a(HAc)}=1.74\times10^{-5}$，$pK_a=4.76$，则

$$K_b=\frac{K_w}{K_a}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.74\times10^{-5}}=5.75\times10^{-10}$$

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w+pK_a+\lg c_s)=\frac{1}{2}(14.0+4.76+\lg0.1)$$

$$=8.9$$

即0.1mol/L NaAc水溶液的水解常数为5.75×10^{-10}，pH=8.9，与表2-17值一致。

例 2-23 试计算0.05mol/L NH_4NO_3溶液的pH值。

解 已知$c_s=0.05$mol/L，查表2-15得$pK_b=4.76$，则

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w-pK_b-\lg c_s)=\frac{1}{2}(14.0-4.76-\lg0.05)$$

$$=5.3$$

即0.05mol/L NH_4NO_3溶液的pH=5.3。

2.8.2 弱酸弱碱盐水溶液pH值的计算

弱酸弱碱盐如醋酸铵在水溶液中，全部离解为NH_4^+与Ac^-，其中NH_4^+起酸的作用：

$$NH_4^+\rightleftharpoons NH_3+H^+ \quad K_{a1}=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}=\frac{K_w}{K_{b1}}$$

Ac^-起碱的作用：

$$Ac^-+H_2O\rightleftharpoons HAc+OH^- \quad K_{b2}=\frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}=\frac{K_w}{K_{a2}}$$

将以上两式相乘整理得：

$$\frac{[HAc][NH_3]}{[Ac^-][NH_4^+]}=\frac{K_w}{K_{b1}K_{a2}}$$

在NH_4Ac水溶液中，$[Ac^-]=[NH_4^+]$，又因HAc的离解常数与NH_3的离解常数一致，或弱酸与弱碱的离解常数接近一致，故可认为溶液的$[HAc]=[NH_3]$，再将$[NH_4^+]$与$[NH_3]$值代入上式中得：

$$\frac{[HAc]^2}{[Ac^-]^2}=\frac{K_w}{K_{b1}\cdot K_{a2}} \qquad (2\text{-}39)$$

$$[HAc]=[H^+][Ac^-]/K_{a2}$$

将HAc浓度值代入（2-39）式并整理得：

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_wK_{a2}}{K_{b1}}}=\sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w-pK_{b1}+pK_{a2}) \qquad (2\text{-}40)$$

或

$$pH=\frac{1}{2}(pK_{a1}+pK_{a2})$$

（2-40）式是弱酸强碱盐水溶液中pH值的计算式，溶液的pH值与浓度无关。若两者的离解常数相等（$K_a=K_b$），则该盐水溶液呈中性，pH值为7。

例 2-24 试计算0.1mol/L甲酸铵水溶液的pH值。

解 查表2-14得$pK_{a(HCOOH)}=3.75$；查表2-15得$pK_{b(NH_3)}=4.76$，则

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w-pK_b+pK_a)=\frac{1}{2}(14.0-4.76+3.75)$$

$$=6.5$$

即0.1mol/L甲酸铵水溶液的pH值为6.5。

2.8.3 多元酸式盐水溶液pH值的计算

多元酸式盐如邻苯二甲酸氢钾、酒石酸氢钾、磷酸二氢钾（钠）等，这些酸式盐水溶液的离解情况比较复杂。

经过一系列推导（略）得出多元酸式盐H^+浓度的简化计算

式为：

$$[H^+]=\sqrt{K_1K_2} \qquad (2\text{-}41)$$

值得注意的是式中K_1、K_2是按浓度推导出来的离解常数K_{1c}、K_{2c}值。在进行精确pH计算如标准缓冲溶液pH值的计算时，需要考虑溶液中离子强度对离子活度系数的影响。在计算氢离子浓度时，需将表2-13、表2-14中查得的活度离解常数乘上离子活度系数，转换成浓度离解常数K_c值后再进行计算。

因

$$K_{1a}=\frac{a_{H^+}a_{HA^-}}{a_{H_2A}}=\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}\cdot\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{HA^-}}{\gamma_{H_2A}}$$

$$K_{2a}=\frac{a_{H^+}a_{A^{2-}}}{a_{HA^-}}=\frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}\cdot\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{A^{2-}}}{\gamma_{HA^-}}$$

故将活度离解常数按下列式换算为浓度离解常数：

$$K_{1c}=\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}=K_{1a}\frac{\gamma_{H_2A}}{\gamma_{H^+}\gamma_{HA^-}} \qquad (2\text{-}42)$$

$$K_{2c}=\frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}=K_{2a}\frac{\gamma_{HA^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{A^{2-}}} \qquad (2\text{-}43)$$

式中 K_{1a}——酸的活度常数（或热力学常数）；

K_{1c}——酸的浓度常数。

根据德拜—休克尔电解质理论，对于溶液中的中性分子，其活度系数可视为1。

例 2-25 求0.05mol/kg邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液的pH值。

解 考虑溶液中离子强度的影响，将表中查得的活度常数值转换成浓度常数值，即将（2-42）式、（2-43）式代入（2-41）式中得：

$$[H^+]=\sqrt{K_{1c}K_{2c}}=\sqrt{\frac{K_{1a}K_{2a}}{\gamma_{H^+}^2\gamma_{A^{2-}}}}=\frac{1}{\gamma_{H^+}}\sqrt{\frac{K_{1a}K_{2a}}{\gamma_{A^{2-}}}}$$

$$a_{H^+}=[H^+]\gamma_{H^+}=\sqrt{\frac{K_{1a}K_{2a}}{\gamma_{A^{2-}}}} \qquad (2\text{-}44)$$

取负对数　　$$pH=\frac{1}{2}(pK_{1a}+pK_{2a}+\lg\gamma_{A^{2-}})$$　　（2-45）

查表2-14得$pK_{1a}=2.93$，$pK_{2a}=5.41$。

邻苯二甲酸氢钾为一价盐类，其溶液的离子强度等于溶液浓度。

查表2-8。当$I=0.05$时，$\gamma_{C_6H_4(COO)_2^{2-}}=0.185$，所以

$$pH=\frac{1}{2}(2.93+5.41+\lg0.485)=4.01$$

即0.05mol/kg邻苯二甲酸氢钾溶液的pH值为4.01，与该缓冲溶液在25℃时的标准$pH_{(s)}$值4.008一致。（见表2-18）。

例 2-26　试计算饱和$KHC_4H_4O_6$溶液在25℃时的pH值。

解　已知25℃时饱和$KHC_4H_4O_6$溶液的浓度约为0.034mol/kg，$KHC_4H_4O_6$为一价盐，$I=c=0.034$。查表2-7得$\hat{a}_{C_4H_4O_6^{2-}}=5$，则

$$-\lg\gamma_{C_4H_4O_6^{2-}}=0.512Z_i^2\frac{\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$$

$$=0.512\times2^2\times\frac{\sqrt{0.034}}{1+0.329\times5\sqrt{0.034}}$$

$$=0.289$$

$$\gamma_{C_4H_4O_6^{2-}}=0.514$$

查表2-14得$pK_{1a}=3.04$，$pK_{2a}=4.37$。

按（2-45）式计算标准酒石酸氢钾缓冲溶液的pH值，

$$pH=\frac{1}{2}(pK_{1a}+pK_{2a}+\lg\gamma_{C_4H_4O_6^{2-}})$$

$$=\frac{1}{2}(3.04+4.37+\lg0.514)=3.56$$

即饱和$KHC_4H_4O_6$溶液的pH值为3.56，与标准值3.557一致。

例 2-27　计算0.1mol/L NaH_2PO_4溶液的pH值，并与实验值（pH=4.44）比较。

解　已知NaH_2PO_4为易离解的一价酸式盐，$I=c=0.1$。查表2-8，当$I=0.1$时，$\gamma_{H^+}=0.83$，$\gamma_{H_2PO_4^-}=0.775$，$\gamma_{HPO_4^{2-}}=0.355$，则

$$K_{1c}=K_{1a}\frac{\gamma_{H_3PO_4}}{\gamma_{H^+}\gamma_{H_2PO_4^-}}$$

$$=K_{1a}\times\frac{1}{0.83\times0.775}=1.55K_{1a}$$

$$K_{2c}=K_{2a}\frac{\gamma_{H_2PO_4^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{HPO_4^{2-}}}$$

$$=K_{2a}\times\frac{0.775}{0.83\times0.355}=2.63K_{2a}$$

$$a_{H^+}=[H^+]\gamma_{H^+}=(\sqrt{1.55\times2.63K_{1a}K_{2a}})\gamma_{H^+}$$

取负对数

$$pH=\frac{1}{2}(pK_{1a}+pK_{2a}-\lg1.55\times2.63)-\lg0.83$$

查表2.13得H_3PO_4的离解常数$pK_{1a}=2.15$，$pK_{2a}=7.21$，则

$$pH=\frac{1}{2}(2.15+7.21-\lg4.08)-\lg0.83$$

$$=4.45$$

即0.1mol/L NaH_2PO_4溶液的pH值为4.45，与实验值基本一致。

2.9　非水溶剂中酸碱pH值的计算

2.9.1　拉平效应与分辨效应

实验证明：$HClO_4$、H_2SO_4、HCl、HNO_3四种酸的强度是有差别的，其强度的顺序为：$HClO_4>H_2SO_4>HCl>HNO_3$。

然而在水溶液中，却看不到它们之间的差别，这是因为它们在水溶液中给出质子的能力都很强，水的碱性足以使它充分接受

这些酸给出的质子，只要这些酸的浓度不是太大，则它们将定量地与水作用，全部转化为水化质子（H_3O^+），因此这些酸的强度全部被拉平到H_3O^+的水平。这种将各种不同强度的酸拉平到溶剂（水）化质子水平的效应称为拉平效应。具有拉平效应的溶剂称为拉平性溶剂。在这里水是$HClO_4$、H_2SO_4、HCl和HNO_3的拉平性溶剂。通过水的拉平效应，任何一种比H_3O^+酸性更强的酸都被拉平到H_3O^+的水平。

如果是在冰醋酸介质中，由于H_2Ac^+的酸性较H_3O^+强，因而HAc的碱性就较水弱。在这种情况下，这四种酸就不能全部将其质子转移给HAc了，并且在酸的强度上表现较明显的差别，如表2-1所示。

表 2-1　　四种共轭酸碱在无水醋酸中的离解常数

pK_a (s)	酸(A)	碱(B)	pK_b (s)
2.9	$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$		11.5
4.1	$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + HSO_4^-$		10.3
5.0	$HCl + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + Cl^-$		9.4
9.4	$HNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + NO_3^-$		5.0

表 2-2　　几种共轭酸碱在无水乙醇中的离解常数

pK_a (s)	酸(A)	碱(B)	pK_b (s)
3.6	$HNO_3 + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + NO_3^-$		15.4
9.2	$HCOOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + HCOO^-$		9.8
10.3	$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + CH_3COO^-$		8.7

由表2-1数据可见，四种酸的强度或酸的离解常数在冰醋酸介质中显示出明显的差别。表2-2表示HNO_3、HCOOH、

CH_3COOH三种酸在无水乙醇介质中酸的强度的区别。这种能区分酸（或碱）的强弱的效应称为分辨效应。具有分辨效应的溶剂称为分辨性溶剂（如醋酸、乙醇）。

2.9.2 非水溶剂质子自递常数

非水溶剂（如醋酸、甲醇、乙醇等）也像水一样，溶剂自身能发生质子转移作用，即一个溶剂分子能从另一个溶剂分子中取得质子而显酸性，另一溶剂分子失去质子而呈碱性，这种溶剂自身质子化的作用，称为非水溶剂质子自递作用，这种质子化倾向的大小，可用溶剂质子自递常数来衡量，溶剂质子转移反应如下：

$$H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_a^{Hsolv}=K_w$$

$$CH_3OH+CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^- \quad K_a^{Hsolv}(\text{甲醇})$$

$$C_2H_5OH+C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_6OH_2^+ + C_2H_5O^- \quad K_a^{Hsolv}(\text{乙醇})$$

$$CH_3COOH+CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \quad K_a^{Hsolv}(\text{醋酸})$$

K_a^{Hsolv}称为非水溶剂质子自递常数，或称为非水溶剂的离子积。非水溶剂质子自递常数列于表2-3中。

比较水、甲醇、乙醇三者的质子自递常数，水最小，甲醇居中，乙醇最大。这就说明醇中CH_3O^-和$C_2H_5O^-$接受质子的能力比OH^-大，故醇钾在醇中的碱性较氢氧化钾在水中的碱性为强。因而当用醇钾滴定酸时其突跃范围比在水相中大。例如，用碱标准溶液滴定水溶液的碳酸（二氧化碳）时无明显的滴定终点；当用乙醇钾标准溶液滴定非水溶剂（乙醇）中的二氧化碳时，可得到较大的突跃（$\Delta pH=11$）和比较敏锐的滴定终点。因此二氧化碳在水溶液中无法实现滴定的问题，在非水溶剂中能够顺利地得到解决。

非水溶剂的自递反应通式如下：

$$Hsolv+Hsolv \rightleftharpoons H_2solv^+ + solv^-$$

表 2-3　　非水溶剂质子自递常数(K_s^{Hsolv})

溶剂 Hsolv	阳离子 H_2solv^+	阴离子 $solv^-$	$pH=-lgH_2solv^+$	K_s^{Hsolv}	pH 范围	中性 $pH_{1/2}$
H_2SO_4	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	$-lgH_3SO_4^+$	$10^{-3.8}$	0～3.8	1.9
HCOOH	$HCOOH_2^+$	$HCOO^-$	$-lgHCOOH_2^+$	$10^{-6.0}$	0～6.0	3.0
H_2O	H_3O^+	OH^-	$-lgH_3O^+$	$10^{-14.0}$	0～14.0	7.0
CH_3COOH	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-	$-lgCH_3COOH_2^+$	$10^{-14.4}$	0～14.4	7.2
CH_3OH	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	$-lgCH_3OH_2^+$	$10^{-16.7}$	0～16.7	8.35
C_2H_5OH	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	$-lgC_2H_5OH_2^+$	$10^{-19.0}$	0～19.0	9.5
NH_3	NH_4^+	NH_2^-	$-lgNH_4^+$	10^{-22}	0～22.0	11.0

式中的H_2solv^+溶剂质子如同水化质子H_3O^+;$solv^-$如同OH^-一样。

$$K_a^{Hsolv}=\frac{[H_2solv^+][solv^-]}{[Hsolv]^2}$$

在纯溶剂的溶液中，可视[Hsolv]= 1，上式可简化为：

$$K_a^{Hsolv}=[H_2solv^+][solv^-] \qquad (2\text{-}46a)$$

如同$K_w=[H_3O^+][OH^-]$一样。

将（2-46a）式中各值改写为负对数

$$pK_a^{Hsolv}=-\lg K_a^{Hsolv}$$

$$pH=-\lg H_2solv^+$$

$$psolv=-\lg solv^-$$

$$pH+psolv=pK_a^{Hsolv} \qquad (2\text{-}46b)$$

当溶液中$[H_2solv^+]=[solv^-]$时，pH= psolv，或pH = $\frac{1}{2}pK_a^{Hsolv}$；当非水溶剂为酸性时，$[H_2solv^+]>[solv^-]$；当非水溶剂为碱性时，$[H_2solv^+]<[solv^-]$。

2.9.3 共轭酸碱在非水溶剂中的离解常数与溶剂质子自递常数的关系

两性非水溶剂的固有酸度常数与固有碱度常数如下：

$$Hsolv \rightleftharpoons H^+ + solv^-$$

$$K_a^{s\,0}=[H^+][solv^-]/[Hsolv] \qquad (2\text{-}47)$$

$$Hsolv + H^+ \rightleftharpoons H_2solv^+$$

$$K_b^{s\,0}=\frac{[H_2solv^+]}{[Hsolv][H^+]} \qquad (2\text{-}48)$$

将以上两式相加得总反应式：

$$Hsolv + Hsolv \rightleftharpoons H_2solv^+ + solv^-$$

将（2-47）式与（2-48）式相乘得：

$$K_a^{s\,0}K_b^{s\,0}=\frac{[H_2solv^+][solv^-]}{[Hsolv]^2}$$

$$K_a^{s\,0}K_b^{s\,0}=K_a^{Hsolv}$$

式中 $K_a^{s\circ}$——非水溶剂的共轭酸的固有酸度常数；

$K_b^{s\circ}$——非水溶剂的共轭碱的固有碱度常数。

当一种共轭酸A在溶剂质子自递常数较大的两性溶剂 中时，即发生较完整的共轭酸的溶剂质子化的离解平衡反应：

$$A+Hsolv \rightleftharpoons H_2solv^+ + B$$

在水溶液中$A+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$

如 $$CH_3COOH+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

共轭酸在非水溶剂中的离解常数如下：

$$K_{a(s)}=\frac{[H_2solv^+][B]}{[Hsolv][A]} \qquad (2\text{-}49)$$

共轭碱在非水溶剂中的离解平衡反应与离解常数如下：

$$B+Hsolv \rightleftharpoons solv^- + A$$

$$B+H_2O \rightleftharpoons A+OH^-$$

$$K_{b(s)}=\frac{[A][solv^-]}{[B][Hsolv]} \qquad (2\text{-}50)$$

将（2-49）式与（2-50）式相乘得：

$$K_{a(s)} \cdot K_{b(s)}=\frac{[H_2solv^+][solv^-]}{[Hsolv]^2}$$

所以 $$K_{a(s)} \cdot K_{b(s)}=K_a^{Hsolv}$$

$$pK_{a(s)}+pK_{b(s)}=pK_a^{Hsolv}$$

式中 $K_{a(s)}$——共轭酸在非水溶剂中的离解常数；

$K_{b(s)}$——共轭碱在非水溶剂中的离解常数。

2.9.4 酸、碱在非水溶剂中pH值的计算

弱酸[A]的浓度为c_{HA}，弱酸在非水溶剂中离解出来的H_2solv^+浓度等于形成共轭碱的浓度，即$[H_2solv^+]=[B]$

$$K_{a(s)}=\frac{[H_2solv^+][B]}{[A]}=\frac{[H_2solv^+]^2}{c_{HA}}$$

$$[H_2solv^+]=\sqrt{K_{a(s)}c_{HA}} \qquad (2\text{-}51)$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a(s)} - lgc_{HA}) \qquad (2\text{-}52)$$

当$c_{HA}=1mol/L$时，$pH=\frac{1}{2}pK_{a(s)}$。弱碱[B]的浓度为c_B，

同理可得：

$$K_{b(s)} = \frac{[solv^-][A]}{[B]} = \frac{[solv^-]^2}{c_B}$$

$$[solv^-] = \sqrt{K_{b(s)}c_B}$$

$$psolv = \frac{1}{2}(pK_{b(s)} - lgc_B) \qquad (2\text{-}53)$$

因为$psolv = pK_s^{Hsolv} - pH$；$pK_{b(s)} = pK_s^{Hsolv} - pK_{a(s)}$

将psolv值与$pK_{b(s)}$值代入(2-53)式中得：

$$pK_s^{Hsolv} - pH = \frac{1}{2}[(pK_s^{Hsolv} - pK_{a(s)}) - lgc_B]$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_s^{Hsolv} + pK_{a(s)} + lgc_B) \qquad (2\text{-}54)$$

如同 $pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + lgc_a)$一样。

(2-52)式与(2-54)式是酸、碱在非水溶剂中pH值的计算式。

例 2-28 试计算0.1mol/L CH_3COOH在乙醇溶剂中的pH值。

解 $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COO^- + C_2H_5OH_2^+$

查表2-2得$pK_{a(s)}=10.3$，按(2-52)式计算CH_3COOH在无水乙醇溶剂中的pH值：

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a(s)} - lgc_{HA}) = \frac{1}{2}(10.3 - lg0.1) = 5.65$$

即0.1mol/L CH_3COOH在无水乙醇溶剂中的pH值为5.65。

例 2-29 试计算0.1mol/L吡啶在无水醋酸中的pH值（已知吡啶在醋酸中的$pK_{a(s)}$为10.7）。

解 吡啶在无水醋酸中的离解反应为：

$$C_6H_5N + CH_3COOH \rightleftharpoons C_6H_5NH^+ + CH_3COO^-$$

已知$c_B=0.1mol/L$，$pK_{a(s)}=10.7$，查表2-3得醋酸的质子自递常数$K_s^{Hsolv}=10^{-14.4}$，$pK_s^{Hsolv}=14.4$，按(2-54)式计算吡啶在非水溶剂——醋酸中的pH值：

$$pH=\frac{1}{2}(pK_s^{Hsolv}+pK_{a(s)}+\lg c_B)$$

$$=\frac{1}{2}(14.4+10.7+\lg 0.1)=12.0$$

即0.1mol/L吡啶在无水醋酸溶液中的pH值为12.0。

2.10 缓冲溶液pH值的计算

能够对溶液的pH值起稳定作用的溶液称为缓冲溶液。向这种缓冲溶液中加入少量强酸或强碱时，溶液的pH值仍保持稳定。缓冲溶液的pH值决定于弱酸（或弱碱）的离解常数和缓冲混合液浓度的比值。下面通过实例来说明缓冲溶液pH值的计算。

2.10.1 醋酸—醋酸钠缓冲溶液pH值的计算

HAc与NaAc缓冲溶液存在如下的离解平衡：

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

$$NaAc = Na^+ + Ac^-$$

$$[H^+]=K_a\frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

取负对数

$$pH=pK_a+\lg\frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

式中 K_a——HAc的离解常数；

$[Ac^-]$、$[HAc]$——分别为醋酸盐与醋酸的浓度，mol/L。

将以上两式改写为一般通式：

$$[H^+]=K_a\frac{c_{HA}}{c_B}$$

$$pH=pK_a+\lg\frac{c_B}{c_{HA}} \qquad (2\text{-}55)$$

（2-55）式为计算缓冲溶液pH值的亨德森—哈塞尔巴赫方

程式。它表明缓冲溶液的pH值取决于弱酸的离解常数和组成缓冲溶液的弱酸与盐的浓度。

2.10.2 氨水—氯化铵缓冲溶液pH值的计算

同理可得，$[OH^-]=K_b[NH_3]/[NH_4^+]$

$$[H^+]=\frac{K_w}{K_b}\times\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\left.\begin{aligned}pH&=pK_w-pK_b+\lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\\ \text{或}\quad pH&=pK_w-pK_b+\lg\frac{[碱]}{[共轭酸]}\end{aligned}\right\}\qquad(2\text{-}56)$$

（2-56）式是计算弱碱及其共轭酸所组成的缓冲溶液pH值的亨德森—哈塞尔巴赫方程式。

2.10.3 缓冲溶液pH值的计算应用实例

（1）用浓度计算缓冲溶液的pH值

例 2-30 称取无水醋酸钠160g溶于水中，加冰醋酸60ml溶好后稀释至1L，问该缓冲液的pH值是多少？已知冰醋酸的浓度为17.45mol/L。

解 查表2-14得$pK_{a(HAc)}=4.76$，已知$M(NaAc)=82g/mol$，$[HAc]=17.45\times60/1000=1.05mol/L$，$[NaAc]=160/82=1.95mol/L$，则

$$pH=pK_a+\lg\frac{c_B}{c_{HA}}=4.76+\lg\frac{1.95}{1.05}=5.0$$

即该缓冲溶液的pH为5.0。

例 2-31 欲配制1L pH=5.0的缓冲溶液，其中弱酸与共轭碱的总浓度为0.200mol/L，问此缓冲溶液如何配制？

解 选用配制缓冲溶液弱酸的pK_a值，应与要求配制的pH值越接近越好，要求pH=5.0，所以选用醋酸($pK_a=4.76$)或丙酸（$pK_a=4.87$）缓冲体系，后者比前者好，按丙酸共轭酸碱体系的pH值来计算。

由题意可知，丙酸(C_2H_5COOH)与丙酸盐浓度之和为0.2 mol/L，所以$c_{C_2H_5COOH}=0.200-c_{C_2H_5COO^-}$。

将丙酸与丙酸盐的浓度值代入（2-55）式中得：

$$\lg\frac{c_{C_2H_5COO^-}}{0.200-c_{C_2H_5COOH}}+4.87=5.0$$

$$\frac{c_{C_2H_5COO^-}}{0.200-c_{C_2H_5COOH}}=10^{5.0-4.87}$$

解上式得：$c_{C_2H_5COO^-}=0.115\text{mol/L}$

$c_{C_2H_5COOH}=0.085\text{mol/L}$

$M(C_2H_5COOH)=74.08\text{g/mol}$

$M(C_2H_5COONa)=96.06\text{g/mol}$

设$V=1\text{L}$，$m_B=c_BM_BV$

$m_{C_2H_5COOH}=0.085\times74.08\times1=6.30\text{g}$

$m_{C_2H_5COONa}=0.115\times96.06\times1=11.05\text{g}$

即称取丙酸6.3g与丙酸钠11.05g可配制1LpH＝5.0的缓冲溶液。

例 2-32 欲配制pH＝5.0醋酸—醋酸钠缓冲溶液1L，首先使醋酸的浓度为1mol/L，求所需醋酸钠的浓度。

解 当欲配制的缓冲溶液的共轭酸为1单位物质的量浓度时，为计算方便，可将（2-55）式转换成如下形式。

$$pH-pK_a=\lg c_B/c_{HA}\quad \Delta pH=pH-pK_a=\lg c_B$$

查表2-14得 $pK_{a(HAc)}=4.76$

$$\lg c_B=pH-pK_a=5.0-4.76=0.24$$

$$c_B=1.74\ \text{mol/L}$$

即醋酸钠的浓度为1.74mol/L。

（2）用活度计算缓冲溶液的pH值

必须指出，应用亨德森—哈塞尔巴赫方程式按溶液浓度计算缓冲溶液的pH值是近似的，因为它没有考虑溶液离子强度对活度系数的影响，在精确计算标准缓冲液的pH值时，就需要引入离子活度系数等校正因素。

例 2-33 计算0.025mol/kg KH_2PO_4—Na_2HPO_4 标准pH缓冲溶液的pH值。

解

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$a_{H^+} = K_{2a} \frac{a_{H_2PO_4^-}}{a_{HPO_4^{2-}}} = K_{2a} \frac{[H_2PO_4^-]\gamma_{H_2PO_4^-}}{[HPO_4^{2-}]\gamma_{HPO_4^{2-}}}$$

0.025mol/kg溶液中的离子强度

$$I = \frac{1}{2} \Sigma c_i Z_i^2 = \frac{1}{2}(0.025\times1^2 + 0.025\times1^2 + 2\times0.025 \times1^2 + 0.025\times2^2) = 0.1$$

查表2-8得 $\gamma_{H_2PO_4^-} = 0.775$, $\gamma_{HPO_4^{2-}} = 0.355$；查表2-13得 $K_{2a} = 6.2\times10^{-8}$。

$$a_{H^+} = 6.2\times10^{-8} \times \frac{0.025\times0.775}{0.025\times0.355} = 1.35\times10^{-7}$$

$$pH = 6.87$$

即0.025mol/kg KH_2PO_4—Na_2HPO_4标准缓冲溶液的理论计算pH值为6.87，与缓冲溶液的标准pH值6.865一致。

例 2-34 试计算0.01mol/kg硼砂缓冲溶液的pH值。

解 $Na_2B_4O_7$在水溶液中按下式离解

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + 2H_2BO_3^- + 2H_3BO_3$$

$$I = \frac{1}{2}(c_{Na^+} \cdot Z_{Na^+}^2 + c_{H_2BO_3^-} \cdot Z_{H_2BO_3^-}^2)$$

$$= \frac{1}{2}(2\times0.01\times1^2 + 2\times0.01\times1^2)$$

$$= 0.02$$

按（2-7）式计算$H_2BO_3^-$的活度系数

$$-\lg\gamma_{H_2BO_3^-} = 0.51Z^2\sqrt{I} = 0.51\times1^2\sqrt{0.02} = 0.072$$

$$\gamma_{H_2BO_3^-} = 0.85$$

查表2-13得 $pK_{1a(H_3BO_3)} = 9.24$

$$pH = pK_{1.} + \lg\frac{[H_2BO_3^-]\gamma_{H_2BO_3^-}}{[H_3BO_3]\gamma_{H_3BO_3}}$$

$$= 9.24 + \lg\frac{0.01 \times 0.85}{0.01 \times 1} = 9.17$$

即0.01mol/kg硼砂缓冲溶液的pH为9.17。

2.11 缓冲溶液的缓冲容量的计算

就每一种缓冲溶液而言，只能加入有限量的酸或碱，才能保持溶液的pH值不变，所以每一种缓冲溶液只具有一定的缓冲能力。缓冲容量β是衡量缓冲能力大小的尺度，它是指在某一点时的瞬时缓冲能力。

缓冲容量β又称缓冲指数或缓冲值，其数学定义为：

$$\beta = \frac{db}{d\mathrm{pH}} = -\frac{da}{d\mathrm{pH}}$$

根据这个定义，通常规定缓冲容量是使1L溶液的pH值增加dpH单位时所需强碱的浓度db；或者是使1L溶液的pH值减少dpH单位所需强酸的浓度da，酸浓度增加使溶液pH值降低，故da/dpH前加负号，以使β具有正值。很明显缓冲体系的β值越大，溶液的缓冲能力亦越大。

现以共轭酸碱缓冲体系为例来说明溶液的H^+浓度，或缓冲组分共轭酸碱的分布系数与缓冲剂总浓度对缓冲容量的影响。

$$\mathrm{pH} = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2.3}\ln[H^+]$$

$$d\mathrm{pH} = -\frac{1}{2.3[H^+]}d[H^+]$$

$$\beta = \frac{db}{d\mathrm{pH}} = -2.3[H^+]\frac{db}{d[H^+]}$$

如果向溶液中加db mol/L的强碱，就使缓冲溶液共轭碱B的浓度增加$d[B]$，即$d[B]=db$，则

$$\beta = \frac{db}{dp\mathrm{H}} = -2.3[\mathrm{H}^+]\frac{d[\mathrm{B}]}{d[\mathrm{H}^+]} \qquad (2\text{-}57)$$

设缓冲剂的总浓度为c，且c=[A]+[B]，在同一缓冲溶液中，不管共轭酸碱组分[A]与[B]怎样变化，其总浓度c是不变的；且共轭碱浓度增加$d[\mathrm{B}]$单位时，共轭酸也就减少$d[\mathrm{A}]$单位。由一元弱酸的分布系数（见2.4.1）可知：

$$\delta_{\mathrm{B}} = \frac{[\mathrm{B}]}{c} = \frac{K_a}{K_a + [\mathrm{H}^+]}$$

$$[\mathrm{B}] = \frac{cK_a}{K_a + [\mathrm{H}^+]}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{d[\mathrm{H}^+]} = -\frac{cK_a}{(K_a + [\mathrm{H}^+])^2} \qquad (2\text{-}58)$$

将（2-58）式值代入（2-57）式中得：

$$\beta = -2.3[\mathrm{H}^+]\frac{d[\mathrm{B}]}{d[\mathrm{H}^+]} = 2.3c\frac{K_a[\mathrm{H}^+]}{(K_a + [\mathrm{H}^+])^2}$$

$$= 2.3\delta_{\mathrm{A}}\delta_{\mathrm{B}}c \qquad (2\text{-}59)$$

（2-59）式表示缓冲容量与缓冲溶液的总浓度，氢离子浓度和共轭酸的离解常数的定量关系。由上式可见，缓冲剂的总浓度愈大，其缓冲容量也愈大。当缓冲溶液的总浓度一定时，缓冲容量的极大值出现于$[\mathrm{H}^+]=K_a$时，证明如下：

证明(I)当β有极值时，根据（2-59）式$d\beta/d[\mathrm{H}^+]=0$

$$\frac{d\beta}{d[\mathrm{H}^+]} = 2.3K_a c\,\frac{(K_a + [\mathrm{H}^+])^2 - 2[\mathrm{H}^+](K_a + [\mathrm{H}^+])}{(K_a + [\mathrm{H}^+])^4}$$

$$= 2.3K_a c\,\frac{K_a - [\mathrm{H}^+]}{(K_a + [\mathrm{H}^+])^3} = 0$$

因为 $2.3K_a c \neq 0$

所以 $K_a - [\mathrm{H}^+] = 0$

$$K_a = [\mathrm{H}^+]$$

当$[\mathrm{H}^+]=K_a$时，β有极值。但这极值是极大还是极小，则要看β的二次微商是小于零还是大于零。

$$\frac{d^2\beta}{d[H^+]^2}=2.3K_a c$$

$$\times\left\{\frac{-(K_a+[H^+])^2-3(K_a-[H^+])(K_a+[H^+]^2}{(K_a+[H^+])^6}\right\}$$

$$=-2.3K_a c\ \frac{(K_a+[H^+])+3(K_a-[H^+])}{(K_a+[H^+])^4}$$

$$=-2.3K_a c\ \frac{2(2K_a-[H^+])}{(K_a+[H^+])^4}$$

当$K_a=[H^+]$时，则

$$\frac{d^2\beta}{d[H^+]^2}=-\frac{2.3c}{8K_a^2}$$

因为c与K_a都不能是负值，所以

$$\frac{d^2\beta}{d[H^+]^2}=-\frac{2.3c}{8K_a^2}<0$$

即当$K_a=[H^+]$时，β有极大值。

证明(II)　当$d\beta/d\delta_A=0$时，β有极值

$$\frac{d\beta}{d\delta_A}=2.3c\frac{d(\delta_A\delta_B)}{d\delta_A}$$

由一元弱酸的分布系数可得　$\delta_B=1-\delta_A$

$$\frac{d\beta}{d\delta_A}=2.3c\frac{d[\delta_A(1-\delta_A)]}{d\delta_A}=2.3c\frac{d(\delta_A-\delta_A^2)}{d\delta_A}$$

$$=2.3c(1-2\delta_A)=0$$

因$c\neq 0$　故　　$1-2\delta_A=0$

$$\delta_A=\frac{1}{2}$$

$$\delta_B=1-\delta_A=\frac{1}{2}$$

$$c_A=\delta_A c=\frac{1}{2}c=c_B\text{或}[A]=[B]$$

将[A]、[B]值代入（2-55）式中得：

$$pH=pK_a$$

当$pH=pK_a$时，β有极值。若二阶微分小于零，β有极大值。

$$\frac{d^2\beta}{d\delta_A^2}=-4.6c<0$$

$$\beta_{最大}=2.3\delta_A\delta_B c=2.3\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}c=0.575c$$

由上计算可见：只有当缓冲组分为1:1时，$pH=pK_a$处，缓冲容量β才有极大值0.575c，且两种证明方法结论一致。

当缓冲溶液的$pH=pK_a\pm1$，即$\delta_A:\delta_B=1:10$或10:1时，

$$\beta=2.3\delta_A\delta_B c=2.3\times\frac{1}{1+10^{pH-pK_a}}\times\frac{1}{1+10^{pK_a-pH}}c \qquad (2\text{-}60)$$

$$\beta=2.3\times\frac{1}{1+10}\times\frac{1}{1+10^{-1}}c=0.19c$$

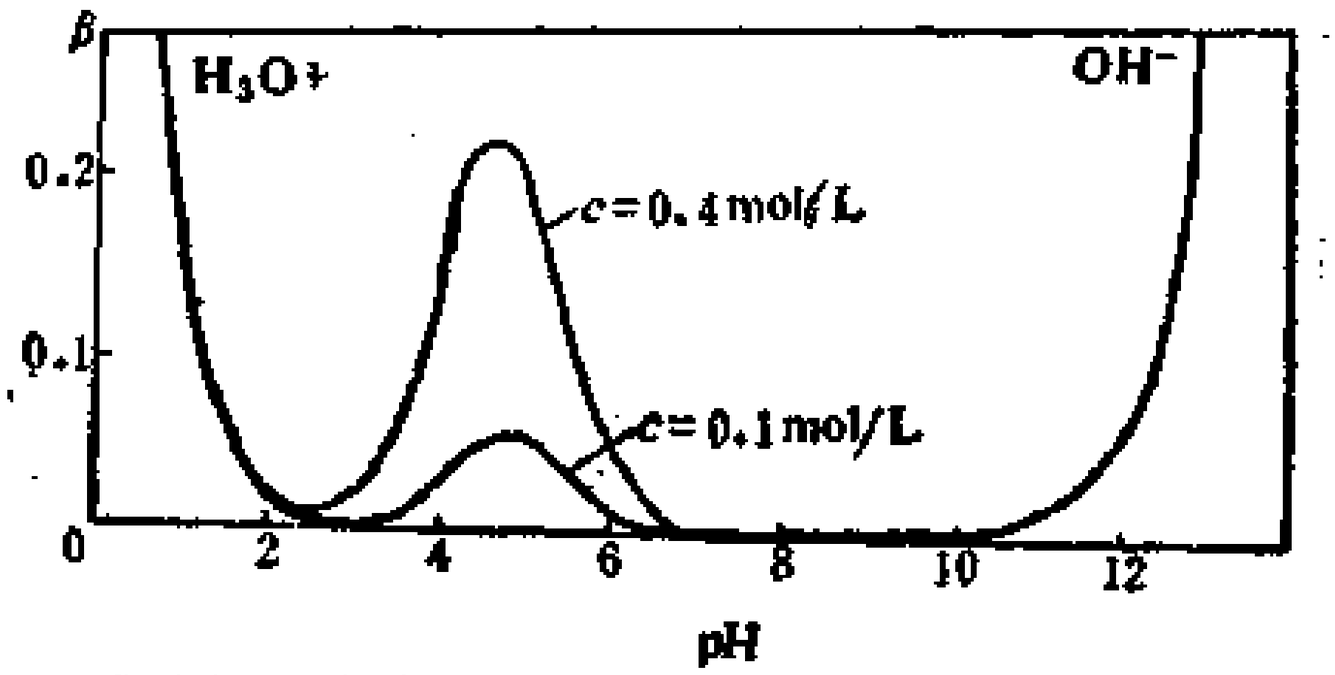


图 2-4 醋酸缓冲溶液的缓冲容量β与溶液的浓度c和pH值的关系

计算说明，当$\delta_A:\delta_B=1:10$或10:1时，即$pH=pK_a\pm1$时，缓冲容量为其最大值的1/3。若$\delta_A:\delta_B=1:100$或100:1时，即$pH=pK_a\pm2$，则缓冲容量仅为最大值的1/25。由此可见，缓冲溶液的有效缓冲pH范围为$pK_a\pm1$。

例 2-35 试计算0.4mol/L醋酸盐缓冲溶液，pH值分别为3、4、5时的缓冲容量。

解 查表2-14得$pK_{a(HAc)}=4.76$，按（2-60）式计算缓冲容量。当缓冲溶液的pH=3时，求缓冲容量β。

$$\beta=2.3\times\frac{1}{1+10^{pH-pK_a}}\times\frac{1}{1+10^{pK_a-pH}}c$$

$$= 2.3 \times \frac{1}{1+10^{3.0-4.76}} \times \frac{1}{1+10^{4.76-3.0}} \times 0.4$$

$$= 0.015$$

同理　　pH＝4时，$\beta = 0.116$

pH＝5时，$\beta = 0.213$

即0.4mol/L醋酸盐缓冲溶液在pH＝3、4、5时，缓冲容量分别为0.015、0.116、0.213，与图2-4值符合。

例 2-36　试计算0.05mol/L硼酸盐缓冲溶液于 pH ＝9.0 与10.0时的缓冲容量。

解　查表2-13　得$pK_a = 9.24$

$$\beta = 2.3 \times \frac{1}{1+10^{9.0-9.24}} \times \frac{1}{1+10^{9.24-9.0}} \times 0.05 = 0.027$$

同样计算pH＝10.0时，$\beta = 0.015$

即pH＝9、10时，缓冲容量分别为0.027与0.015。

2.12　酸度函数H_0的计算

强酸溶液的酸度以酸度函数H_0来表示，它由哈密特提出，是利用一类不代电的碱性指示剂有色型体之间的平衡推导出来的。

$$In + H^+ \rightleftharpoons HIn^+$$

酸度函数H_0的定义可用下列方程式表示：

$$H_0 = pK_{a(HIn^+)} - \lg\frac{[HIn^+]}{[In]} = pK_{a(HIn^+)} + \lg\frac{[In]}{[HIn^+]} \qquad (2\text{-}61)$$

式中　[In]、$[HIn^+]$——指示剂的两种有色型体的浓度；

$pK_{a(HIn^+)}$——指示剂In的共轭酸HIn^+的热力学平衡常数的负对数。

若参考态是理想的稀释溶液，上述定义可表示为：

$$H_0 = -\lg a_{H^+} - \lg\frac{\gamma_{In}}{\gamma_{HIn^+}} = -\lg\frac{a_{H^+}\gamma_{In}}{\gamma_{HIn^+}}$$

式中　γ_{In}——弱碱性的电中性分子的活度系数；

γ_{HIn^+}——带正电荷的酸性分子的活度系数。

酸度函数 H_0 对所在溶液来说，可作为衡量一个质子转移到一个不带电的碱分子的趋势，它的负值越大，相应的酸度就越高。H_0 是浓酸液酸度的标准，是pH值的补充。

酸度函数J_0是作为碱类试剂酸度的标准值。

$$J_0 = -pK_{ROH} - \lg[R^+]/[ROH]$$

或

$$J_0 = -\lg\frac{a_{H^+}\gamma_{ROH}}{a_{H_2O}\gamma_{R^+}}$$

酸度函数J_0与H_0的关系如下：

$$J_0 = H_0 + \lg a_{H_2O} - \lg\frac{\gamma_{HIn^+}\gamma_{ROH}}{\gamma_{In}\gamma_{R^+}}$$

强酸酸度函数H_0的计算：

指示剂两种有色型体的平衡浓度比可按下式计算：

$$\frac{[In]}{[HIn^+]} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{HIn^+}}{\varepsilon_{In} - \varepsilon}$$

式中　ε——吸光系数。

将指示剂的两种平衡浓度值代入（2-61）式中得：

$$H_0 = pK_{a(HIn^+)} + \lg\frac{\varepsilon - \varepsilon_{HIn^+}}{\varepsilon_{In} - \varepsilon}$$

上式是测定强酸的酸度函数H_0的计算式。

布兰德曾用硝基苯与对硝基苯来测定浓硫酸（100.5%）的酸度函数H_0值，他得到的有关数据如下：

指示剂	$pK_{a(HIn^+)}$	$\varepsilon_{浓H_2SO_4}$	ε_{HIn^+}	ε_{In}
硝基苯$In_{(1)}$	−11.26	658	900	30.0
对氯硝基苯$In_{(2)}$	−11.49	986	1590	81.0

（1）用硝基苯测浓硫酸的酸度函数H_0的计算

$$H_0 = pK_{a(HIn^+)} + \lg\frac{\varepsilon_{浓H_2SO_4} - \varepsilon_{HIn^+}}{\varepsilon_{In} - \varepsilon_{浓H_2SO_4}}$$

$$= -11.26 + \lg\frac{658-900}{30-658}$$

$$= -11.67$$

（2）用对氯硝基苯测浓硫酸的酸度函数H_0的计算

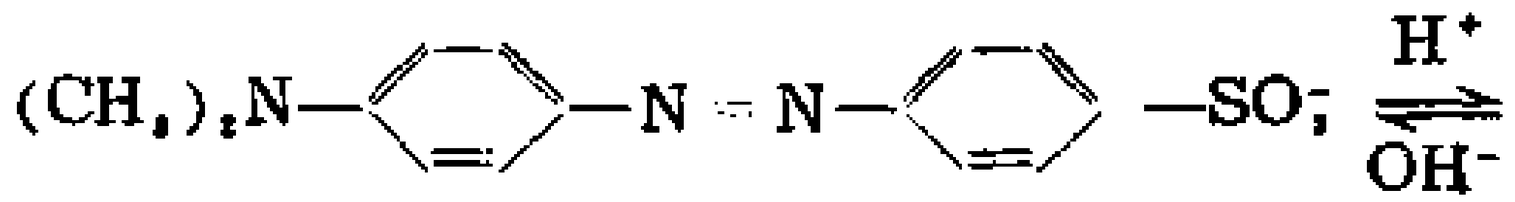
$$H_0 = -11.49 + \lg\frac{986-1590}{81.0-986} = -11.67$$

用两种指示剂测得浓硫酸的酸度函数 H_0 值一样（−11.67）。

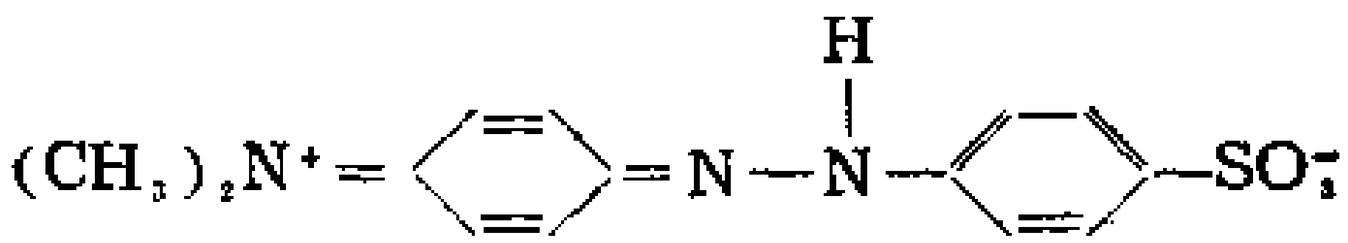
2.13 酸碱指示剂

酸碱指示剂一般是弱的有机酸或有机碱，其中酸式及其共轭碱式具有不同的颜色。当溶液的 pH 值改变时，指示剂失去质子由酸式转变为碱式，或得到质子由碱式转化为酸式，由于其结构上的变化，从而引起颜色的变化。

例如甲基橙是一种双色指示剂，它在溶液中发生如下的离解作用和颜色变化：



黄色（偶氮式）



红色（醌式）

由平衡关系可以看出，当溶液中$[H^+]$增大时，反应向右进行，甲基橙主要以醌式存在，溶液呈红色；当溶液中$[H^+]$降低时，反应向左进行，甲基橙主要以偶氮形式存在，溶液呈黄色。

指示剂的酸式HIn和碱式In^-在溶液中达到平衡：

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

根据指示剂的离解常数式可得：

$$[H^+] = K_{a(HIn)}\frac{[HIn]}{[In^-]}$$

或 $$pH=pK_{a(HIn)}+\lg\frac{[In^-]}{[HIn]}$$

由上可见，比值$[In^-]/[HIn]$是H^+浓度或pH值的函数，指示剂颜色的改变取决于$[In^-]/[HIn]$比值或溶液pH值的改变。一般说来，如果$[In^-]/[HIn]\geqslant 10$，看到的是In^-的颜色；$[In^-]/[HIn]\leqslant 0.1$，看到的是HIn的颜色；$10>\frac{[In^-]}{[HIn]}>0.1$，看到的是它们的混合色；若两者浓度相等时，$pH=pK_{a(HIn)}$，称为指示剂的理论变色点。当溶液的pH值由$pK_a-1$变化到$pK_a+1$时，就能明显地看出指示剂颜色的变化，所以$pH=pK_{a(HIn)}+1$被称为指示剂的变色范围。

甲基橙的$pK_a=3.4$，根据理论计算其变色范围为pH＝2.4～4.4，但实际上甲基橙的变色范围是3.1～4.4。按（2-13）和（2-14）式计算甲基橙在pH＝3.1时HIn与In^-的分布系数。

$$\delta_{HIn}=\frac{1}{1+10^{pH-pK_a}}=\frac{1}{1+10^{3.1-3.4}}=0.666$$

$$\delta_{In}=\frac{1}{1+10^{pK_a-pH}}=\frac{1}{1+10^{3.4-3.1}}=0.334$$

此时 $$\frac{[HIn]}{[In^-]}=\frac{\delta_{HIn}c}{\delta_{In}c}=\frac{0.666}{0.334}=1.99\approx 2$$

由计算可见，甲基橙指示剂的酸态HIn浓度为碱态In浓度的二倍时就能观察出红色；在pH＝4.4时，In已接近于酸态HIn浓度的10倍（$\delta_{HIn}=0.091$，$\delta_{In}=0.909$），已能明显地看出甲基橙的黄色。

一般指示剂的变色范围为pH1.6～1.8。在理想情况下，酸碱指示剂的变色点应恰好是酸碱滴定反应的理论终点。但在实际分析工作中，二者往往不相符，它们之间的差别会带来一定的滴定误差，因此选择适宜的指示剂对于酸碱滴定来说是相当重要的。

例 2-37 用0.1000mol/L·NaOH标准溶液滴定用水稀至

275ml的25.00ml0.1000mol/L HAc，试问终点pH值是多少？需选用何种指示剂？

解 $$c_s=\frac{25.00\times0.1000}{275+25}=0.0083 \quad \text{mol/L}$$

查表2-14得$pK_{a(HAc)}=4.76$

按（2-37）式计算强碱弱酸溶液的pH值。

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w+pK_a+\lg c_s)$$

$$=\frac{1}{2}(14.0+4.76+\lg 0.0083)$$

$$=8.34$$

理论终点的pH值为8.34，从表2-24中找出接近pH变色点的指示剂有酚酞与邻甲酚酞。

例 2-38 用10.00ml 0.01000mol/LH_2SO_4标准溶液滴定钢样定氮吸收液中的$NH_3\cdot H_2O$，求滴定终点的pH值与应选择何种指示剂才合适。

解 在接近滴定终点时，除存在H_2SO_4中和$NH_3\cdot H_2O$的反应外，还有滴定反应产物NH_4^+的水解反应：

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

假定滴定终点$[NH_4^+]=0.01000$mol/L，查表2-15得

$$pK_b=4.75$$

理论终点溶液的pH值按（2-38）式计算

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w-pK_b-\lg c_s)=\frac{1}{2}(14.0-4.75-\lg 0.01)$$

$$=5.62$$

滴定终点pH=5.62，应选择变色范围为pH=5.2—6.2的亚甲基蓝—甲基红复合指示剂（见表2-25）才为适宜。

2.14 酸碱滴定曲线

在滴定过程中，当滴加的标准溶液与待测物质按照化学反应

式所示的计量关系定量地反应完全时，这一点称为理论终点（以前把这点称为等当点）。利用指示剂颜色变化来确定的滴定反应的实际终点，称为滴定终点。

下面通过实例计算来说明酸碱滴定过程中 pH 值的变化与酸碱滴定曲线的绘制。

例 2-39 试计算用 0.1000 mol/L NaOH 标准溶液滴定 100.00ml 0.1000 mol/L HCl过程中，pH值的变化及$\Delta pH/\Delta V$的变化，并根据计算数据绘制强碱滴定强酸的滴定曲线及$\Delta pH\times 10^3/\Delta V$突跃曲线。

解 NaOH与HCl中和反应同时存在有水的离解反应

$$NaOH+HCl = NaCl+H_2O$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

1）理论终点前溶液中$[H^+]$与pH值的计算

$$[H^+]=\frac{c_{H^+}V_{H^+}-c_{OH^-}V_{OH^-}}{V_{H^+}+V_{OH^-}}+\frac{K_w}{[H^+]}$$

加入99.00ml NaOH标准溶液时，

$$[H^+]=\frac{0.1000\times 100.00-0.1000\times 99.00}{100.00+99.00}+\frac{K_w}{[H^+]}$$

$$=5.02\times 10^{-4}+K_w/[H^+]$$

式中$K_w/[H^+]$与5.02×10^{-4}mol/L $[H^+]$比较可忽略不计。

所以 $[H^+]=5.02\times 10^{-4}$ mol/L

pH=3.30

加入99.50ml NaOH标准溶液时，同样方法计算得

$[H^+]=2.51\times 10^{-4}$mol/L pH=3.60

设0.10ml为ΔV的1单位，$\Delta V=99.50-99.00/0.1=5$

$\Delta pH\times 10^3/\Delta V=(3.60-3.30)\times 10^3/5=60$

2）理论终点，加入100.00ml NaOH标准溶液时溶液为中性

$[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$ mol/L

pH=7.0

3）理论终点后[H^+]与pH值的计算

$$[OH^-]=\frac{c_{OH^-}V_{OH^-}-c_{H^+}V_{H^+}}{V_{H^+}+V_{OH^-}}+\frac{K_w}{[OH^-]}$$

加入101.00ml NaOH标准溶液时，

$$[OH^-]=\frac{0.1000\times101.00-0.1000\times100.00}{101.00+100.00}+\frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$=4.98\times10^{-4}+K_w/[OH^-]$$

$K_w/[OH^-]$与4.98×10^{-4}相比，仍可忽略不计

$$[OH^-]=4.98\times10^{-4}\quad mol/L$$

$$[H^+]=2.01\times10^{-11}\quad mol/L$$

$$pH=10.70$$

同理可计算其它各pH值与$\Delta pH\times10^3/\Delta V$值，将所得结果列入表2-4中，并绘制滴定曲线与$\Delta pH\times10^3/\Delta V$突跃曲线。

从表2-4与图2-5滴定曲线可以看到，从滴定开始到加入99.90ml NaOH标准溶液，即有99.9%HCl被滴定，溶液中pH值变化较慢（只变化3.3个pH单位）。但滴定剂的加入量从99.90ml增至100.10ml时，即滴定至理论终点前后，其体积仅有±0.1%

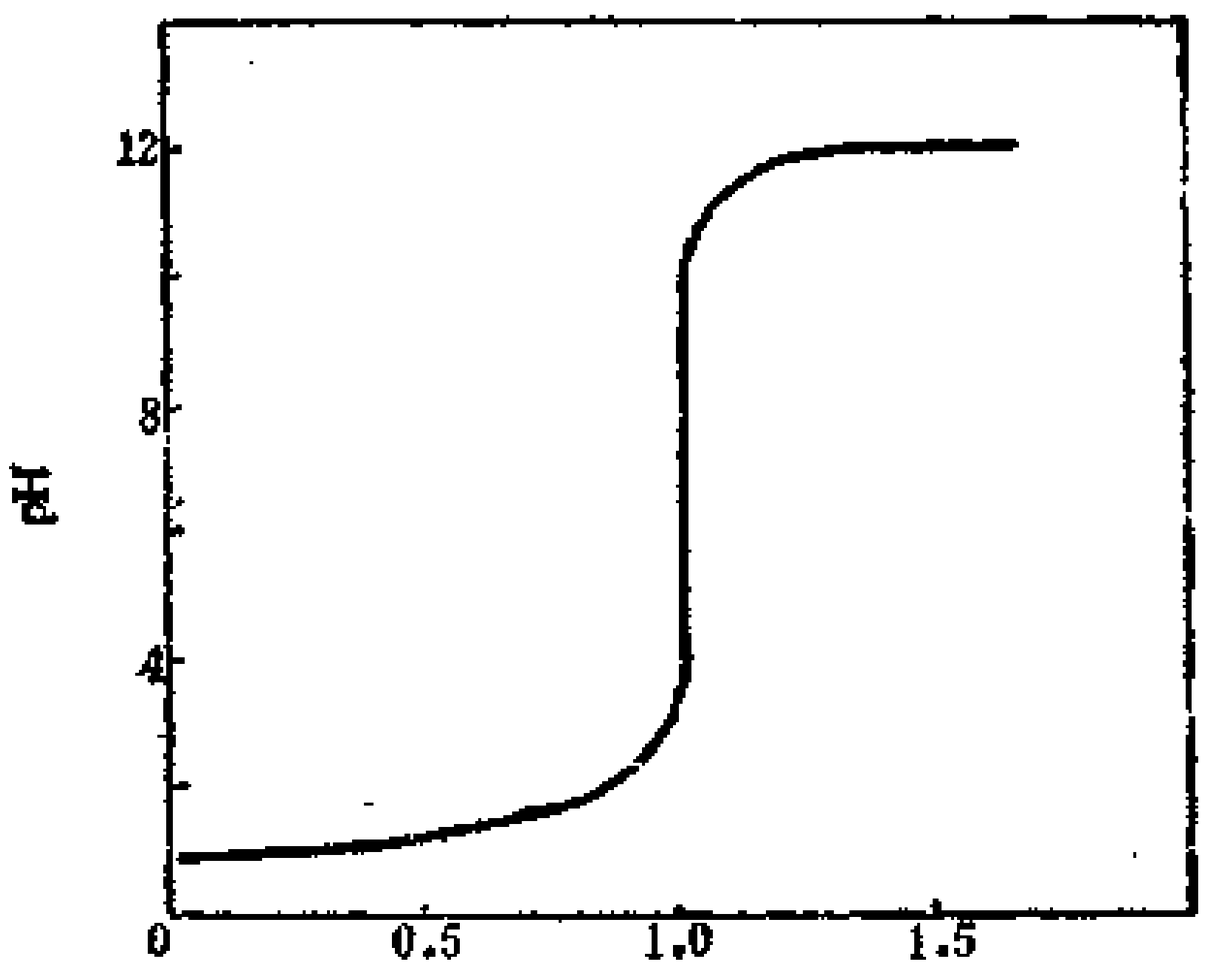


图 2-5 强碱滴定强酸的滴定曲线

的变化，pH值便从4.30升至9.70，共变化了5.4个pH单位。从$\Delta pH\times10^3/\Delta V$突跃曲线图2-6可见，滴定剂体积仅变化±0.1%，$\Delta pH\times10^3/\Delta V$便由600突变到4800，这是一个很大的突跃，因而可实现酸碱的准确滴定。在pH＝4.30～9.70突变范围内可选用酚酞、甲基红和甲基橙指示剂。

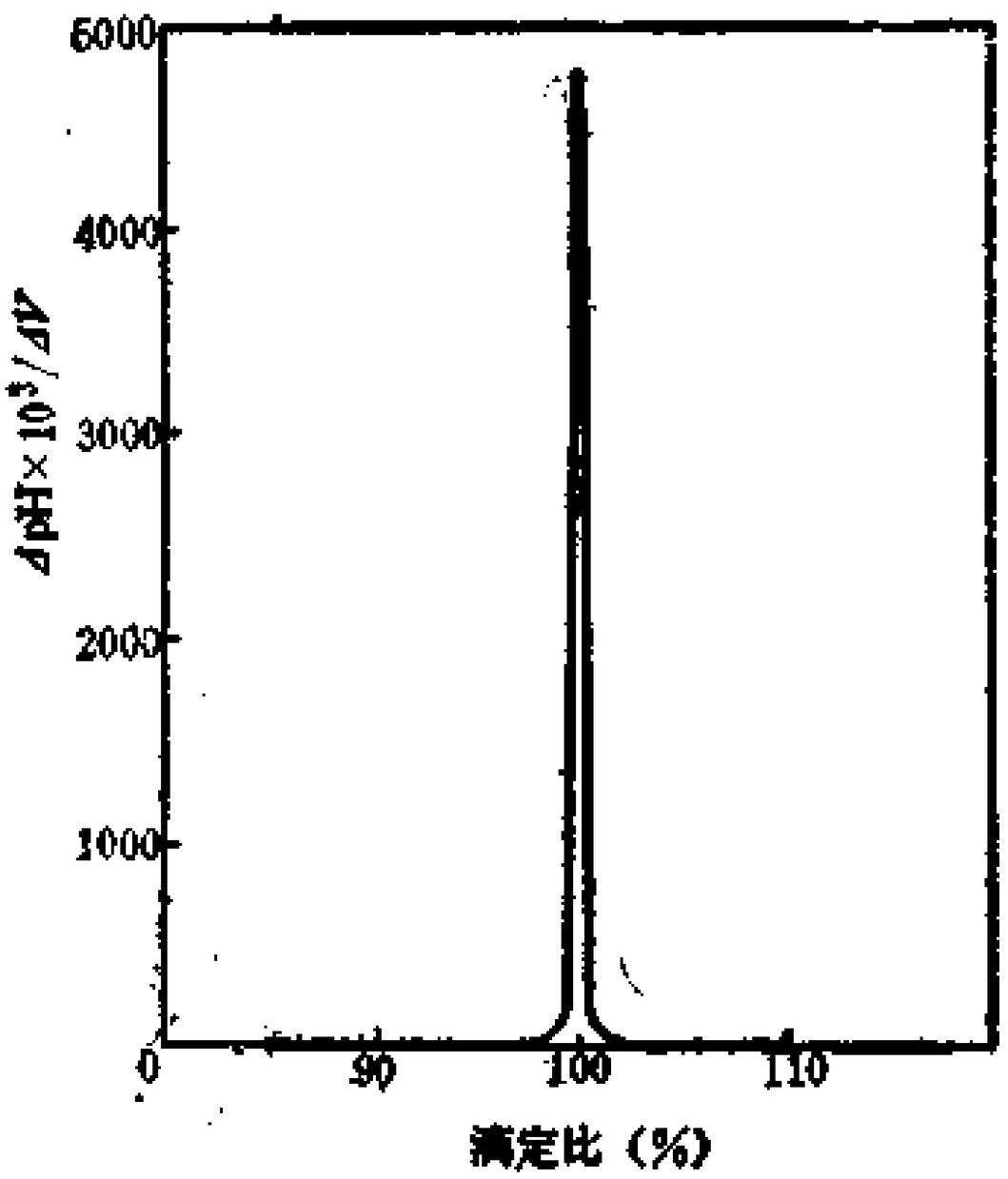


图 2-6　强碱滴定强酸的$\Delta pH\times10^3/\Delta V$突跃曲线

例 2-40　试计算用$c(NaOH)=0.1000mol/L$强碱滴定$c(HAc)=0.1000mol/L$ 50.00ml弱酸溶液时pH值的变化，并绘制滴定曲线及$\Delta pH\times10^3/\Delta V$突跃曲线。

解　1）先按（2-25）式计算0.1000 mol/L HAc溶液的[H⁺]和pH值

已知　$c_{HAc}=0.1000mol/L$，查表2-14得$K_{a(HAc)}=1.75\times10^{-5}$

$$[H^+]=\sqrt{K_a c_{HAc}}=\sqrt{1.75\times10^{-5}\times0.1000}$$

$$=1.32\times10^{-3}\quad mol/L$$

$$pH=2.88$$

表 2-4　　强碱滴定强酸的计算结果

用c(NaoH)=0.1000mol/L标准溶液滴定100.00ml, c(HCl)=0.1000mol/L溶液

加入NaOH (ml)	总体积 (ml)	$[H^+]$ (mol/L)	pH	$\Delta pH \times 10^3/\Delta V$
0.00	100.00	1.00×10^{-1}	1.00	
5.00	105.00	9.05×10^{-2}	1.04	
15.00	115.00	7.39×10^{-2}	1.13	
25.00	125.00	6.00×10^{-2}	1.22	
35.00	135.00	4.81×10^{-2}	1.32	
45.00	145.00	3.80×10^{-2}	1.42	
55.00	155.00	2.90×10^{-2}	1.54	
65.00	165.00	2.12×10^{-2}	1.67	
75.00	175.00	1.43×10^{-2}	1.84	
85.00	185.00	8.11×10^{-3}	2.09	
95.00	195.00	2.56×10^{-3}	2.59	5 (90.00)
99.00	199.00	5.02×10^{-4}	3.30	18 (97.00)
99.50	199.50	2.51×10^{-4}	3.60	60 (99.25)
99.60	199.60	2.00×10^{-4}	3.70	100 (99.55)
99.70	199.70	1.50×10^{-4}	3.82	120 (99.65)
99.80	199.80	1.00×10^{-4}	4.00	180 (99.75)
99.90	199.90	5.0×10^{-5}	4.30	300 (99.85)
99.95	199.95	2.5×10^{-5}	4.60	600 (99.92)
100.00	200.00	1.00×10^{-7}	7.00	4800 (99.98)
100.05	200.05	4.00×10^{-10}	9.43	4800(100.02)
100.10	200.10	2.00×10^{-10}	9.70	600(100.08)
100.20	200.20	1.00×10^{-10}	10.00	300(100.15)
100.30	200.30	6.67×10^{-11}	10.18	180(100.25)
100.40	200.40	5.01×10^{-11}	10.30	120(100.35)
100.50	200.50	4.01×10^{-11}	10.40	100(100.45)
101.00	201.00	2.01×10^{-11}	10.70	60(100.75)
105.00	205.00	4.08×10^{-12}	11.39	17(103.00)
110.00	210.00	2.10×10^{-12}	11.68	6(107.50)
115.00	215.00	1.43×10^{-12}	11.84	
125.00	225.00	9.01×10^{-13}	12.05	
135.00	235.00	6.71×10^{-13}	12.17	
150.00	250.00	5.00×10^{-13}	12.30	

2 ）计算理论终点前的氢离子浓度与pH值

$$[HAc]=\frac{c_{HAc}V_{HAc}-c_{OH^-}V_{OH^-}}{V_{HAc}+V_{OH^-}}$$

$$[Ac^-]=\frac{c_{OH^-}V_{OH^-}}{V_{HAc}+V_{OH^-}}$$

又因 $c_{HAc}=c_{OH^-}=0.1000$ mol/L

将[HAc]与[Ac^-]值代入弱酸的离解常数公式并整理得：

$$[H^+]=K_a\frac{[HAc]}{[Ac^-]}=K_a\frac{V_{HAc}-V_{OH^-}}{V_{OH^-}}$$

当加入10.00ml 0.1000mol/L NaOH标液时，

$$[H^+]=1.75\times10^{-5}\times\frac{50.00-10.00}{10.00}$$

$$=7.00\times10^{-5}\text{mol/L}$$

$$pH=4.15$$

3 ）理论终点时溶液的氢离子浓度与pH值的计算

$$C_s=[Ac^-]=50.00\times0.1000/50.00+50.00$$

$$=5.00\times10^{-2}\text{mol/L}$$

H^+浓度按下式计算

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_wK_a}{c_s}}=\sqrt{\frac{1.0\times10^{-14}\times1.75\times10^{-5}}{5.00\times10^{-2}}}$$

$$=1.87\times10^{-9}\quad\text{mol/L}$$

$$pH=8.73$$

4 ）理论终点后[H^+]与pH值的计算

首先计算OH^-浓度（包括过剩碱的OH^-浓度与水解产生的OH^-浓度），然后再换算成H^+浓度与pH值。

$$[OH^-]=[OH^-]_{过剩}+[OH^-]_{水解}$$

$[OH^-]_{水解}$的计算按下式进行

$$[OH^-]=\frac{C_{OH^-}V_{OH^-}-C_{HAc}V_{HAc}}{V_{HAc}+V_{OH^-}}+\sqrt{\frac{K_wc_s}{K_a}}$$

当加入50.10ml NaOH标准溶液时，

$$c_s=\frac{c_{OH^-}V_{OH^-}}{V_{HAc}+V_{OH^-}}=\frac{0.1000\times50.10}{50.00+50.10}$$

$$=5.00\times10^{-2}\quad \text{mol/L}$$

$$[OH^-]=\frac{0.1000\times50.10-0.1000\times50.00}{50.00+50.10}+$$

$$+\sqrt{\frac{1.00\times10^{-14}\times5.00\times10^{-2}}{1.75\times10^{-5}}}$$

$$=1.05\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$pOH=3.98\qquad pH=10.02$$

同样可计算出加入50.20ml NaOH标准溶液时，pH= 10.30

$$\Delta pH\times10^3/\Delta V=(10.30-10.02)\times10^3/1=280$$

同理可计算其它各pH值和$\Delta pH\times10^3/\Delta V$值，并将计算所得结果列入表2-5中，再绘制滴定曲线（图2-7）与$\Delta pH\times10^3/\Delta V$突跃曲线（图2-8），

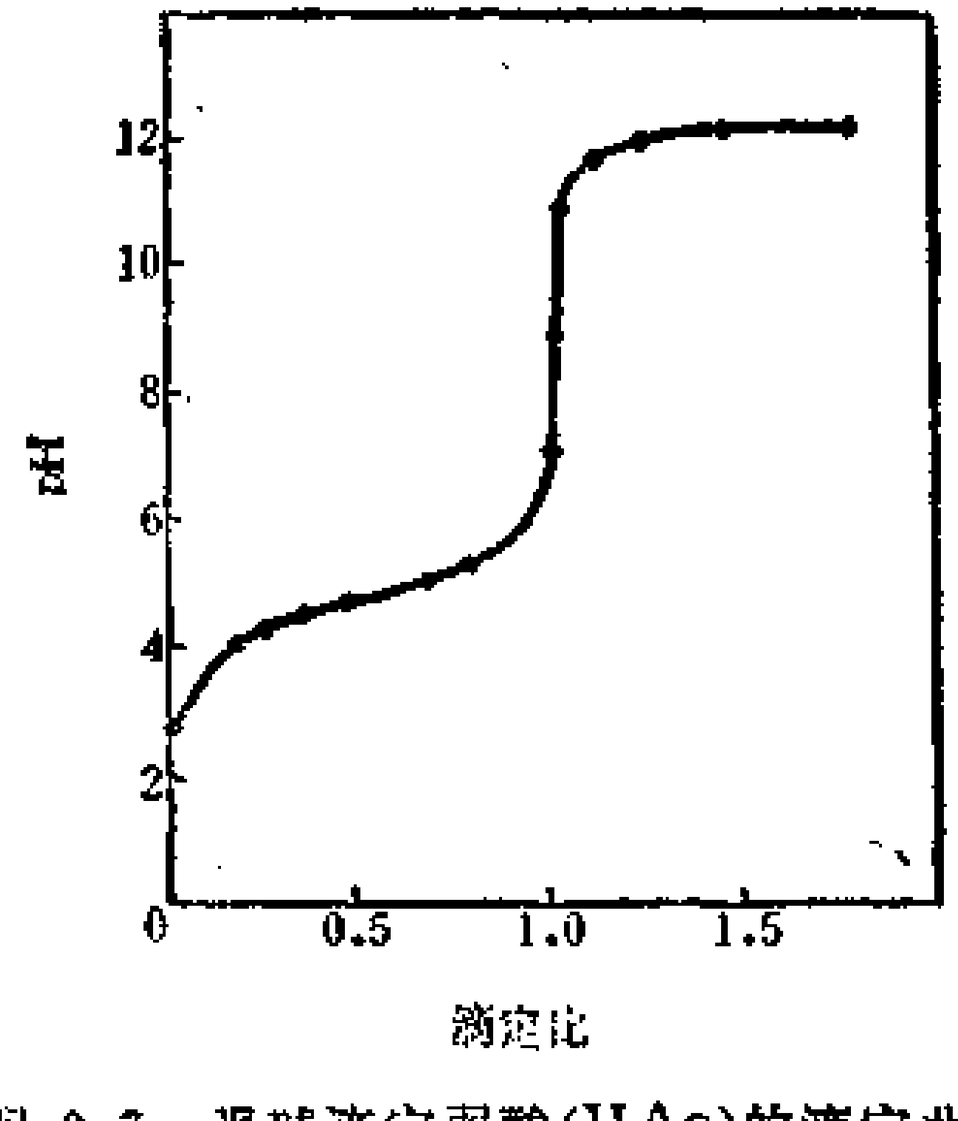


图 2-7　强碱滴定弱酸(HAc)的滴定曲线

从表 2-5 与图 2-7 中曲线可见，0.1000mol/L HAc的pH= 2.88，开始滴入NaOH溶液时，溶液中HAc被中和而生成NaAc，使溶液中H^+浓度迅速降低，pH值很快增大；继续滴入NaOH时，由于NaAc不断生成，在滴定溶液中构成缓冲体系，故溶液pH值增加较慢，滴定曲线较为平坦；当接近理论终点时，由于溶液中

表 2-5　　强碱滴定弱酸的计算结果

$c(NaOH)=0.1000mol/L$标准溶液滴定50.00ml $c(HAc)=0.1000mol/L$溶液

加入NaOH (ml)	总体积 (ml)	$[H^+]$ (mol/L)	pH	$\Delta pH\times10'/\Delta V$
0.00	50.00	1.32×10^{-3}	2.88	
10.00	60.00	7.00×10^{-5}	4.15	
15.00	65.00	4.08×10^{-5}	4.39	
25.00	75.00	1.75×10^{-5}	4.76	
35.00	85.00	7.52×10^{-6}	5.12	3.6(30.0)
45.00	95.00	1.95×10^{-6}	5.71	5.9(40.0)
49.00	99.00	3.57×10^{-7}	6.45	18.5(47.5)
49.50	99.50	1.76×10^{-7}	6.75	60.0(49.25)
49.60	99.60	1.41×10^{-7}	6.85	100(49.55)
49.70	99.70	1.06×10^{-7}	6.98	130(49.65)
49.80	99.80	7.03×10^{-8}	7.15	170(49.75)
49.90	99.90	3.51×10^{-8}	7.45	300(49.85)
50.00	100.00	1.87×10^{-8}	8.73	1280(49.95)
50.10	100.10	9.52×10^{-11}	10.02	1290(50.05)
50.20	100.20	5.00×10^{-11}	10.30	280(50.15)
50.30	100.30	3.34×10^{-11}	10.48	180(50.25)
50.40	100.40	2.51×10^{-11}	10.60	120(50.35)
50.50	100.50	2.01×10^{-11}	10.70	100(50.45)
51.00	101.00	1.01×10^{-11}	11.00	60(50.75)
55.00	105.00	2.10×10^{-12}	11.68	17(53.00)
60.00	110.00	1.10×10^{-12}	11.96	2.6(57.5)
70.00	120.00	5.99×10^{-13}	12.22	

HAc已很少，缓冲作用减弱；继续滴入NaOH时，溶液中pH值变化又加快，直至理论终点时，HAc浓度急剧变小，使溶液的pH值产生突变，但这个突变范围不大，从7.5突变至10.0，比强碱滴定强酸的突变范围小得多，而且这个突变范围在弱碱性区。酚酞、α-萘酚酞等指示剂的变色范围恰好落在这个滴定突变范围之内，所以使用酚酞指示剂可以实现准确滴定。

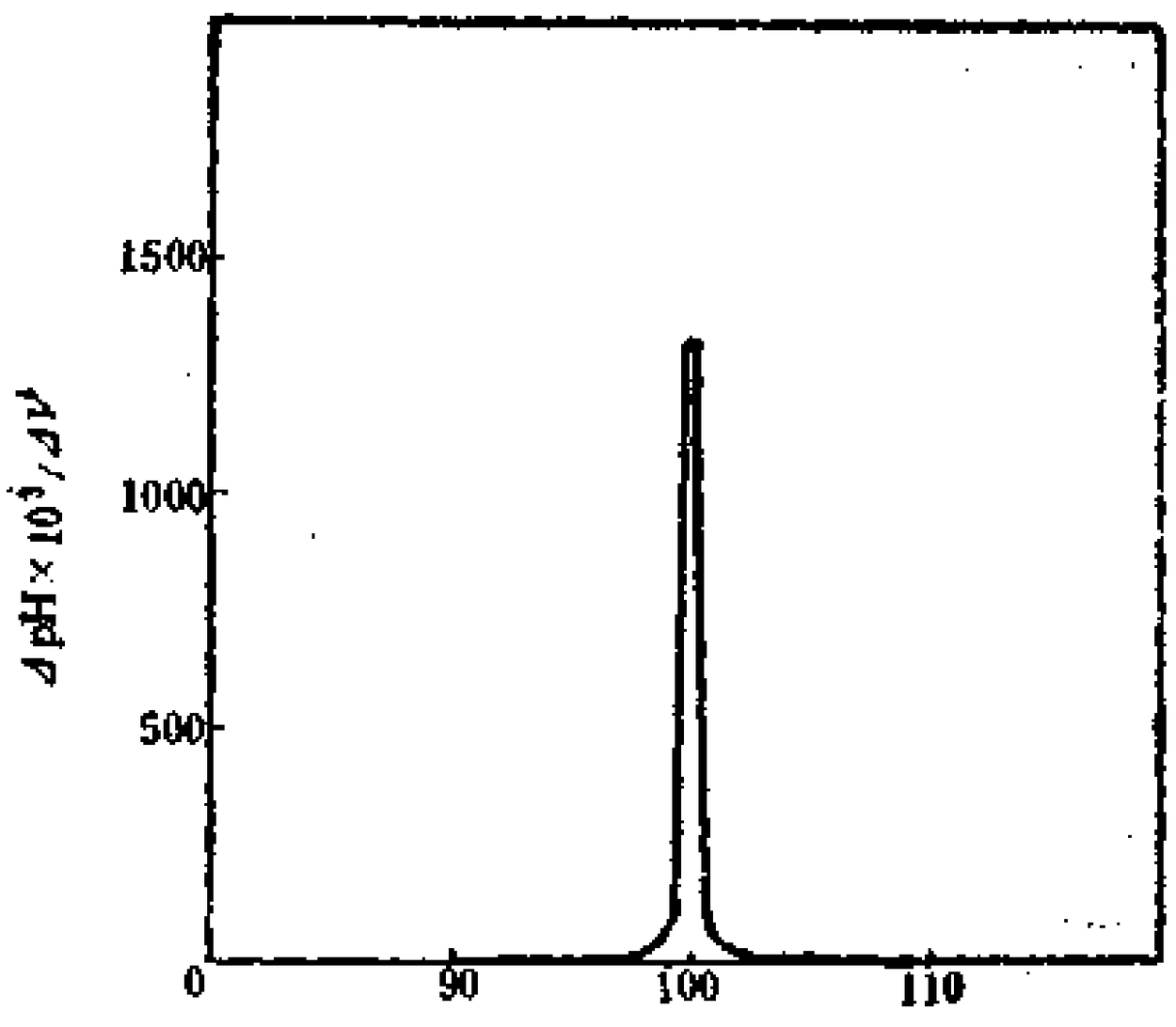


图 2-8　强碱滴定弱酸（HAc）的$\Delta pH\times10^3/\Delta V$的突跃曲线

2.15　酸碱滴定终点误差的计算

在酸碱滴定中，通常利用指示剂的颜色变化来确定滴定终点，但是滴定终点与理论终点可能不一致，这样就带来滴定误差，这种误差称为终点误差，它不括操作本身所引起的误差。终点误差一般可用相对百分误差表示：

$$T(\%)=\frac{\text{终点时残存酸或碱物质的量}}{\text{总的酸或碱物质的量}}\times100\%$$

2.15.1　按酸碱滴定的浓度差来计算

对于一元酸碱的滴定，如果用c_t表示被滴定物（酸）的终点浓度，用c_d表示滴定剂（碱）的终点浓度，用V表示终点体积，则

$$T(\%)=\frac{c_dV-c_tV}{c_tV}\times100\%=\frac{c_d-c_t}{c_t}\times100\% \qquad (2\text{-}62)$$

当$c_d>c_t$时，误差为正值；$c_d<c_t$时，误差为负值。

假定用强碱（NaOH）滴定一元酸，如用$c_{HA_{1/2}}$表示一元酸终点时的总浓度。按物料平衡与电荷平衡关系，则

$$c_{HA_{1/2}}=[HA]_{end}+[A^-]_{end}$$

$$[Na^+]_{end}+[H^+]_{end}=[OH^-]_{end}+[A^-]_{end}$$

$$[Na^+]_{end}=[OH^-]_{end}-[H^+]_{end}+[A^-]_{end}$$

式中 *end*——中和滴定反应的终点。

因为NaOH是强碱，所以在终点时$[Na^+]_{end}=c_d$，而$c_{HA_{1/2}}=c_t$，将$[Na^+]_{end}$和$c_{HA_{1/2}}$值代入（2-62）式中得：

$$T(\%)=\frac{([OH^-]_{end}-[H^+]_{end}+[A^-]_{end})-([HA]_{end}+[A^-]_{end})}{c_{HA_{1/2}}}\times 100\%$$

$$=\frac{[OH^-]_{end}-[H^+]_{end}-[HA]_{end}}{c_{HA_{1/2}}}\times 100\% \qquad (2\text{-}63)$$

若HA为弱酸时，$\delta_{HA(end)}=[HA]_{end}/c_{HA_{1/2}}$

$$T(\%)=\left(\frac{[OH^-]_{end}-[H^+]_{end}}{c_{HA_{1/2}}}-\delta_{HA,end}\right)\times 100\% \qquad (2\text{-}64)$$

若HA为强酸，$\delta_{HA(end)}=0$，上式可进一步简化为：

$$T(\%)=\frac{[OH^-]_{end}-[H^+]_{end}}{c_{HA_{1/2}}}\times 100\% \qquad (2\text{-}65)$$

（2-63）式至（2-65）式是按浓度差计算一元酸碱滴定终点误差的公式。

2.15.2 按酸碱滴定的体积差来计算

对于一元酸碱滴定，如用c_B表示酸碱的浓度，用V_t表示滴定物（酸）的原始体积，用V_{end}或V_d表示滴定到终点时所加入滴定剂（碱）的实际体积（ml），则

$$T(\%)=\frac{c_BV_d-c_BV_t}{c_BV_t}\times 100\%=\frac{V_d-V_t}{V_t}\times 100\% \qquad (2\text{-}66)$$

(2-66)式是按体积差来计算一元酸碱滴定终点误差的公式。

关于 V_{ep} 即滴定终点实际消耗酸或碱的体积，将依据指示剂变色点所需的 H^+ 浓度（$[H^+]_{trans}$）来计算，具体计算通过实例来说明。

例 2-41 用0.1000mol/L NaOH标准溶液滴定100.00ml 0.1000mol/L HCl溶液，分别使用甲基橙与酚酞指示剂，并用两个方法计算它们的终点误差。

解

1）使用甲基橙指示剂时终点误差的计算方法（I） 查表2-24甲基橙的变色范围为 pH3.1～4.4 指示剂变色点时的氢离子浓度取中间值，即

$$[H^+]_{trans}=10^{-3.75},\ [OH^-]=10^{-10.25}\text{mol/L}$$

已知 $c_{HCl,/2}=0.1000/2=0.0500=10^{-1.3}\text{mol/L}$

将$[H^+]$、$[OH^-]$与$c_{HCl,/2}$浓度值代入（2-65）式得：

$$T(\%)=\frac{10^{-10.25}-10^{-3.75}}{10^{-1.30}}\times 100\%=-0.36\%$$

方法（II） 强碱滴定强酸的理论终点 pH=7.0，用甲基橙作指示剂，其变色点时的 pH=3.75，说明指示剂在理论终点前提前变色，按下式计算滴定终点或变色点时的氢离子浓度。

$$[H^+]_{trans}=\frac{c_{H^+}V_{H^+}-c_{OH^-}V_{OH^-}}{V_{H^+}+V_{OH^-}}$$

将上述已知值代入上式得：

$$10^{-3.75}=\frac{0.1000\times 100.00-0.1000\times V_{OH^-}}{100.00+V_{OH^-}}$$

$$1.78\times 10^{-4}(100.00+V_{OH^-})=10.00-0.1000V_{OH^-}$$

$$0.100178V_{OH^-}=9.9822$$

$$V_{OH^-}=99.64\text{ml}\quad V_{OH^-}=V_{ep}$$

$$T(\%)=\frac{V_{ep}-V_t}{V_t}\times 100\%=\frac{99.64-100.00}{100.00}\times 100\%$$

$$=-0.36\%$$

计算结果表明，两方法计算终点误差一致。

2）使用酚酞指示剂时终点误差的计算

查表2-24酚酞的变色范围为pH＝8.2～10.0，酚酞指示剂的变色点可认为pH＝9。

$$[H^+]_{end}=10^{-9}\text{mol/L},\quad [OH^-]_{end}=10^{-5}\text{mol/L}$$

$$c_{HCl_{1/2}}=0.1000/2=0.0500\text{mol/L}$$

将已知值代入（2-65）式中得

$$T(\%)=\frac{[OH^-]_{end}-[H^+]_{end}}{c_{HCl_{1/2}}}\times 100\%$$

$$=\frac{10^{-5}-10^{-9}}{0.0500}\times 100\%=0.02\%$$

用NaOH滴定HCl，使用酚酞指示剂的终点误差比用甲基橙作指示剂的终点误差小18倍。

例 2-42 用0.1000mol/L NaOH标准溶液滴定50.00ml 0.1000mol/L HAc溶液，以中性红作指示剂，其终点pH值比理论终点pH高0.5单位，试计算指示剂的终点误差。

解

1）使用中性红指示剂的pH变色范围为6.8～8.0，变色点的pH值为7.4，或$[H^+]_{end}=10^{-7.4}=4.0\times10^{-8}\text{mol/L}$

$$[OH^-]_{end}=10^{-6.6}=2.5\times10^{-7}\text{mol/L}$$

$$c_{HCl_{1/2}}=0.1000/2=0.0500\text{mol/L}$$

按下式计算终点时HAc的分布系数

$$\delta_{HAc,end}=\frac{[H^+]_{end}}{[H^+]_{end}+K_a}$$

查表2-14 $K_{a(HAc)}=1.75\times10^{-5}$

将以上各值代入（2-64）式计算终点误差：

$$T(\%)=\left(\frac{2.5\times10^{-7}-4.0\times10^{-8}}{5.0\times10^{-2}}-\frac{4.0\times10^{-8}}{4.0\times10^{-8}+1.75\times10^{-5}}\right)\times100\%$$

$$=-0.23\%$$

使用0.1000mol/L NaOH滴定0.1000mol/L HAc，理论终点时 pH＝8.73（见例 2-40），而中性红变色点的pH＝7.4，故指示剂在反应的理论终点前变色，按下式计算$[H^+]_{trans}$

$$[H^+]_{trans}=K_a\times\frac{V_{HAc}-V_{OH^-}}{V_{OH^-}}$$

$$4.0\times10^{-8}=1.75\times10^{-5}\times\frac{50.00-V_{OH^-}}{V_{OH^-}}$$

解此方程式得 $V_{end}=V_{OH^-}=49.89ml$

$$T(\%)=\frac{49.89-50.00}{50.00}\times100\%=-0.22\%$$

上述两方法计算中性红指示剂的终点误差基本一致。

2）滴定终点pH值比反应理论终点的 pH 值高0.5 单位时终点误差的计算

查表2-14得$K_{a(HAc)}=1.75\times10^{-5}$，$pK_a=4.76$，理论终点时pH值按（2-37）式计算

$$pH=\frac{1}{2}(pK_w+pK_a+\lg c_a)=\frac{1}{2}(14.0+4.76+\lg0.05)$$

$$=8.73$$

滴定终点的pH值比理论终点的pH值高0.5单位，即

$$pH=8.73+0.50=9.23$$

$$[H^+]_{end}=5.9\times10^{-10}mol/L$$

$$[OH^-]_{end}=1.7\times10^{-5}mol/L$$

将以上各值代入（2-64）式计算终点误差

$$T(\%)=\left(\frac{1.7\times10^{-5}-5.9\times10^{-10}}{5.0\times10^{-2}}-\frac{5.9\times10^{-10}}{5.9\times10^{-10}+1.75\times10^{-5}}\right)\times100\%$$

$$=0.03\%$$

比理论终点pH高0.5单位的指示剂的终点误差为0.03%。

表 2-6　　在各种温度下(0～100°C)水的离子积

t (℃)	K_w	a_{H^+}
0	$10^{-14.99}=0.11\times10^{-14}$	$10^{-7.48}=0.33\times10^{-7}$
5	$10^{-14.73}=0.17\times10^{-14}$	$10^{-7.36}=0.42\times10^{-7}$
10	$10^{-14.53}=0.30\times10^{-14}$	$10^{-7.27}=0.54\times10^{-7}$
15	$10^{-14.34}=0.46\times10^{-14}$	$10^{-7.17}=0.68\times10^{-7}$
16	$10^{-14.30}=0.50\times10^{-14}$	$10^{-7.15}=0.71\times10^{-7}$
17	$10^{-14.26}=0.55\times10^{-14}$	$10^{-7.13}=0.74\times10^{-7}$
18	$10^{-14.22}=0.60\times10^{-14}$	$10^{-7.11}=0.77\times10^{-7}$
19	$10^{-14.19}=0.65\times10^{-14}$	$10^{-7.10}=0.80\times10^{-7}$
20	$10^{-14.16}=0.69\times10^{-14}$	$10^{-7.08}=0.83\times10^{-7}$
21	$10^{-14.12}=0.76\times10^{-14}$	$10^{-7.06}=0.87\times10^{-7}$
22	$10^{-14.09}=0.81\times10^{-14}$	$10^{-7.04}=0.89\times10^{-7}$
23	$10^{-14.06}=0.87\times10^{-14}$	$10^{-7.03}=0.93\times10^{-7}$
24	$10^{-14.03}=0.93\times10^{-14}$	$10^{-7.02}=0.96\times10^{-7}$
25	$10^{-14.00}=1.00\times10^{-14}$	$10^{-7.00}=1.00\times10^{-7}$
26	$10^{-13.96}=1.10\times10^{-14}$	$10^{-6.98}=1.05\times10^{-7}$
27	$10^{-13.93}=1.17\times10^{-14}$	$10^{-6.97}=1.07\times10^{-7}$
28	$10^{-13.89}=1.29\times10^{-14}$	$10^{-6.95}=1.12\times10^{-7}$

续表

t (℃)	K_w	a_{H^+}
29	$10^{-13.88}=1.38\times10^{-14}$	$10^{-6.87}=1.17\times10^{-7}$
30	$10^{-13.83}=1.48\times10^{-14}$	$10^{-6.92}=1.20\times10^{-7}$
31	$10^{-13.80}=1.58\times10^{-14}$	$10^{-6.90}=1.26\times10^{-7}$
32	$10^{-13.77}=1.70\times10^{-14}$	$10^{-6.93}=1.29\times10^{-7}$
33	$10^{-13.74}=1.82\times10^{-14}$	$10^{-6.97}=1.35\times10^{-7}$
34	$10^{-13.71}=1.95\times10^{-14}$	$10^{-6.91}=1.38\times10^{-7}$
35	$10^{-13.68}=2.09\times10^{-14}$	$10^{-6.94}=1.45\times10^{-7}$
36	$10^{-13.65}=2.24\times10^{-14}$	$10^{-6.92}=1.43\times10^{-7}$
37	$10^{-13.62}=2.40\times10^{-14}$	$10^{-6.93}=1.55\times10^{-7}$
38	$10^{-13.59}=2.57\times10^{-14}$	$10^{-6.90}=1.58\times10^{-7}$
39	$10^{-13.56}=2.75\times10^{-14}$	$10^{-6.79}=1.66\times10^{-7}$
40	$10^{-13.53}=2.95\times10^{-14}$	$10^{-6.77}=1.70\times10^{-7}$
50	$10^{-13.26}=5.5\times10^{-14}$	$10^{-6.63}=2.34\times10^{-7}$
60	$10^{-13.02}=9.55\times10^{-14}$	$10^{-6.61}=3.09\times10^{-7}$
70	$10^{-12.80}=15.8\times10^{-14}$	$10^{-6.40}=3.98\times10^{-7}$
80	$10^{-12.60}=25.1\times10^{-14}$	$10^{-6.30}=5.01\times10^{-7}$
90	$10^{-12.41}=38.0\times10^{-14}$	$10^{-6.21}=6.17\times10^{-7}$
100	$10^{-12.26}=55.0\times10^{-14}$	$10^{-6.13}=7.41\times10^{-7}$

表 2-7　　离子的体积参数值(25℃)

类别	$\dot{a}$	离　　子　　式
无机离子	2.5	Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+
	3	K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_3^-, NO_2^-
	3.5	OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-
	4	Na^+, $CdCl^+$, Hg_2^{2+}, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $S_2O_6^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$
	4.5	Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Fe(CN)_5NO^{2-}$
	5	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, WO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}$
	6	Li^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, $Co(en)_3^{2+}$, $Co(S_2O_3)(CN)_4^{3-}$
	8	Mg^{2+}, Be^{2+}
	9	H^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, In^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, $Co(S_2O_3)_2(CN)_2^-$
	11	Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}

续表

类别	$\dot{a}$	离　　子　　式
有机高分子	3.5	$HCOO^-$, H_2Cit^-, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$
	4	$H_3N^+CH_2COOH$, $(CH_3)_4NH^+$, $C_2H_5NH_3^+$
	4.5	CH_3COO^-, CH_2ClCOO^-, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $NH_2CH_2COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $HCit^{2-}$
	5	$CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-, $(C_2H_5)_4NH^+$, $(C_2H_5)NH_3^+$, $CH_2(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$, Cit^{3-}
	6	$C_2H_5COO^-$, $C_2H_5OHCOO^-$, $C_2H_5ClCOO^-$, $C_2H_5CH_2COO^-$, $CH_2=CHCH_2COO^-$, $(CH_3)_2C=CHCOO^-$, $C_2H_5(COO)_2^{2-}$, $H_2C(CH_2COO)_2^{2-}$, $(CH_2CH_2COO)_2^{2-}$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(C_2H_5)_3NH^+$
	7	$[OC_2H_3(NO_2)_2]^-$, $(C_2H_5)_2NH^+$, $CH_3O\ C_2H_5COO^-$, $(CH_2)_2(COO)_2^{2-}$, $(CH_2)_3(COO)_2^{2-}$
	8	$[C_{12}H_9NH_2SO_3N{=}NC_6H_4]^{2-}$
	8	$(C_2H_5)_2CHCOO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$

注　en—乙二胺；H_2Cit—柠檬酸。$\dot{a}$.离子体积参数，单位为10^{-10}m。

表 2-8　　各　种　离　子　的　活　度　系　数

离子		离子强度 I							
		0.0005	0.001	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1
无机	H^+	0.975	0.967	0.950	0.933	0.914	0.88	0.86	0.83
	Li^+	0.975	0.965	0.948	0.929	0.907	0.87	0.835	0.80
	$Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+$	0.975	0.964	0.945	0.924	0.898	0.85	0.80	0.75
	$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-$	0.975	0.964	0.945	0.925	0.899	0.85	0.805	0.755
	$OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-$	0.975	0.964	0.946	0.926	0.900	0.855	0.81	0.76
	$Na^+, CdCl^+, ClO_3^-, IO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, HSO_3^-, H_2AsO_4^-$	0.975	0.964	0.947	0.928	0.902	0.86	0.82	0.775
	$Hg^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, S_2O_6^{2-}, S_2O_8^{2-}, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}$	0.903	0.867	0.803	0.740	0.660	0.545	0.445	0.355

离子									
	Pb^{++}, CO_3^{--}, SO_3^{--}, MoO_4^{--}	0.903	0.868	0.805	0.742	0.665	0.55	0.455	0.37
	Sr^{++}, Ba^{++}, Ra^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, S^{--}, $S_2O_3^{--}$, WO_4^{--}	0.903	0.868	0.805	0.744	0.67	0.555	0.465	0.38
	Ca^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Sn^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Ni^{++}, Co^{++}	0.905	0.870	0.809	0.749	0.675	0.57	0.485	0.405
	Mg^{++}, Be^{++}	0.906	0.872	0.813	0.755	0.69	0.595	0.52	0.45
	PO_4^{---}, $Fe[(CN)_6]^{----}$	0.796	0.725	0.612	0.505	0.395	0.25	0.16	0.095
	Al^{+++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Sc^{+++}, Y^{+++}, La^{+++}, In^{+++}, Ce^{+++}, Pr^{+++}, Nd^{+++}, Sm^{+++}	0.802	0.738	0.632	0.54	0.445	0.325	0.245	0.18
	$Fe(CN)_6^{---}$	0.668	0.57	0.425	0.31	0.20	0.10	0.048	0.021
	Th^{++++}, Zr^{++++}, Ce^{++++}, Sn^{++++}	0.678	0.588	0.455	0.35	0.255	0.155	0.10	0.065

续表

	离子	离子强度 I							
		0.0005	0.001	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1
有机离子	$HCOO^-$, $H_2C_4H_4O_7^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$	0.975	0.964	0.946	0.926	0.900	0.855	0.81	0.76
	$^-OOCCH_2NH_3^+$, NH_3^+, $(CH_3)_2NH^+$, $C_5H_5NH^+$	0.975	0.964	0.947	0.927	0.901	0.855	0.815	0.77
	CH_3COO^-, $(CH_3)_4N^+$, CH_2ClCOO^-, $NH_3CH_2COO^-$	0.975	0.964	0.947	0.928	0.902	0.86	0.82	0.775
	$CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-, $(C_2H_5)_2NH^+$, $C_5H_5NH^+$	0.975	0.964	0.947	0.928	0.904	0.865	0.83	0.79
	$C_6H_5COO^-$, $C_6H_4OHCOO^-$, $C_6H_4ClCOO^-$, $C_6H_5CH_2COO^-$, $C_5H_5NH^+$, $H_2C=CHCH_2COO^-$, $(CH_3)_2C=CHCOO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$	0.975	0.965	0.948	0.929	0.907	0.87	0.835	0.80
	$[OC_6H_2(NO_2)_3]^-$, $(C_3H_7)_4NH^+$	0.975	0.965	0.948	0.930	0.909	0.875	0.845	0.81
	$(COO)_2^{2-}$, $HC_3H_4O_2^-$	0.903	0.867	0.804	0.741	0.662	0.55	0.45	0.36
	$H_2C(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$	0.903	0.868	0.805	0.744	0.67	0.555	0.465	0.38
	$C_6H_4(COO)_2^{2-}$, $H_2C(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_2CH_2(COO)_2^{2-}$	0.905	0.870	0.809	0.749	0.675	0.57	0.485	0.405
	$C_6H_5O_7^{3-}$	0.796	0.728	0.616	0.51	0.405	0.27	0.18	0.115

表 2-9　　平均离子活度系数与离子强度的关系

离子强度 \ 电荷 活度系数	1	2	3	4
0.0001	0.99	0.95	0.90	0.83
0.0002	0.98	0.94	0.87	0.77
0.0005	0.97	0.90	0.80	0.67
0.001	0.96	0.86	0.73	0.56
0.002	0.95	0.81	0.64	0.45
0.005	0.92	0.72	0.51	0.30
0.01	0.89	0.63	0.39	0.16
0.02	0.87	0.57	0.28	0.12
0.05	0.81	0.44	0.15	0.04
0.1	0.78	0.33	0.08	0.01
0.2	0.70	0.24	0.04	0.003
0.5	0.62	—	—	—

表 2-10　　各种离子在高离子强度溶液中的活度系数(25°C)

I	$-\frac{\lg\nu_i}{Z_i^2}$	离子电荷 Z_i					
		1	2	3	4	5	6
0.05	0.0756	0.840	0.498	0.209	0.0617	0.0129	0.00190
0.1	0.0896	0.814	0.438	0.156	0.0369	0.00576	0.000595
0.2	0.0968	0.800	0.410	0.138	0.0283	0.00380	0.000328
0.3	0.0936	0.806	0.422	0.144	0.0318	0.00457	0.000427
0.4	0.0858	0.821	0.454	0.169	0.0424	0.00716	0.000815
0.5	0.0753	0.841	0.500	0.210	0.0624	0.0131	0.00195
0.6	0.0631	0.865	0.559	0.270	0.0978	0.0265	0.00535
0.7	0.0496	0.892	0.633	0.358	0.161	0.0575	0.0164
0.8	0.0352	0.922	0.723	0.482	0.273	0.132	0.0541
0.9	0.0201	0.955	0.831	0.659	0.477	0.314	0.189
1.0	0.0044	0.990	0.960	0.913	0.850	0.776	0.694

注　表中所列 $-\lg\gamma_i/Z_i^2$ 的函数值是根据台维斯经验式计算得出的。

表 2-11　　负　对　数　表

A / B	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.0	—	2.000	1.699	1.523	1.398	1.301	1.222	1.155	1.097	1.046
1.0	1.000	0.959	0.921	0.886	0.854	0.824	0.796	0.770	0.745	0.721
2.0	0.699	0.678	0.658	0.638	0.620	0.602	0.585	0.569	0.553	0.538
3.0	0.523	0.509	0.495	0.481	0.468	0.456	0.444	0.432	0.420	0.409
4.0	0.398	0.387	0.377	0.366	0.356	0.347	0.337	0.328	0.319	0.310
5.0	0.301	0.292	0.284	0.276	0.268	0.260	0.252	0.244	0.237	0.229
6.0	0.222	0.215	0.208	0.201	0.194	0.187	0.180	0.174	0.167	0.161
7.0	0.155	0.149	0.143	0.137	0.131	0.125	0.119	0.113	0.108	0.102
8.0	0.097	0.091	0.086	0.081	0.076	0.071	0.065	0.060	0.055	0.051
9.0	0.046	0.041	0.036	0.031	0.027	0.022	0.018	0.013	0.008	0.004

表 2-12　　反　负　对　数　表

B / A	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	10.00	9.77	9.55	9.33	9.12	8.91	8.71	8.51	8.32	8.13
0.1	7.94	7.76	7.59	7.41	7.24	7.08	6.92	6.76	6.61	6.46
0.2	6.31	6.17	6.03	5.89	5.75	5.62	5.50	5.37	5.25	5.13
0.3	5.01	4.90	4.79	4.68	4.57	4.47	4.37	4.27	4.17	4.07
0.4	3.98	3.89	3.80	3.72	3.63	3.55	3.47	3.39	3.31	3.24
0.5	3.16	3.09	3.02	2.95	2.88	2.82	2.75	2.69	2.63	2.57
0.6	2.51	2.45	2.40	2.34	2.29	2.24	2.19	2.14	2.09	2.04
0.7	2.00	1.95	1.91	1.86	1.82	1.78	1.74	1.70	1.66	1.62
0.8	1.58	1.55	1.51	1.48	1.45	1.41	1.38	1.35	1.32	1.29
0.9	1.26	1.23	1.20	1.18	1.15	1.12	1.10	1.07	1.05	1.02

表 2-13　　无机酸在水溶液中的离解常数K_a(25℃)

名　称	分　子　式		文献[Ⅰ]①		文献[Ⅱ]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
砷　酸	H_3AsO_4	K_1	5.6×10^{-3}	2.25	2.19	6.5×10^{-3}
		K_2	1.7×10^{-7}	6.77	6.94	1.15×10^{-7}
		K_3	2.95×10^{-12}	11.53	11.50	3.2×10^{-12}
亚砷酸	H_3AsO_3	K_1	5.9×10^{-10}	9.23	9.22	6.0×10^{-10}
硼　酸	H_3BO_3	K_1	7.1×10^{-10}	9.15	9.24	5.8×10^{-10}
		K_2	1.8×10^{-13}	12.74	12.74	1.8×10^{-13}
		K_3	1.6×10^{-14}	13.80	13.80	1.58×10^{-14}
焦硼酸	$H_2B_4O_7$	K_1	1.8×10^{-4}	3.74	4	1×10^{-4}
		K_2	2.0×10^{-9}	7.70	9	1×10^{-9}
溴　酸	$HBrO_3$		2.0×10^{-1}	0.70		
次溴酸	HBrO		2.2×10^{-9}	8.66	8.62	2.4×10^{-9}
碳　酸	H_2CO_3	K_1	4.5×10^{-7}	6.35	6.37	4.3×10^{-7}
		K_2	4.8×10^{-11}	10.32	10.32	4.8×10^{-11}
铬　酸	H_2CrO_4	K_1	1.6×10^{-1}	0.80	0.8	1.6×10^{-1}
		K_2	3.2×10^{-7}	6.50	6.50	3.2×10^{-7}
重铬酸	$H_2Cr_2O_7$	K_2	2.3×10^{-2}	1.64	1.64	2.3×10^{-2}
氢氰酸	HCN		5.0×10^{-10}	9.30	9.31	4.9×10^{-10}
氰　酸	HOCN		2.7×10^{-4}	3.57	3.66	2.2×10^{-4}
硫氰酸	HSCN		≈10	≈−1	0.85	1.41×10^{-1}
亚铁氰酸	$H_4Fe(CN)_6$	K_3	5.6×10^{-3}	2.25	2.22	6.0×10^{-3}
		K_4	6.0×10^{-5}	4.22	4.17	6.8×10^{-5}
次氯酸	HClO		2.95×10^{-8}	7.53	7.53	3.0×10^{-8}
亚氯酸	$HClO_2$		1.1×10^{-2}	1.97		
氢氟酸	HF		6.2×10^{-4}	3.21	3.17	6.8×10^{-4}
锗　酸	H_4GeO_4	K_1	7.9×10^{-10}	9.10		
		K_2	2.0×10^{-13}	12.7	12.72	1.9×10^{-13}
次碘酸	HIO		2.3×10^{-11}	10.64	10.64	2.3×10^{-11}
碘　酸	HIO_3		1.7×10^{-1}	0.77	0.77	1.7×10^{-1}
仲高碘酸	HIO_4	K_1	2.45×10^{-2}	1.61	1.55	2.8×10^{-2}
	(H_5IO_6)	K_2	4.3×10^{-9}	8.33	8.27	5.4×10^{-9}
		K_3	1.0×10^{-15}	15.0		

续表

名　称	分　子　式		文献[I]①		文献[II]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
锰　酸	H_2MnO_4	K_1	$\approx 1\times10^{-1}$	≈ 1		
		K_2	7.1×10^{-11}	10.15	10.15	7.1×10^{-11}
钼　酸	H_2MoO_4	K_1	2.9×10^{-3}	2.54		
		K_2	1.4×10^{-4}	3.86	3.75	1.8×10^{-4}
重钼酸	$H_2Mo_2O_7$		9.55×10^{-6}	5.02		
迭氮酸	HN_3		2.0×10^{-5}	4.70		
亚硝酸	HNO_2		6.9×10^{-4}	3.16	3.29	5.1×10^{-4}
过氧化氢	H_2O_2		2.0×10^{-12}	11.70	11.75	1.8×10^{-12}
次磷酸	H_3PO_2		5.9×10^{-2}	1.23		
亚磷酸	H_3PO_3	K_1	3.1×10^{-2}	1.51	2.15	7.1×10^{-3}
		K_2	1.6×10^{-7}	6.79	6.70	2.0×10^{-7}
磷　酸	H_3PO_4	K_1	7.1×10^{-3}	2.15	2.16	6.9×10^{-3}
		K_2	6.2×10^{-8}	7.21	7.21	6.2×10^{-8}
		K_3	5.0×10^{-13}	12.30	12.32	4.8×10^{-13}
焦磷酸	$H_4P_2O_7$	K_1	1.2×10^{-1}	0.91	1.52	3.0×10^{-2}
		K_2	7.9×10^{-3}	2.10	2.36	4.4×10^{-3}
		K_3	2.0×10^{-7}	6.70	6.60	2.5×10^{-7}
		K_4	4.8×10^{-10}	9.32	9.25	5.6×10^{-10}
氟磷酸	H_2PO_3F	K_1	2.8×10^{-3}	0.55		
		K_2	1.6×10^{-7}	4.80		
连二磷酸	$H_4P_2O_6$	K_1	6.3×10^{-3}	2.20		
		K_2	1.6×10^{-3}	2.81		
		K_3	5.4×10^{-8}	7.27		
		K_4	9.3×10^{-11}	10.03		
硫　酸	H_2SO_4	K_2	1.15×10^{-2}	1.94	1.94	1.1×10^{-2}
氢硫酸	H_2S	K_1	1.0×10^{-7}	6.99	7.05	8.9×10^{-8}
		K_2	2.5×10^{-13}	12.60	12.92	1.20×10^{-13}
亚硫酸	H_2SO_3	K_1	1.4×10^{-2}	1.85	1.89	1.29×10^{-2}
		K_2	6.2×10^{-8}	7.20	7.20	6.3×10^{-8}
焦硫酸	$H_2S_2O_7$	K_2	2.5×10^{-1}	0.60	0.60	2.5×10^{-1}
		K_3	1.9×10^{-2}	1.72	1.72	1.9×10^{-2}

续表

名　称	分　子　式		文献[I]①		文献[II]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
连二硫酸	$H_2S_2O_6$	K_1	6.3×10^{-3}	0.2		
		K_2	4.0×10^{-4}	3.4		
连二亚硫酸	$H_2S_2O_4$	K_1	5.0×10^{-1}	0.30		
		K_2	3.2×10^{-7}	2.50		
六羟锑酸	$H[Sb(OH)_6]$		4.0×10^{-5}	4.40		
氢硒酸	H_2Se	K_1	1.3×10^{-4}	3.89	3.89	1.29×10^{-4}
		K_2	1.0×10^{-11}	11.0	11.0	1.0×10^{-11}
硒酸	H_2SeO_4	K_1	1.2×10^{-2}	1.92	2.05	8.9×10^{-3}
亚硒酸	H_2SeO_3	K_1	1.8×10^{-3}	2.75	2.57	2.7×10^{-3}
		K_2	3.2×10^{-9}	8.50	6.60	2.5×10^{-7}
硅酸	H_4SiO_4	K_1	1.3×10^{-10}	9.9	9.77	1.7×10^{-10}
		K_2	1.6×10^{-12}	11.8	11.80	1.58×10^{-12}
		K_3	2.0×10^{-14}	13.7		
氢碲酸	H_2Te	K_1	2.3×10^{-3}	2.64	2.64	2.3×10^{-3}
		K_2	6.9×10^{-12}	12.16	11.0	1.0×10^{-11}
亚碲酸	H_2TeO_3	K_1	2.7×10^{-3}	2.57	2.57	2.7×10^{-3}
		K_2	1.8×10^{-8}	7.74	7.74	1.8×10^{-8}
碲酸	H_6TeO_6	K_1	2.45×10^{-8}	7.61	7.61	2.5×10^{-8}
		K_2	1.1×10^{-11}	10.95	11.00	1.0×10^{-11}
		K_3	1×10^{-15}	15		
钨酸	H_2WO_4	K_1	6.3×10^{-5}	2.20		
		K_2	2.0×10^{-4}	3.70		
钒酸	H_3VO_4	K_1	1.8×10^{-4}	3.74		
		K_2	3.2×10^{-10}	9.50		
		K_3	4.0×10^{-15}	14.40		

①文献[I] Лурье, Ю.Ю, Справочник по Аналитической Химии, 5е, Химя, Москва, 1979, 321。

②文献[II] 常文保、李克安编，简明分析化学手册，北京大学出版社，1981，84页。

表 2-14　　有机酸在水溶液中的离解常数K_a(25℃)

名　　称	分　　子　　式		文　献　[I]①		文　献　[II]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
甲　酸	HCOOH		1.8×10^{-4}	3.75	3.77	1.7×10^{-4}
醋　酸	CH_3COOH		1.74×10^{-5}	4.76	4.756	1.75×10^{-5}
草　酸	$H_2C_2O_4$	K_1	5.6×10^{-2}	1.25	1.25	5.6×10^{-2}
		K_2	5.4×10^{-5}	4.27	4.29	5.1×10^{-5}
一氯醋酸	$CH_2ClCOOH$		1.4×10^{-3}	2.86	2.86	1.38×10^{-3}
二氯醋酸	$CHCl_2COOH$		5.0×10^{-2}	1.30	1.26	5.5×10^{-2}
三氯醋酸	CCl_3COOH		2.0×10^{-1}	0.70	0.66	2.2×10^{-1}
一溴醋酸	$CH_2BrCOOH$				2.90	1.26×10^{-3}
一碘醋酸	CH_2ICOOH				3.18	6.6×10^{-4}
乙醇酸	$CH_2OHCOOH$		1.5×10^{-4}	3.83	3.82	1.5×10^{-4}
氰基乙酸	$CNCH_2COOH$				2.46	3.5×10^{-3}
氨基乙酸	NH_2CH_2COOH	K_1			2.35	4.5×10^{-3}
		K_2	1.7×10^{-10}	9.77	9.78	1.7×10^{-10}
丙　酸	CH_3CH_2COOH		1.3×10^{-5}	4.87	4.87	1.35×10^{-5}
丙烯酸	$CH_2=CHCOOH$		5.5×10^{-5}	4.26	4.26	5.5×10^{-5}
丙二酸	$HOOCCH_2COOH$	K_1	4.2×10^{-3}	1.38	2.85	1.41×10^{-3}
		K_2	2.1×10^{-6}	5.68	5.66	2.2×10^{-6}
乳　酸	$CH_3CH(OH)COOH$		1.5×10^{-4}	3.83	3.88	1.32×10^{-4}

续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[Ⅰ]①		文　献　[Ⅱ]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
甘 油 酸	$CH_2OHCHOHCOOH$		3.9×10^{-4}	3.52		
α-氨基丙酸	CH_3CHNH_2COOH	K_2	1.3×10^{-10}	9.89		
β-氨基丙酸	$NH_2(CH_2)_2COOH$	K_2	2.6×10^{-11}	10.58		
丁　　酸	$CH_3(CH_2)_2COOH$		1.5×10^{-5}	4.82	4.83	1.48×10^{-5}
异 丁 酸	$(CH_3)_2CHCOOH$		1.4×10^{-5}	4.86	4.85	1.41×10^{-5}
2-氯正丁酸	$CH_3CH_2CHClCOOH$				2.86	1.38×10^{-3}
2-氯异丁酸	$(CH_3)_2CHClCOOH$				2.98	1.05×10^{-3}
3-氯正丁酸	$CH_3CHClCH_2COOH$				4.05	8.9×10^{-5}
4-氯正丁酸	$CH_2ClCH_2CH_2COOH$				4.50	3.2×10^{-5}
酒 石 酸	$H_2C_4H_4O_6$ 内消旋	K_1			3.22	6.0×10^{-4}
		K_2			4.81	1.55×10^{-5}
	$H_2C_4H_4O_6$ 右旋	K_1	1.3×10^{-3}	2.89	3.04	9.1×10^{-4}
		K_2	3.0×10^{-5}	4.52	4.37	4.3×10^{-5}
糖　　酸	C_5H_9OCOOH				3.16	6.9×10^{-4}
丁 二 酸	$HOOC(CH_2)_2COOH$	K_1	6.2×10^{-5}	4.21	4.21	6.2×10^{-5}
		K_2	2.3×10^{-6}	5.63	5.64	2.3×10^{-6}
苹 果 酸	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	K_1	3.5×10^{-4}	3.46	3.40	4.0×10^{-4}
		K_2	8.9×10^{-6}	5.05	5.05	8.9×10^{-6}

续表

名　　称	分　子　式		文　献　[I]①		文　献　[II]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
丁烯酸	$CH_3CH=CHCOOH$		反式2.0×10^{-4}	4.69	4.69	2.0×10^{-4}
			顺式		4.41	3.9×10^{-5}
顺丁烯二酸	$HOOCHC=CHCOOH$	K_1	1.2×10^{-2}	1.92	1.92	1.2×10^{-2}
		K_2	6.0×10^{-7}	6.22	6.22	6.0×10^{-7}
反丁烯二酸	$HOOCHC=CHCOOH$	K_1	9.3×10^{-4}	3.03		
		K_2	4.2×10^{-5}	4.38		
正戊酸	$CH_3(CH_2)_3COOH$		1.4×10^{-5}	4.86		
异戊酸	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$		1.7×10^{-5}	4.78		
戊二酸	$HOOC(CH_2)_3COOH$	K_1	4.6×10^{-5}	4.34		
		K_2	5.4×10^{-6}	5.27		
谷氨酸	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	K_1			2.10	7.9×10^{-3}
		K_2	4.7×10^{-5}	4.33	4.07	8.5×10^{-5}
		K_3	8.7×10^{-11}	10.06	9.47	3.4×10^{-10}
己酸	$CH_3(CH_2)_4COOH$		1.3×10^{-5}	4.88	4.86	1.38×10^{-5}
己二酸	$HOOC(CH_2)_4COOH$	K_1	3.9×10^{-5}	4.41	4.43	3.7×10^{-5}
			5.3×10^{-6}	5.28	5.41	3.9×10^{-6}
柠檬酸	$H_3C_6H_5O_7$	K_1	7.4×10^{-4}	3.13	3.13	7.4×10^{-4}
		K_2	2.2×10^{-5}	4.66	4.76	1.7×10^{-5}
		K_3	4.0×10^{-7}	6.40	6.40	4.0×10^{-7}

续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[I]①		文　献　[I]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
赖氨酸	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	K_1			2.18	6.6×10^{-3}
		K_2			8.95	1.12×10^{-9}
		K_3			10.53	3.0×10^{-11}
葡萄糖酸	$CH_2(OH)(CHOH)_4COOH$		1.4×10^{-4}	3.86		
抗坏血酸	$C_6H_8O_6$	K_1	9.1×10^{-5}	4.04	4.17	6.8×10^{-5}
		K_2	4.6×10^{-12}	11.34	11.56	2.8×10^{-12}
苯　　酚	C_6H_5OH		1.0×10^{-10}	10.0	9.95	1.12×10^{-10}
甲基苯酚	$CH_3C_6H_4OH$	邻	6.3×10^{-11}	10.20	10.26	5.5×10^{-11}
		间	8.1×10^{-11}	10.09	10.00	1.0×10^{-10}
		对	5.5×10^{-11}	10.26	10.25	5.5×10^{-11}
硝基苯酚	$NO_2C_6H_4OH$	邻			7.23	5.9×10^{-8}
		间			8.40	4.0×10^{-9}
		对			7.15	7.1×10^{-8}
邻苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	K_1	3.6×10^{-10}	9.45	9.45	3.5×10^{-10}
		K_2	1.6×10^{-13}	12.80	12.08	8.3×10^{-13}
对苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	K_1	1.1×10^{-10}	9.96	10.0	1.0×10^{-10}
		K_2			12.0	1×10^{-12}
间苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	K_1	5.0×10^{-10}	9.30	9.44	3.6×10^{-10}

续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[I]①		文　献　[II]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
间苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	K_1	8.7×10^{-11}	11.06	12.32	4.8×10^{-13}
邻苯三酚	$C_6H_3(OH)_3$	K_1	8.9×10^{-13}	9.05	9.03	9.3×10^{-10}
		K_2	6.5×10^{-12}	11.19	12.63	2.3×10^{-13}
		K_3	1.0×10^{-14}	14.0		
苦味酸	$HOC_6H_2(NO_2)_3$		4.2×10^{-1}	0.38		
对氨基苯磺酸	$H_2NC_6H_4SO_3H$	K_a	6.3×10^{-4}	3.20	3.12	7.6×10^{-4}
庚　酸	$CH_3(CH_2)_5COOH$		1.3×10^{-5}	4.89		
苯甲酸	C_6H_5COOH		6.3×10^{-5}	4.20	4.21	6.2×10^{-5}
水杨酸	$C_6H_4OHCOOH$	K_1	1.1×10^{-3}	2.97	2.98	1.05×10^{-3}
		K_2	2.6×10^{-14}	13.59		
磺基水杨酸	$C_6H_3(OH)SO_3HCOOH$	K_1	3.1×10^{-3}	2.51		
		K_2	2.0×10^{-12}	11.70		
没食子酸	$C_6H_2(OH)_3COOH$	K_1	3.9×10^{-5}	4.41	4.34	4.6×10^{-5}
		K_2			8.85	1.41×10^{-9}
氯苯甲酸	ClC_6H_4COOH	邻			2.94	1.15×10^{-3}
		间			3.82	1.51×10^{-4}
		对			3.99	1.02×10^{-4}
溴苯甲酸	BrC_6H_4COOH	邻			2.85	1.41×10^{-3}

续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[Ⅰ]①		文　献　[Ⅱ]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
溴苯甲酸	BrC_6H_4COOH	间			3.81	1.55×10^{-4}
		对			4.00	1.0×10^{-4}
硝基苯甲酸	$NO_2C_6H_4COOH$	邻	6.8×10^{-3}	2.17	2.17	6.8×10^{-3}
		间	3.2×10^{-4}	3.49	3.49	3.2×10^{-4}
		对	3.7×10^{-4}	3.43	3.44	3.6×10^{-4}
邻氨基苯甲酸	$H_2NC_6H_4COOH$	K_1			2.05	8.9×10^{-3}
		K_2	1.1×10^{-5}	4.95	4.95	1.12×10^{-5}
间氨基苯甲酸	$H_2NC_6H_4COOH$	K_1			3.07	8.5×10^{-4}
		K_2	1.8×10^{-5}	4.74	4.74	1.8×10^{-5}
对氨基苯甲酸	$H_2NC_6H_4COOH$	K_1			2.38	4.2×10^{-3}
		K_2	1.4×10^{-5}	4.85	4.89	1.29×10^{-5}
邻苯二甲酸	$C_6H_4(COOH)_2$	K_1	1.2×10^{-3}	2.93	2.95	1.12×10^{-3}
		K_2	3.9×10^{-6}	5.41	5.41	3.91×10^{-6}
间苯二甲酸	$C_6H_4(COOH)_2$	K_1	2.0×10^{-4}	3.70	3.62	2.4×10^{-4}
		K_2	2.5×10^{-4}	4.60	4.60	2.5×10^{-5}
对苯二甲酸	$C_6H_4(COOH)_2$	K_1	2.9×10^{-4}	3.54	3.54	2.9×10^{-4}
		K_2	3.5×10^{-5}	4.46	4.46	3.5×10^{-5}
辛　　酸	$C_7H_{15}COOH$		1.3×10^{-5}	4.89	4.89	1.29×10^{-5}

续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[Ⅰ]①		文　献　[Ⅱ]②	
			K_a	pK_a	pK_a	K_a
苯乙酸	$C_6H_5CH_2COOH$				4.31	4.9×10^{-5}
苯乙醇酸	$C_6H_5CHOHCOOH$		4.3×10^{-4}	3.37		
肉桂酸	$C_6H_5CH=CHCOOH$	顺	1.3×10^{-4}	3.98	3.88	1.32×10^{-4}
		反	3.7×10^{-5}	4.43	4.44	3.6×10^{-5}
酚香酸	$CH_3OC_6H_4COOH$	邻			4.09	8.1×10^{-5}
		间			4.08	8.3×10^{-5}
		对			4.49	3.2×10^{-5}
樟脑二酸	$C_8H_{14}(COOH)_2$	K_1			4.57	2.7×10^{-5}
		K_2			5.10	7.9×10^{-6}
桂　　酸	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$		1.1×10^{-5}	4.95		
癸二酸	$HOOC(CH_2)_8COOH$	K_1	4.0×10^{-5}	4.40		
		K_2	6.0×10^{-6}	5.22		
2,3二硝基苯甲酸					1.85	1.41×10^{-2}
2,4二硝基苯甲酸					1.43	3.7×10^{-2}
2,5二硝基苯甲酸	$(NO_2)_2C_6H_3COOH$				1.62	2.4×10^{-2}
2,6二硝基苯甲酸					1.14	7.2×10^{-2}
3,4二硝基苯甲酸					2.82	1.51×10^{-3}
3,5二硝基苯甲酸					2.82	1.51×10^{-3}

①文献[Ⅰ] Лурье, Ю.Ю, Справочник по Аналитической химии, 5e, Химия, Москва, 1979, 321。

②文献[Ⅱ] 常文保，李克安编，简明分析化学手册，北京大学出版社，1981，88页。

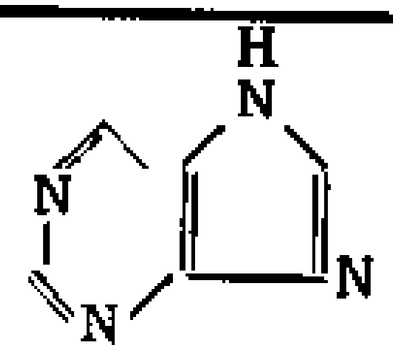
表 2-15　　无机、有机碱在水溶液中的离解常数K_b(25°C)

名　　称	分　　子　　式		文　献　[I]①		文　献　[II]②	
			K_b	pK_b	pK_b	K_b
氨　水	NH_3+H_2O		1.76×10^{-5}	4.755	4.75	1.8×10^{-5}
氢氧化银	AgOH		5.0×10^{-3}	2.30	3.96	1.10×10^{-4}
氢氧化钡	$Ba(OH)_2$	K_2	2.3×10^{-1}	0.64		
氢氧化铍	$Be(OH)_2$	K_2			10.30	5.0×10^{-11}
氢氧化钙	$Ca(OH)_2$	K_1			2.43	3.7×10^{-3}
		K_2	4.0×10^{-3}	1.40	1.40	4.0×10^{-2}
氢氧化铅	$Pb(OH)_2$	K_1	9.55×10^{-4}	3.02	3.02	9.5×10^{-4}
		K_2	3.0×10^{-8}	7.52		
氢氧化锌	$Zn(OH)_2$				3.02	9.5×10^{-4}
氢氧化锂	LiOH		6.8×10^{-1}	0.17		
羟　胺	NH_2OH		8.9×10^{-9}	8.05	8.04	9.1×10^{-9}
联　胺	$H_2N\text{-}NH_2$	K_1	9.3×10^{-7}	6.03	6.01	9.8×10^{-7}
		K_2			14.88	1.32×10^{-15}
甲　胺	$CH_3NH_2+H_2O$		4.6×10^{-4}	3.34	3.38	4.2×10^{-4}
二甲胺	$(CH_3)_2NH+H_2O$		5.4×10^{-4}	3.27	3.23	5.9×10^{-4}
尿　素	$CO(NH_2)_2+H_2O$		1.5×10^{-14}	13.82	13.9	1.3×10^{-14}
硫　脲	$CS(NH_2)_2+H_2O$		1.1×10^{-12}	11.97		
氨基脲	$H_2NCONHNH_2+H_2O$		2.7×10^{-11}	10.57		
胍	$(H_2N)_2CNH+H_2O$		3.55×10^{-1}	0.45		

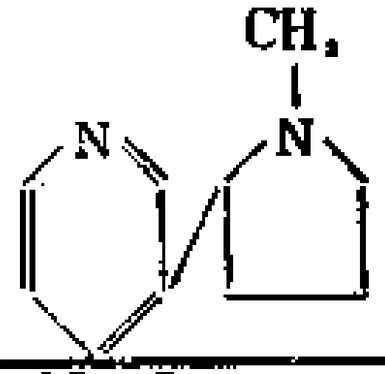
续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[Ⅰ]①		文　献　[Ⅱ]②	
			K_b	pK_b	pK_b	K_b
乙　胺	$CH_3CH_2NH_2+H_2O$		6.5×10^{-4}	3.19	3.37	4.3×10^{-4}
乙醇胺	$H_2NCH_2CH_2OH$		1.8×10^{-5}	4.75	4.5	3.0×10^{-5}
乙酰胺	H_2NCH_2CO				12.60	2.5×10^{-13}
乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2+H_2O$	K_1	1.2×10^{-4}	3.92	4.07	8.5×10^{-5}
		K_2	9.8×10^{-8}	7.01	7.15	7.1×10^{-8}
二乙胺	$(C_2H_5)_2NH+H_2O$		1.2×10^{-3}	2.91	3.07	8.5×10^{-4}
三甲胺	$(CH_3)_3N+H_2O$		6.5×10^{-5}	4.19	4.20	6.3×10^{-5}
丁　胺	$CH_3(CH_2)_2CH_2NH_2+H_2O$		6.0×10^{-4}	3.22		
戊　胺	$CH_3(CH_2)_4NH_2$				3.40	4.0×10^{-4}
吗　啉	$OCH_2CH_2NHCH_2CH_2$		2.1×10^{-6}	5.67		
吡咯烷	$NHCH_2CH_2CH_2CH_2$		1.9×10^{-3}	2.73		
吡　啶	$C_5H_5N+H_2O$		1.5×10^{-9}	8.82	8.74	1.8×10^{-9}
嘧　啶	$N=CHN=CHCH=CH+H_2O$		4.5×10^{-14}	13.35		
哌　啶	$CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2$				2.88	1.32×10^{-3}
哌　嗪	$NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2$	K_1	6.8×10^{-5}	4.17	4.18	6.6×10^{-5}
		K_2	3.6×10^{-9}	8.44	8.32	4.8×10^{-9}

续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[Ⅰ]①		文　献　[Ⅱ]②	
			K_b	pK_b	pK_b	K_b
喋　　呤			2.45×10^{-11}	11.61		
苯　　肼	$C_6H_5NHNH_2+H_2O$		1.6×10^{-9}	8.80		
二 丙 胺	$(C_3H_7)_2NH$		1.35×10^{-3}	2.85		
三 乙 胺	$(C_2H_5)_3N+H_2O$		1.0×10^{-3}	2.99	3.28	5.2×10^{-4}
三乙醇胺	$(CH_2CH_2OH)_3N$				6.24	5.8×10^{-6}
己　　胺	$CH_3(CH_2)_5NH_2$				3.44	3.6×10^{-4}
己 二 胺	$H_2N\text{-}(CH_2)_6NH_2$	K_1	1.3×10^{-3}	2.90	3.07	8.5×10^{-4}
		K_2	1.0×10^{-4}	4.0	4.17	6.8×10^{-5}
六次甲基四胺	$(CH_2)_6N_4+H_2O$		1.4×10^{-9}	8.87	8.87	1.35×10^{-9}
苯　　胺	$C_6H_5NH_2+H_2O$		4.3×10^{-10}	9.37	9.38	4.2×10^{-10}
苄 基 胺	$C_6H_5CH_2NH_2+H_2O$		2.1×10^{-5}	4.67		
甲 苯 胺	$CH_3C_6H_4NH_2+H_2O$	邻	2.8×10^{-10}	9.55		
		间	5.4×10^{-10}	9.27		
		对	1.2×10^{-9}	8.92		
氯 苯 胺	$H_2NC_6H_4Cl$	邻			10.36	4.4×10^{-11}
		间			10.66	2.2×10^{-11}
		对			10.01	9.8×10^{-11}

续表

名　　称	分　　子　　式		文　献　[Ⅰ]①		文　献　[Ⅱ]②	
			K_b	pK_b	pK_b	K_b
溴苯胺	$H_2NC_6H_4Br$	邻			11.40	4.0×10^{-12}
		间			10.49	3.2×10^{-11}
		对			10.09	8.1×10^{-11}
辛　胺	$CH_3(CH_2)_7CH_2NH_2$				3.35	4.5×10^{-4}
茴香胺	$H_2NC_6H_4OCH_3$	邻			9.51	3.1×10^{-10}
		间			9.80	1.58×10^{-10}
		对			9.71	1.9×10^{-10}
天门冬酰胺	$H_2NCOCH_2CH(NH_2)$-COOH	K_1			5.20	6.3×10^{-6}
		K_2			11.98	1.05×10^{-12}
吡　啉	$C_5H_5N+H_2O$		7.4×10^{-12}	9.13	9.12	7.6×10^{-10}
异喹啉	$C_9H_7N+H_2O$		2.4×10^{-9}	8.62		
α-萘胺	$C_{10}H_7NH_2+H_2O$		8.3×10^{-11}	10.08	10.08	8.3×10^{-11}
β-萘胺	$C_{10}H_7NH_2+H_2O$		1.3×10^{-10}	9.89	9.89	1.29×10^{-10}
二苯胺	$(C_6H_5)_2NH$		6.2×10^{-14}	13.21	13.1	8×10^{-14}
联苯胺	$NH_2C_6H_4$-$C_6H_4NH_2$	K_1	9.3×10^{-10}	9.03	9.30	5.0×10^{-10}
		K_2	5.6×10^{-11}	10.25	10.37	4.3×10^{-11}
煮　碱		K_1			6.13	7.4×10^{-7}
		K_2			10.85	1.41×10^{-11}

①文献[Ⅰ] Лурье, Ю.Ю, Справочник по Аналитической химии, 5е, Химия, Москва, 1979, 326。

②文献[Ⅱ] 常文保，李克安编，简明分析化学手册，北京大学出版社，1981，97页。

表 2-16　　强酸在不同浓度溶液中的酸度函数(H_0)值(25℃)

浓　度 (mol/L)	HNO_3	HCl	$HClO_4$	H_2SO_4	$H_3PO_4$①	HF
0.1	+0.98	+0.98		+0.83	+1.45	
0.25	+0.55	+0.55		+0.44	+1.15	
0.5	+0.21	+0.20		+0.13	+0.97	
0.75	−0.02	−0.03	−0.04	−0.07	+0.78	
1.0	−0.18	−0.20	−0.22	−0.26	+0.63	+1.29
1.5	−0.45	−0.47	−0.53	−0.56	+0.41	+1.04
2.0	−0.67	−0.69	−0.78	−0.84	+0.24	+0.91
2.5	−0.85	−0.87	−1.01	−1.12	+0.07	+0.74
3.0	−1.02	−1.05	−1.23	−1.38	−0.08	+0.60
3.5	−1.17	−1.23	−1.47	−1.62	−0.22	+0.49
4.0	−1.32	−1.40	−1.72	−1.85	−0.37	+0.40
4.5	−1.46	−1.58	−1.97	−2.06	−0.53	+0.34
5.0	−1.57	−1.76	−2.23	−2.28	−0.69	+0.28
5.5	−1.69	−1.93	−2.52	−2.51	−0.84	+0.21
6.0	−1.79	−2.12	−2.84	−2.76	−1.04	+0.15
6.5	−1.89	−2.34	−3.22	−3.03	−1.24	+0.08
7.0	−1.99	−2.56	−3.61	−3.32	−1.45	+0.02
7.5		−2.78	−3.98	−3.60	−1.66	−0.04
8.0		−3.00	−4.33	−3.87	−1.85	−0.11
8.5		−3.21	−4.69	−4.14	−2.04	−0.17
9.0		−3.39	−5.05	−4.40	−2.22	−0.24
9.5		−3.54	−5.42	−4.65	−2.40	−0.30
10.0		−3.68	−5.79	−4.89	−2.59	−0.36

① 在19℃下测定。

表 2-17　　一些普通试剂溶液在室温下的近似 pH 值

试剂名称	浓度 (mol/L)	pH	试剂名称	浓度 (mol/L)	pH
苯甲酸	饱和液	2.8	醋酸钾	0.1	9.7
硼酸	0.1	5.3	钾明矾	0.1	4.2
柠檬酸	0.1	2.1	碳酸氢钾	0.1	8.2
	0.01	2.6	碳酸钾	0.1	11.5
盐酸	0.1	1.1	柠檬酸二氢钾	0.1	3.7
草酸	0.1	1.3		0.02	3.8
水杨酸	饱和液	2.4	草酸氢钾	0.1	2.7
琥珀酸	0.1	2.7	磷酸二氢钾	0.1	4.5
酒石酸	0.1	2.0	醋酸钠	0.1	8.9
三氯乙酸	0.1	1.2	苯甲酸钠	0.1	8.0
氨水	0.1	11.3	碳酸氢钠	0.1	8.3
铵明矾	0.05	4.6	硫酸氢钠	0.1	1.4
氯化铵	0.1	4.6	碳酸钠	0.1	11.5
草酸铵	0.1	6.4		0.01	11.0
磷酸二氢铵	0.1	4.0	氢氧化钠	0.1	12.9
磷酸氢二铵	0.1	7.9	磷酸二氢钠	0.1	4.5
硫酸铵	0.1	5.5	磷酸氢二钠	0.1	9.2
硼砂	0.1	9.2	磷酸三钠	0.01	11.7
氢氧化钙	饱和液	12.4	硫酸	0.01	2.1

表 2-18　　标准缓冲溶液的 $pH_{(s)}$ 值(0～95℃)

温　度 (℃)	(1) 酒石酸氢钾 25℃饱和液	(2) 柠檬酸二氢钾 0.05mol/kg	(3) 邻苯二甲酸氢钾 0.05mol/kg	(4) KH_2PO_4, Na_2HPO_4, 0.025mol/kg	(5) KH_2PO_4, 0.008695mol/kg Na_2HPO_4, 0.03043mol/kg	(6) 硼　砂 0.01mol/kg	(7) $NaHCO_3$, Na_2CO_3, 0.025mol/kg
0	—	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317
5	—	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245
10	—	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179
15	—	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118
20	—	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062
25	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012
30	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966
35	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925
38	3.548	3.755	4.030	6.840	7.384	9.081	9.903
40	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889
45	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856
50	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011	9.828
55	3.554	—	4.075	6.834	—	8.985	—
60	3.560	—	4.091	6.836	—	8.962	—
70	3.580	—	4.126	6.845	—	8.921	—
80	3.609	—	4.164	6.859	—	8.885	—
90	3.650	—	4.205	6.877	—	8.850	—
95	3.674	—	4.227	6.886	—	8.833	—

注　表中(1)、(3)、(4)、(5)、(6)五种标准缓冲溶液的 $pH_{(s)}$ 值为IUPAC推荐的标准值。

表 2-19　　pH=1.00～10.00缓冲溶液的配制(Clark-Lubs系)

（均稀至100ml）

25ml 0.2mol/L KCl +xml 0.2mol/L HCl			50ml 0.1mol/L $KHC_8H_4O_4$ +xml 0.1mol/L HCl			50ml 0.1mol/L $KHC_8H_4O_4$ +xml 0.1mol/L NaOH			50ml 0.1mol/L KH_2PO_4 +xml 0.1mol/L NaOH			50ml浓度均为0.1mol/L H_3BO_3与KCl混合液 +xml 0.1mol/L NaOH		
pH	x(ml)	β	pH	x(ml)	β	pH	x(ml)	β	pH	x(ml)	β	pH	x(ml)	β
1.00	67.0	0.31	2.20	49.5	—	4.10	1.3	0.016	5.80	3.6	—	8.00	3.9	—
1.10	52.8	0.24	2.30	45.8	0.036	4.20	3.0	0.017	5.90	4.6	0.010	8.10	4.9	0.019
1.20	42.5	0.19	2.40	42.2	0.035	4.30	4.7	0.018	6.00	5.6	0.011	8.20	6.0	0.011
1.30	33.6	0.16	2.50	38.8	0.034	4.40	6.6	0.020	6.10	6.8	0.012	8.30	7.2	0.013
1.40	26.6	0.13	2.60	35.4	0.033	4.50	8.7	0.022	6.20	8.1	0.015	8.40	8.6	0.015
1.50	20.7	0.10	2.70	32.1	0.032	4.60	11.1	0.025	6.30	9.7	0.017	8.50	10.1	0.016
1.60	16.2	0.077	2.80	28.9	0.032	4.70	13.6	0.027	6.40	11.6	0.021	8.60	11.8	0.018
1.70	13.0	0.060	2.90	25.7	0.033	4.80	16.5	0.029	6.50	13.9	0.024	8.70	13.7	0.020
1.80	10.2	0.049	3.00	22.3	0.034	4.90	19.4	0.030	6.60	16.4	0.027	8.80	15.8	0.022
1.90	8.1	0.037	3.10	18.8	0.033	5.00	22.6	0.031	6.70	19.3	0.030	8.90	18.1	0.025
2.00	6.5	0.030	3.20	15.7	0.030	5.10	25.5	0.031	6.80	22.4	0.033	9.00	20.8	0.027
2.10	5.1	0.026	3.30	12.9	0.026	5.20	28.8	0.030	6.90	25.9	0.033	9.10	23.6	0.028
2.20	3.9	0.022	3.40	10.4	0.023	5.30	31.6	0.026	7.00	29.1	0.031	9.20	26.4	0.029
			3.50	8.2	0.020	5.40	34.1	0.025	7.10	32.1	0.028	9.30	29.3	0.028
			3.60	6.3	0.018	5.50	36.6	0.023	7.20	34.7	0.025	9.40	32.1	0.027
			3.70	4.5	0.017	5.60	38.8	0.020	7.30	37.0	0.022	9.50	34.6	0.024
			3.80	2.9	0.015	5.70	40.6	0.017	7.40	39.1	0.020	9.60	36.9	0.022
			3.90	1.4	0.014	5.80	42.3	0.015	7.50	41.1	0.018	9.70	38.9	0.019
			4.00	0.1	0.014	5.90	43.7	0.013	7.60	42.8	0.015	9.80	40.6	0.016
									7.70	44.2	0.012	9.90	42.2	0.015
									7.80	45.3	0.010	10.00	43.7	0.014
									7.90	46.1	0.007	10.10	45.0	0.013
									8.00	46.7	—	10.20	46.2	—

表 2-20　　pH=7.00～13.00缓冲溶液的组成、缓冲容量和稀释值

A液	0.1mol/L HCl x ml dpH/dt≈－0.028单位/℃ I=0.001x			0.1mol/L HCl x ml dpH/dt≈－0.008单位/℃ I=0.025				0.1mol/L NaOH x ml dpH/dt≈－0.008单位/℃ I=0.001(25+x)			
pH	x(ml)	β	ΔpH1/2	pH	x(ml)	β	ΔpH1/2	pH	x(ml)	β	ΔpH1/2
7.00	46.6	—	－0.02	8.00	20.5	—		9.20	0.9	—	
7.10	45.7	0.010		8.10	19.7	0.009	+0.07	9.30	3.6	0.027	+0.01
7.20	44.7	0.012		8.20	18.8	0.010		9.40	6.2	0.026	
7.30	43.4	0.013		8.30	17.7	0.011		9.50	8.8	0.025	
7.40	42.0	0.015		8.40	16.6	0.012		9.60	11.1	0.022	+0.01
7.50	40.3	0.017	－0.02	8.50	15.2	0.015	+0.05	9.70	13.1	0.020	
7.60	38.5	0.018		8.60	13.5	0.018		9.80	15.9	0.018	+0.01
7.70	36.6	0.020		8.70	11.6	0.020		9.90	16.7	0.016	
7.80	34.5	0.023		8.80	9.4	0.023	+0.04	10.00	18.3	0.014	
7.90	32.0	0.027		8.90	7.1	0.024		10.10	19.5	0.011	－0.01
8.00	29.2	0.029	－0.02	9.00	4.6	0.026	+0.02	10.20	20.5	0.009	0.00
8.10	26.2	0.031		9.10	2.0	—		10.30	21.3	0.008	
8.20	22.9	0.031						10.40	22.1	0.007	
8.30	19.9	0.029	－0.01					10.50	22.7	0.006	
8.40	17.2	0.026						10.60	23.3	0.005	
8.50	14.7	0.024						10.70	23.8	0.004	
8.60	12.4	0.022						10.80	24.25	—	
8.70	10.3	0.020	－0.01								
8.80	8.5	0.016									
8.90	7.0	0.014									
9.00	5.7	—	－0.01								

B液	0.1mol/L 三羟甲基氨基甲烷	0.025mol/L 硼砂	0.025mol/L 磷酸

续表

A液	0.1mol/L NaOH xml $dpH/dt \approx -0.009$单位/℃ $I=0.001(25+2x)$				0.1mol/L NaOH xml $dpH/dt \approx -0.025$单位/℃ $I=0.001(77+2x)$				0.2mol/L NaOH xml $dpH/dt \approx -0.033$单位/℃ $I=0.001(50+2x)$			
	pH	x (ml)	β	$\Delta pH_{1/4}$	pH	x (ml)	β	$\Delta pH_{1/4}$	pH	x (ml)	β	$\Delta pH_{1/4}$
	9.60	5.0	—	+0.02	10.90	3.3	—		12.00	6.0	0.028	−0.28
	9.70	6.2	0.013		11.00	4.1	0.009		12.10	8.0	0.042	
	9.80	7.6	0.014		11.10	5.1	0.011	−0.06	12.20	10.2	0.048	−0.28
	9.90	9.1	0.015	+0.03	11.20	6.3	0.012		12.30	12.8	0.060	
	10.00	10.7	0.016		11.30	7.6	0.014	−0.09	12.40	16.2	0.076	
	10.10	12.2	0.016	+0.04	11.40	9.1	0.017		12.50	20.4	0.094	−0.28
	10.20	13.8	0.015		11.50	11.1	0.022		12.60	25.6	0.12	
	10.30	15.2	0.014	+0.02	11.60	13.5	0.026		12.70	32.2	0.16	
	10.40	16.5	0.013		11.70	16.2	0.030	−0.15	12.80	41.2	0.21	−0.28
	10.50	17.8	0.013		11.80	19.4	0.034	−0.13	12.90	53.0	0.25	
	10.60	19.1	0.012		11.90	23.0	0.037		13.00	66.0	0.30	−0.27
	10.70	20.2	0.010	+0.03	12.00	26.9	—					
	10.80	21.2	0.009	0.00								
	10.90	22.0	0.008									
	11.00	22.7	—									
B液	0.05mol/L NaHCO₃				0.05mol/L Na₂HPO₄				0.2mol/L KCl 25ml			

注 1. dpH/dt为pH值对温度的变化率。

2. 缓冲溶液的组成：A液xml＋B液50ml稀至100ml。

表 2-21　　pH=2.0～12.0缓冲溶液的配制(Kolthoff系)(18℃)

A液	0.1mol/L KH_2Cit (10−x)ml		0.05mol/L 丁二酸 (10−x)ml		0.1mol/L KH_2PO_4 (10−x)ml		0.1mol/L KH_2Cit 25ml 总体积50ml		0.1mol/L KH_2Cit 25ml 总体积100ml		0.1mol/L KH_2Cit 25ml 总体积100ml		0.05mol/L $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ (100−x)ml		0.1mol/L Na_2HPO_4 50ml 总体积100ml	
	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)
	2.2	9.05	3.0	0.14	5.8	0.79	2.2	24.85	3.8	1.0	3.8	0.65	9.2	0.0	11.0	8.26
	2.4	8.03	3.2	0.35	6.0	1.23	2.4	21.70	4.0	4.50	4.0	4.4	9.4	35.7	11.2	12.00
	2.6	7.00	3.4	0.60	6.2	1.70	2.6	18.40	4.2	8.15	4.2	8.6	9.6	55.5	11.4	17.34
	2.8	5.78	3.6	0.95	6.4	2.22	2.8	15.10	4.4	11.85	4.4	13.5	9.8	66.7	11.6	24.50
	3.0	4.45	3.8	1.37	6.6	2.78	3.0	11.80	4.6	15.75	4.6	18.0	10.0	75.4	11.8	33.30
	3.2	3.00	4.0	1.78	6.8	3.33	3.2	8.60	4.8	19.60	4.8	22.8	10.2	82.15	12.0	43.2
	3.4	1.70	4.2	2.22	7.0	3.77	3.4	5.35	5.0	23.35	5.0	27.4	10.4	86.9		
	3.6	0.41	4.4	2.62	7.2	4.19	3.6	2.10	5.2	27.10	5.2	31.2	10.6	91.5		
			4.6	3.00	7.4	4.50			5.4	30.50	5.4	34.9	10.8	94.75		
			4.8	3.35	7.6	4.83			5.6	34.00	5.6	38.3	11.0	97.3		
			5.0	3.68	7.8	5.08			5.8	37.2	5.8	41.7				
			5.2	3.95	8.0	5.35			6.0	40.6	6.0	44.1				
			5.4	4.21	8.2	5.70										
			5.6	4.43	8.4	6.13										
			5.8	4.60	8.6	6.60										
					8.8	7.24										
					9.0	8.25										
					9.2	9.50										

B液	0.1mol/L H_3Cit x(ml)	0.05mol/L $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ x(ml)	0.05mol/L $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ x(ml)	0.1mol/L HCl x(ml)	0.1mol/L NaOH x(ml)	0.05mol/L $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$ x(ml)	0.1mol/L Na_2CO_3 x(ml)	0.1mol/L NaOH x(ml)

表 2-22　　pH＝1.0～12.0缓冲溶液的制备（Sörensen系）（c_B, mol/L）

缓冲液的组成	A液 (10.0−x)ml + B液 x ml											
A液	0.1 NH_2CH_2COOH +0.1NaCl		0.1NH_2CH_2COOH +0.1NaCl		0.1Na_3Cit		0.1Na_3Cit		0.2$Na_2B_4O_7$		0.2$Na_2B_4O_7$		$\frac{1}{15}KH_2PO_4$	
x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH	x(ml)	pH
10.0	1.04	0.5	8.58	10.0	1.04	0.0	4.95	5.5	7.62	0.0	9.24	0.0	(4.50)
9.0	1.15	1.0	8.93	9.0	1.17	0.5	5.02	5.0	7.94	1.0	9.36	0.25	5.29
8.0	1.25	2.0	9.36	8.0	1.42	1.0	5.11	4.5	8.14	2.0	9.50	0.5	5.59
7.0	1.42	3.0	9.71	7.0	1.93	2.0	5.31	4.0	8.29	3.0	9.68	1.0	5.91
6.0	1.65	4.0	10.14	6.67	2.27	3.0	5.57	3.5	8.51	4.0	9.97	2.0	6.24
5.0	1.93	4.5	10.48	6.0	2.97	4.0	5.97	3.0	8.68	5.0	11.08	3.0	6.47
4.0	2.28	4.9	11.07	5.5	3.36	4.5	6.33	2.5	8.80	6.0	12.38	4.0	6.64
3.0	2.61	5.0	11.31	5.25	3.53	4.75	6.68	2.0	8.91			5.0	6.81
2.0	2.92	5.1	11.57	5.0	3.69			1.5	9.01			6.0	6.98
1.0	3.34	5.5	12.10	4.5	3.95			1.0	9.09			7.0	7.17
0.5	4.68	6.0	12.40	4.0	4.16			0.5	9.17			8.0	7.38
		7.0	12.67	3.0	4.45			0.0	9.24			9.0	7.73
		8.0	12.86	2.0	4.65							9.5	8.04
		9.0	12.97	1.0	4.83							10.0	(9.18)
		10.0	13.07	0.5	4.89								
				0.0	4.96								
B液	0.1HCl		0.1NaOH		0.1HCl		0.1NaOH		0.1HCl		0.1NaOH		$\frac{1}{15}Na_2HPO_4$	

表 2-23　　适　用　缓　冲　溶　液　的　配　制

缓冲试剂	pH	配制方法
氯乙酸—氢氧化钠	2.2	于100mlc($CH_2ClCOOH$)=2mol/L溶液中，加8gNaOH，用20%NaOH调至pH=9，再加500mlc($CH_2ClCOOH$)=2mol/L，溶液混匀
	2.4	50g$CH_2ClCOOH$溶于440ml水中，再加入结晶醋酸钠25g摇匀
	2.8	c($CH_2ClCOOH$)=1mol/L与c(NH_4OH)=1mol/L按2:1体积混合
	3.0	9.45g氯乙酸及68g$NaAc\cdot 3H_2O$溶于水后，加水稀释至1500ml
邻苯二甲酸氢钾—盐酸	3.0	10.21g$KHC_8H_4O_4$溶于少量水，加203.2mlc(HCl)=0.1mol/L，加水至1L
	4.0	20.42g$KHC_8H_4O_4$溶于水，加入5.33ml0.15mol/LNaOH溶液，加水至2L
六次甲基四胺—盐酸	5.0	360g六次甲基四胺溶于水中，加170ml浓HCl，用水稀释至1L
	5.5	200g六次甲基四胺加水溶解，加浓HCl 40ml，加水至1L
	5.7	40g六次甲基四胺，加100ml水溶解，加浓HCl 4ml
	5.8	1%六次甲基四胺水溶液
醋酸铵—醋酸	4.0	136gNH_4Ac溶于水后，加入15ml冰HAc，加水至1L
	4.2	77gNH_4Ac溶于水后，加入59ml冰HAc，加水至1L
	4.5	200gNH_4Ac溶于水后，加入200ml冰HAc，加水至1L
	5.0	200mlc(NH_4Ac)=1mol/L与110mlc(HAc)=1mol/L溶液混合
	5.5	c(HAc)=1mol/L与c(NH_4Ac)=1mol/L按1:8体积混合
	5.8	取80gNH_4Ac溶于水中，加入6.5ml冰HAc，加水至1L
	6.0	c(HAc)=4mol/L与c(NH_4Ac)=4mol/L按1:10体积混合
	7.0	194mlc(NH_4Ac)=4mol/L与6mlc(HAc)=4mol/L溶液混合

续表

缓冲试剂	pH	配制方法
醋酸钠—醋酸	2.6	结晶醋酸钠14.6g溶于水中，加入冰HAc 416ml，加水至1L
	2.8	结晶醋酸钠25g溶于水中，加冰HAc400ml，加水至1L
	3.0	结晶醋酸钠25g溶于水中，加冰HAc280ml，加水至1L
	3.7	c(HAc)=1mol/L与c(NaAc)=1mol/L溶液按9:1混合
	3.8	无水醋酸钠80g溶于水中，加冰HAc200ml，加水至1L
	4.0	无水醋酸钠32g溶于水中，加冰HAc120ml，加水至1L
	4.2	无水醋酸钠32g溶于水中，加冰HAc50ml，加水至1L
	4.3	c(NaAc)=0.05mol/L溶液与c(HAc)=0.1mol/L溶液等体积混合
	4.5	1份c(NaAc)=0.1mol/L与2份c(HAc)=0.1mol/L溶液混合
	4.6	结晶醋酸钠238g溶于水，加冰HAc115ml，加水至1L
	4.7	结晶醋酸钠40.8g溶于300ml水中，加冰HAc18ml
	4.8	无水醋酸钠136g溶于水中，加冰HAc66ml，加水至2L
	5.0	无水醋酸钠160g溶于水中，加冰HAc60ml，加水至1L
	5.0	710ml$c$(NaAc)=0.2mol/L与290ml$c$(HAc)=0.2mol/L溶液混合
	5.1	结晶醋酸钠215g溶于水中，加冰HAc60ml，加水至1L
	5.2	4份c(NaAc)=0.1mol/L与1份c(HAc)=0.1mol/L溶液混合
	5.5	c(HAc)=1mol/L与c(NaAc)=1mol/L溶液按1:12混合
	5.5	结晶醋酸钠200g溶于水中，加冰HAc9ml，加水至1L
	5.8	81.6g无水醋酸钠溶于3L水中，加冰HAc3ml

续表

缓冲试剂	pH	配置方法
醋酸钠—醋酸	5.9	1份$c(HAc)=0.2mol/L$与19份$c(NaAc)=0.2mol/L$溶液混合
	6.0	1750ml$c(NaAc)=4mol/L$与130ml$c(HAc)=4mol/L$溶液混合
	6.4	$c(HAc)=4mol/L$与$c(NaAc)=4mol/L$溶液按1+40混合
四硼酸钠—硼酸	7.2	15g硼砂和115gH_3BO_3溶于5L水中
	7.6	11.16gH_3BO_3+1.91g硼砂+2.63gNaCl，加水溶解，稀释至1L
	9.0	32.4g硼砂溶于300ml水中，加入75ml0.1mol/LHCl，稀至500ml
	10.0	取32g硼砂与3.2gNaOH，用水溶解并稀释至1L
氯化铵—氨水	8.0	1mol/L$NH_4\cdot H_2O$与1mol/LNH_4Cl溶液按1+16混合
	8.3	$c(NH_4\cdot H_2O)=0.1mol/L$与$c(NH_4Cl)=0.1mol/L$溶液按1+4混合
	9.0	55gNH_4Cl溶于水中，加入60ml浓氨水，加水至1L
	9.2	54gNH_4Cl溶于水中，加入63ml浓氨水，加水至1L
	9.5	54gNH_4Cl溶于水中，加入70ml浓氨水，加水至1L
	10.0	54gNH_4Cl溶于水中，加入350ml浓氨水，加水至1L
	10.0	67.5gNH_4Cl溶于水中，加入570ml浓氨水，加水至1L
	10.5	20gNH_4Cl溶于水中，加入500ml浓氨水，加水至1L
	10.8	35gNH_4Cl溶于水中，加入350ml浓氨水，加水至1L
	10.9	10.7gNH_4Cl溶于水中，加入590ml浓氨水，加水至1L
氢氧化钠	12～13	$c(NaOH)=0.01$～$0.1mol/L$的溶液

注　以上配制的缓冲溶液，未经pH校正。

表 2-24　　酸　碱　指　示　剂

序号	名　称	分　子　式	pH变色范围	颜色变化	配　制　方　法
1	二(1-萘酚)苯酚	$C_{27}H_{18}O_4$	0.0～1.0	绿一黄	0.05%乙醇(70%)溶液
2	孔雀绿	$C_{23}H_{25}N_2Cl$	0.0～2.0	黄一绿	0.1%水溶液
3	甲基绿	$C_{54}H_{50}N_6Cl_4$	0.1～2.3	黄一绿蓝	0.05%水溶液
4	甲酚红	$C_{21}H_{18}O_5S$	0.2～1.8	红一黄	0.04%或0.1%乙醇(50%)溶液
5	结晶紫	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	0.8～2.6	绿一蓝	0.1%或1%乙醇溶液
6	专利蓝V	$C_{27}H_{31}O_7N_2S_2Na$	0.8～3.0	黄一蓝	0.1%水溶液
7	甲基紫	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	1.0～1.5	绿一蓝	0.1%或0.5%水溶液
8	二苯胺偶氮苯	$C_{12}H_{10}N_2$	1.1～2.8	紫红一黄	0.01%乙醇(50%)溶液
9	酸性间胺黄	$C_{12}H_{11}O_3SNa$	1.2～2.3	红一黄	0.1%水溶液
10	间甲酚紫	$C_{21}H_{18}O_5S$	1.2～2.8	红一黄	0.04%乙醇(20%)溶液
11	百里酚蓝	$C_{27}H_{30}O_5S$	1.2～2.8	红一黄	0.1%乙醇(20%)溶液
12	对二甲苯酚蓝	$C_{29}H_{34}O_5S$	1.2～2.8	红一棕	0.05%乙醇(20%)溶液
13	五甲氧基红	$C_{21}H_{22}O_5$	1.2～3.2	红紫一无色	0.1%乙醇(70%)溶液
14	金莲橙OO	$C_{16}H_{13}O_4N_2SNa$	1.3～3.2	红一黄	0.1%(或1%)水溶液
15	茜素黄R	$C_{13}H_9O_5N_2Na$	1.9～3.3	红一黄	0.1%水溶液
16	2，6-二硝基酚	$C_6H_4O_5N_2$	1.7～4.4	无色一黄	0.1%乙醇(70%)溶液
17	2，4-二硝基酚	$C_6H_4O_5N_2$	2.0～4.7	无色一黄	0.1%乙醇溶液
18	二甲基黄	$C_{14}H_{15}N_3$	2.9～4.0	红一黄	0.1%乙醇(90%)溶液
19	甲基橙	$C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$	3.1～4.4	红一黄	0.1%水溶液
20	溴酚蓝	$C_{19}H_{10}O_5SBr_2$	3.0～4.6	黄一紫	0.1%乙醇(20%)溶液

续表

序号	名　称	分　子　式	pH变色范围	颜色变化	配　制　方　法
21	乙 基 橙	$C_{16}H_{19}O_3N_2SNa$	3.1～4.6	红一橙	0.1%水溶液
22	刚 果 红	$C_{32}H_{22}O_6N_6S_2Na_2$	3.0～5.2	蓝一红	0.1%水溶液
23	对乙氧基菊橙	$C_{14}H_{14}ON_4 \cdot HCl$	3.5～5.5	红一黄	0.1%乙醇(20%)溶液
24	α-萘酚红	$C_{14}H_{12}N_2$	3.7～5.0	红一黄	0.1%乙醇(70%)溶液
25	茜素红S	$C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$	3.7～5.2	黄一紫	0.1%水溶液
26	溴甲酚绿(蓝)	$C_{21}H_{14}C_6SBr_4$	3.8～5.4	黄一蓝	0.1%乙醇(20%)溶液
27	2，5-二硝基酚	$C_6H_4O_5N_2$	4.0～5.8	无色一黄	0.1%乙醇(70%)溶液
28	甲 基 红	$C_{15}H_{15}O_2N_3$	4.4～6.2	红一黄	0.1%乙醇(60%)溶液
29	氯 酚 红	$C_{19}H_{12}O_5SCl_2$	4.8～6.4	黄一紫红	0.1%乙醇(20%)溶液
30	邻硝基酚	$C_6H_5O_3N$	5.0～7.0	无色一黄	0.1%乙醇(50%)溶液
31	溴 酚 红	$C_{19}H_{12}O_5SBr_2$	5.2～6.8	黄一红	0.1%乙醇(20%)溶液
32	溴甲酚紫	$C_{21}H_{16}O_5SBr_2$	5.2～6.8	黄一紫红	0.1%乙醇(20%)溶液
33	对硝基酚	$C_6H_5O_3N$	5.6～7.6	无色一黄	0.1%水溶液
34	溴百里酚蓝	$C_{27}H_{28}O_5SBr_2$	6.0～7.6	黄一蓝	0.1%乙醇(20%)溶液
35	玫瑰红酸	$C_{24}H_{16}O_5$	6.2～8.0	黄一红	0.5%乙醇(50%)溶液
36	酚　　红	$C_{19}H_{14}O_5S$	6.4～8.2	黄一红	0.1%乙醇(20%)溶液
37	中 性 红	$C_{15}H_{17}N_4Cl$	6.8～8.0	红一橙黄	0.1%乙醇(20%)溶液
38	间硝基酚	$C_6H_5O_3N$	6.8～8.6	无色一黄	0.3%乙醇溶液
39	甲 酚 红	$C_{21}H_{18}O_5S$	7.0～8.8	亮黄一紫红	0.04%或0.1%乙醇(50%)溶液

续表

序号	名　称	分　子　式	pH变色范围	颜色变化	配　制　方　法
40	α-萘酚酞	$C_{32}H_{14}O_4$	7.3～8.7	淡橙—绿蓝	0.1%乙醇(70%)溶液
41	姜 黄 素	$C_{21}H_{20}O_6$	7.4～9.2	黄—棕红	0.1%乙醇(96%)溶液
42	橙 黄 Ⅱ	$C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$	7.6～8.9	黄绿—粉红	0.1%水溶液
43	百里酚蓝	$C_{27}H_{30}O_5S$	8.0～9.6	黄—蓝	0.1%乙醇(20%)溶液
44	邻甲酚酞	$C_{22}H_{18}O_4$	8.2～9.8	无色—红	0.2%乙醇(90%)溶液
45	酚　酞	$C_{20}H_{14}O_4$	8.2～10.0	无色—红	0.1%乙醇(60%)溶液
46	对二甲苯酚酞	$C_{24}H_{22}O_4$	9.3～10.5	无色—靛蓝	0.1%乙醇(90%)溶液
47	百里酚酞	$C_{28}H_{30}O_4$	9.4～10.6	无色—蓝	0.1%乙醇(90%)溶液
48	尼 罗 蓝	$C_{20}H_{20}ON_2Cl$	10.1～11.1	蓝—红	0.1%水溶液
49	茜素红S	$C_{14}H_7O_7SNa\cdot H_2O$	10.0～12.0	紫—淡黄	0.1%水溶液
50	麦 酚 紫	$C_{21}H_{18}O_6N_2S_2Na_2$	10.0～12.1	橙黄—紫	0.04%水溶液
51	茜素黄GG	$C_{13}H_9O_5N_2Na$	10.0～12.1	无—黄	0.1%水溶液
52	茜素黄R	$C_{13}H_9O_5N_2Na$	10.1～12.1	亮黄—淡紫	0.1%水溶液
53	姜 黄 素	$C_{21}H_{20}O_6$	10.2～11.8	棕红—橙黄	0.1%乙醇(96%)溶液
54	金莲橙O	$C_{12}H_9O_5N_2SNa$	11.0～13.0	黄—橙棕	0.1%水溶液
55	孔 雀 绿	$C_{23}H_{25}N_2Cl$	11.5～13.2	蓝绿—无色	0.1%水溶液
56	靛蓝二磺酸钠	$C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$	11.6～14.0	蓝—黄	0.05%水溶液
57	三硝基苯甲酸	$C_7H_3O_8N_3$	12.0～13.4	无色—橙	0.1%乙醇或水溶液
58	三硝基苯	$C_6H_3O_6N_3$	12.2～14.0	无色—橙	0.1%乙醇(90%)溶液

表 2-25　　复 合 酸 碱 指 示 剂

复合指示剂的溶液组成	变色点 (pH)	酸色	碱色	备　　注
1份0.1%甲基黄乙醇溶液 1份0.1%亚甲基蓝乙醇溶液	3.25	蓝紫	绿	pH3.2　蓝紫 pH3.4　绿
1份0.1%六甲氧基三苯基甲醇乙醇溶液 1份0.1%甲基绿乙醇溶液	4.0	紫	绿	pH4.0　蓝紫
1份0.1%甲基橙水溶液 1份0.25%靛蓝二磺酸钠水溶液	4.1	紫	绿	
1份0.1%甲基橙水溶液 1份0.1%苯胺蓝水溶液	4.3	紫	绿	
1份0.1%溴甲酚绿钠盐水溶液 1份0.02%甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝绿	pH3.5　黄 pH4.05　绿黄 pH4.3　浅绿
3份0.1%溴甲酚绿乙醇溶液 1份0.2%甲基红乙醇溶液	5.1	酒红	绿	
1份0.2%甲基红乙醇溶液 1份0.1%亚甲基蓝乙醇溶液	5.4	红紫	绿	pH5.2　红紫 pH5.4　暗蓝 pH5.6　暗绿
1份0.1%氯酚红钠盐水溶液 1份0.1%苯胺蓝水溶液	5.8	绿	紫	pH5.8　淡紫
1份0.1%溴甲酚绿钠盐水溶液 1份0.1%氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝紫	pH5.4　蓝绿 pH5.8　蓝 pH6.0　蓝带紫 pH6.2　蓝紫
1份0.1%溴甲酚紫钠盐水溶液 1份0.1%溴百里酚蓝钠盐水溶液	6.7	黄	紫蓝	pH6.2　黄紫 pH6.6　紫 pH6.8　蓝紫
2份0.1%溴百里酚蓝钠盐水溶液 1份0.1%石蕊精水溶液	6.9	紫	蓝	
1份0.1%中性红乙醇溶液 1份0.1%亚甲基蓝乙醇溶液	7.0	紫蓝	绿	pH7.0　紫蓝

续表

复合指示剂的溶液组成	变色点(pH)	酸色	碱色	备注
1份0.1%中性红乙醇溶液 1份0.1%溴百里酚蓝乙醇溶液	7.2	玫瑰	绿	pH7.0 玫瑰 pH7.2 浅红 pH7.4 暗绿
2份0.1%氮紫蓝乙醇(50%)溶液 1份0.1%酚红乙醇(50%)溶液	7.3	黄	紫	pH7.2 橙 pH7.4 紫 放置后颜色逐渐退去
1份0.1%溴百里酚蓝钠盐水溶液 1份0.1%酚红钠盐水溶液	7.5	黄	紫	pH7.2 暗绿 pH7.4 淡紫 pH7.6 深紫
1份0.1%甲酚红钠盐水溶液 3份0.1%百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄	紫	pH8.2 玫瑰 pH8.4 紫
2份0.1%1-萘酚酞乙醇溶液 1份0.1%甲酚红乙醇溶液	8.3	浅红	紫	pH8.2 淡紫 pH8.4 深紫
1份0.1%1-萘酚酞乙醇溶液 3份0.1%酚酞乙醇溶液	8.9	浅红	紫	pH8.6 浅绿 pH9.0 紫
1份0.1%酚酞乙醇溶液 2份0.1%甲基绿乙醇溶液	8.9	绿	紫	pH8.8 浅蓝 pH9.0 紫
1份0.1%百里酚蓝乙醇(50%)溶液 3份0.1%酚酞乙醇(50%)溶液	9.0	黄	紫	黄—绿—紫
1份0.1%百里酚酞乙醇溶液 1份0.1%酚酞乙醇溶液	9.9	无色	紫	pH9.6 玫瑰 pH10 紫
1份0.1%酚酞乙醇溶液 2份0.2%尼罗蓝乙醇溶液	10.0	蓝	红	pH10 紫
2份0.1%百里酚酞乙醇溶液 1份0.1%茜紫黄R乙醇溶液	10.2	黄	紫	
2份0.2%尼罗蓝水溶液 1份0.1%茜紫黄R乙醇溶液	10.8	绿	红棕	

第 3 章　络合平衡与络合滴定

3.1　络合物与氨羧络合剂

3.1.1　分析化学中的络合物

含有配位键，具有一定稳定性，不易离解的复杂离子，称为络离子，而含有络离子（或络合分子）的化合物称为络合物。

（1）简单配位络合物

配位体中只含一个可提供电子对的配位原子(如:F^-、:CN^-、:NH_3)称为单齿配位体。金属离子与单齿配位体所形成的化合物，称为简单配位络合物。单齿配位体与金属离子结合时，只有一个结合点，因而单齿配位体与金属离子所形成的络合物不及由多齿配位体所形成的络合物（即螯合物）稳定。

（2）螯合物

一个络合剂分子中含有两个或两个以上的配位原子，可提供两对以上电子的配位体（如乙二胺、EDTA等）称为多齿配位体。多齿配位体以配位键与金属离子结合时，每个配位体与金属离子将有两个以上的结合点，这样就可形成环状结构的化合物，配位体好似蟹钳一样抓住中心金属离子，这种环状络合物称为螯合物。

由于螯合物具有环状结构，因此其稳定性比一般简单配位络合物要高得多。螯合物的稳定性与环的大小和成环数有关。螯合物的环上有几个原子，就称为几员环，一般五员环或六员环的螯合物比较稳定。当配位原子相同时，形成的环越多，螯合物越稳定。

3.1.2　氨羧络合剂

与金属离子形成螯合物的多齿配位体，称为螯合剂（络合剂）。广泛用于络合滴定的氨基三乙酸（NTA）、乙二胺四乙

酸（EDTA）、乙二醇二乙醚二胺四乙酸（EGTA）等称为氨羧络合剂。

EDTA是乙二胺四乙酸的简称，用H_4Y表示。由于EDTA在水中溶解度很小，故通常把它制成二钠盐，一般也简称EDTA，或叫EDTA二钠盐，用$Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$表示。

当H_4Y溶解于水时，如果溶液的酸度很高，它的两个羧基可再接受H^+，形成H_6Y^{2+}，这样它就相当于六元酸（EDTA本身是四元酸），有六级离解常数，即

$$K_{1.}=10^{-0.9} \qquad K_{2.}=10^{-1.6} \qquad K_{3.}=10^{-2.0}$$

$$K_{4.}=10^{-2.67} \qquad K_{5.}=10^{-6.16} \qquad K_{6.}=10^{-10.26}$$

EDTA在水溶液中总是以H_6Y^{2+}、H_5Y^+、H_4Y、H_3Y^-、H_2Y^{2-}、HY^{3-}和Y^{4-}等七种型体存在。在pH＜1的强酸性溶液中，EDTA主要以H_6Y^{2+}型体存在；在pH＝2.67～6.16的溶液中，主要以H_2Y^{2-}型体存在；在pH＞10.26的碱性介质中，主要以Y^{4-}型体存在。各种型体的分布系数与pH的关系如图3-1所示。

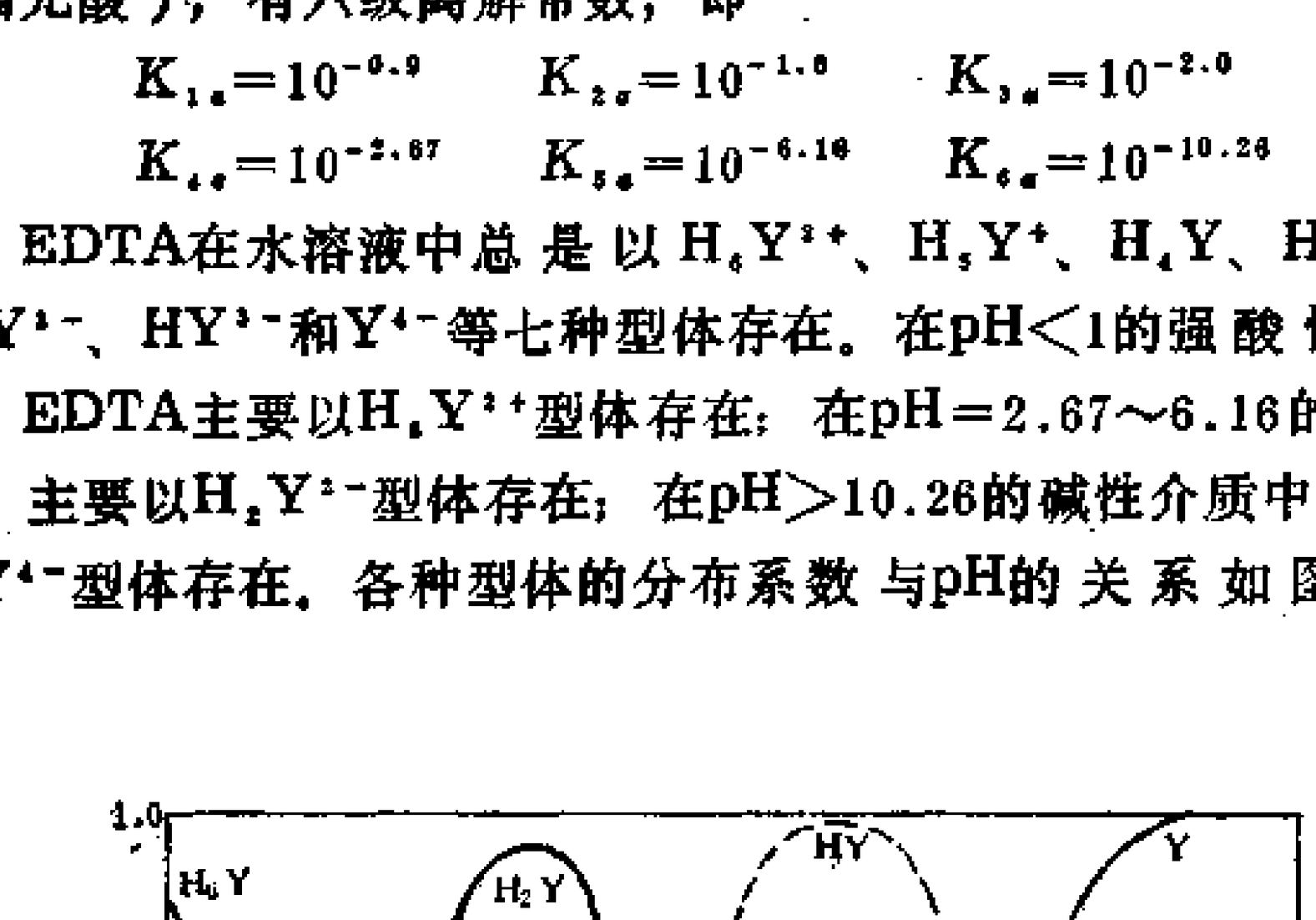


图 3-1 EDTA各种型体的分布图

3.2 络 合 平 衡

3.2.1 络合物的稳定常数

在大多数情况下，金属离子与EDTA均形成1:1的络合物，络合平衡反应如下：

$$M+Y \rightleftharpoons MY \text{（为简化计，略去电荷）}$$

平衡常数
$$K_{MY}=\frac{[MY]}{[M][Y]} \qquad (3-1)$$

K_{MY}称为金属-EDTA络合物的稳定常数（或称形成常数）。此值越大，络合物越稳定。反之，其逆反应平衡常数

$K'_{MY}=\frac{[M][Y]}{[MY]}$，称为金属-EDTA络合的不稳定常数。很明显，$K_{MY}=\frac{1}{K'_{MY}}$。

金属离子与其他络合剂(L)形成ML_n型络合物，ML_n型络合物是逐级形成的，它在水溶液中存在一系列的络合平衡，各级络合反应存在相对应的络合平衡常数。

ML_n型络合物的逐级形成反应与总反应如下：

① 逐级形成反应

$$M+L \rightleftharpoons ML$$
$$ML+L \rightleftharpoons ML_2$$
$$\vdots$$
$$ML_{n-1}+L \rightleftharpoons ML_n$$

② 总形成反应

$$M+L \rightleftharpoons ML$$
$$M+2L \rightleftharpoons ML_2$$
$$\vdots$$
$$M+nL \rightleftharpoons ML_n$$

ML_n的逐级稳定常数与累积稳定常数表示如下：

逐级稳定常数		累积稳定常数	
$K_1=\frac{[ML]}{[M][L]}$	(3-2a)	$\beta_1=\frac{[ML]}{[M][L]}$	(3-3a)
$K_2=\frac{[ML_2]}{[ML][L]}$	(3-2b)	$\beta_2=\frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$	(3-3b)
$\vdots$		$\vdots$	

$$K_n=\frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}\quad(3\text{-}2c)\qquad \beta_n=\frac{[ML_n]}{[M][L]^n}\quad(3\text{-}3c)$$

络合物(ML_n)的累积稳定常数与逐级稳定常数的关系如下：

$$\beta_1=K_1 \qquad (3\text{-}4)$$

$$\beta_2=K_1\cdot K_2 \qquad (3\text{-}5)$$

$$\vdots$$

$$\beta_n=K_1K_2\cdots K_n \qquad (3\text{-}6)$$

将（3-4）～（3-6）式转换为对数式：

$$\lg\beta_1=\lg K_1 \qquad (3\text{-}7)$$

$$\lg\beta_2=\lg K_1+\lg K_2 \qquad (3\text{-}8)$$

$$\vdots$$

$$\lg\beta_n=\lg K_1+\lg K_2+\cdots+\lg K_n \qquad (3\text{-}9)$$

络合物累积稳定常数β_1、$\beta_2\cdots\beta_n$在络合平衡处理中十分重要，它越大表示络合物愈稳定。

ML_n型最后一级累积稳定常数又叫做总的稳定常数；最后一级累积不稳定常数又叫做总的不稳定常数，对于1:n型络合物总的稳定常数与总的不稳定常数互为倒数。

$$K_{稳}=\frac{[ML_n]}{[M][L]^n}=\beta_n \qquad (3\text{-}10)$$

$$K_{不稳}=\frac{[M][L]^n}{[ML_n]}=\frac{1}{K_{稳}} \qquad (3\text{-}11)$$

或

$$\lg K_{稳}=\lg\beta_n=pK_{不稳} \qquad (3\text{-}12)$$

3.2.2 各级络合物的分布系数

设溶液中M离子的总浓度为c_M，配位体的总浓度为c_L，由（3-3a）～（3-3c）式可得各级络合物的浓度。

$$[ML]=\beta_1[M][L]$$

$$[ML_2]=\beta_2[M][L]^2$$

$$\vdots$$

$$[ML_n]=\beta_n[M][L]^n$$

根据物料平衡：

$$c_M=[M]+[ML]+[ML_2]+\cdots+[ML_n]$$

$$=[M](1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n) \qquad (3\text{-}13a)$$

$$c_M=[M]\left(1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i\right) \qquad (3\text{-}13b)$$

根据分布系数 δ 的定义得到：

$$\delta_M=\frac{[M]}{c_M}=\frac{[M]}{[M]\left(1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i\right)}=\frac{1}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i} \qquad (3\text{-}14)$$

$$\delta_{ML}=\frac{[ML]}{c_M}=\frac{\beta_1[L]}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i} \qquad (3\text{-}15)$$

$$\delta_{ML_2}=\frac{[ML_2]}{c_M}=\frac{\beta_2[L]^2}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i} \qquad (3\text{-}16)$$

$$\vdots$$

$$\delta_{ML_n}=\frac{[ML_n]}{c_M}=\frac{\beta_n[L]^n}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i} \qquad (3\text{-}17)$$

$$\delta_M+\delta_{ML}+\delta_{ML_2}+\cdots+\delta_{ML_n}=1 \qquad (3\text{-}18)$$

由（3-14）～（3-17）式可见：各种型体络合物的分布系数仅是络合剂[L]的函数，而与c_M无关。由络合剂的平衡浓度和各级络合物的累积稳定常数就可算出各种型体络合物及金属离子的分布系数。

例 3-1 试计算Cl^-浓度为 0.1mol/L 时，$[HgCl_n]^{2-n}$ 各级络离子的分布系数，并绘制分布系数图。

解 查表3-5汞氯络合物各级累积稳定常数为

$\lg\beta_1\sim\beta_4$分别为6.74，13.22，14.07，15.07。

$$1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i=1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\beta_3[L]^3+\beta_4[L]^4$$

$$=1+10^{6.74-1}+10^{13.22-1\times2}+10^{14.07-1\times3}$$

$$+10^{15.07-1\times4}$$

$$=1+10^{5.74}+10^{11.22}+10^{11.07}+10^{11.07}$$

$$=4.0\times10^{11}$$

$$\delta_{Hg^{2+}}=\frac{1}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}=\frac{1}{4.0\times10^{11}}$$

$$=2.5\times10^{-12}$$

$$\delta_{HgCl^+}=\frac{\beta_1[L]}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}=\frac{10^{6.74-1}}{4.0\times10^{11}}$$

$$=1.38\times10^{-6}$$

$$\delta_{HgCl_2}=\frac{\beta_2[L]^2}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}=\frac{10^{13.22-1\times2}}{4.0\times10^{11}}$$

$$=4.15\times10^{-1}$$

$$\delta_{HgCl_3^-}=\frac{\beta_3[L]^3}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}=\frac{10^{14.07-1\times3}}{4.0\times10^{11}}$$

$$=2.94\times10^{-1}$$

$$\delta_{HgCl_4^{2-}}=\frac{\beta_4[L]^4}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}=\frac{10^{15.07-1\times4}}{4.0\times10^{11}}$$

$$=2.94\times10^{-1}$$

根据不同的Cl^-浓度值，可算出一系列对应的逐级络合物的分布系数值，并绘制出$[HgCl_n]^{2-n}$络合物的分布图，见图3-2。

3.2.3 平均配位数

平均配位数$\bar{n}$表示金属离子络合配位体的平均数，是络合平衡中另一个重要函数，又称它为拜耶仑形成函数。

设金属离子的总浓度为c_M，配位体的总浓度为c_L，配位体的平衡浓度为[L]，则

$$\bar{n}=\frac{c_L-[L]}{c_M} \qquad (3-19)$$

将c_L和c_M的物相平衡方程式代入上式中得到，

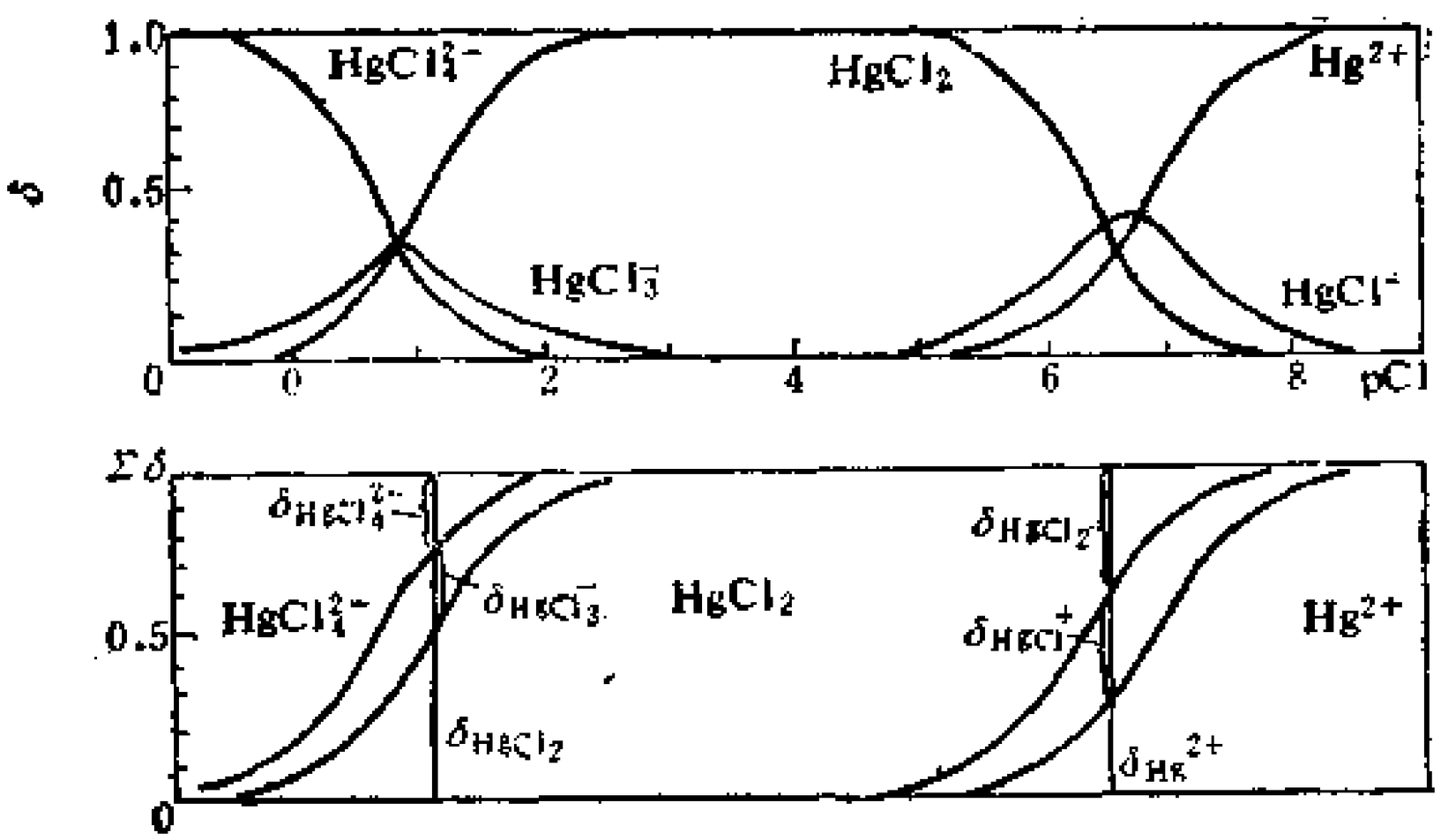


图 3-2 $[HgCl_n]^{2-n}$络合物分布图

$$\bar{n}=\frac{([L]+(ML)+2[ML_2]+\cdots+n[ML_n])-[L]}{[M]+[ML]+[ML_2]+\cdots+[ML_n]}$$

$$=\frac{[M](\beta_1[L]+2\beta_2[L]^2+\cdots+n\beta_n[L]^n)}{[M](1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n)}$$

(3-20 a)

$$\bar{n}=\frac{\sum_{i=1}^{n} i\beta_i[L]^i}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i} \qquad (3\text{-}20\ b)$$

由(3-20)式可见，$\bar{n}$也仅是[L]的函数。(3-20 a)式将$\bar{n}$与络合物各级累积常数$\beta_1\sim\beta_n$联系起来，若通过实验测定一系列的$\bar{n}$与[L]对应值，就可用图解法或计算法求出$\beta_1\sim\beta_n$值，络合物稳定常数的测定，常使用$\bar{n}$这个函数。

平均配位数$\bar{n}$还可用如下形式表示：

$$\bar{n}=\frac{c_L-[L]}{c_M}=\frac{[ML]+2[ML_2]+\cdots+n[ML_n]}{c_M}$$

$$\bar{n}=\delta_{ML}+2\delta_{ML_2}+\cdots+n\delta_{ML_n} \qquad (3\text{-}21)$$

由(3-21)式可知，若知道某[L]值下的各级络合物的分布系数δ_{ML}、$\delta_{ML_2}\cdots\delta_{ML_n}$，则可按上式计算$\bar{n}$值。

例 3-2 当[Cl^-]为$10^{-3.20}$和$10^{-4.20}$mol/L时，试计算汞(Ⅱ)氯络离子的平均配位数。

解 查表3-5得$\lg\beta_1$～β_4为6.74、13.22、14.07、15.07。

当[Cl^-]$=10^{-3.20}$mol/L时，

$$\bar{n}=\frac{\sum_{i=1}^{4} i\beta_i[Cl^-]^i}{1+\sum_{i=1}^{4}\beta_i[Cl^-]^i}$$

$$=\frac{10^{6.74-3.20}+2\times10^{13.22-3.20\times2}+3\times10^{14.07-3.20\times3}+4\times10^{15.07-3.20\times4}}{1+10^{6.74-3.20}+10^{13.22-3.20\times2}+10^{14.07-3.20\times3}+10^{15.07-3.20\times4}}$$

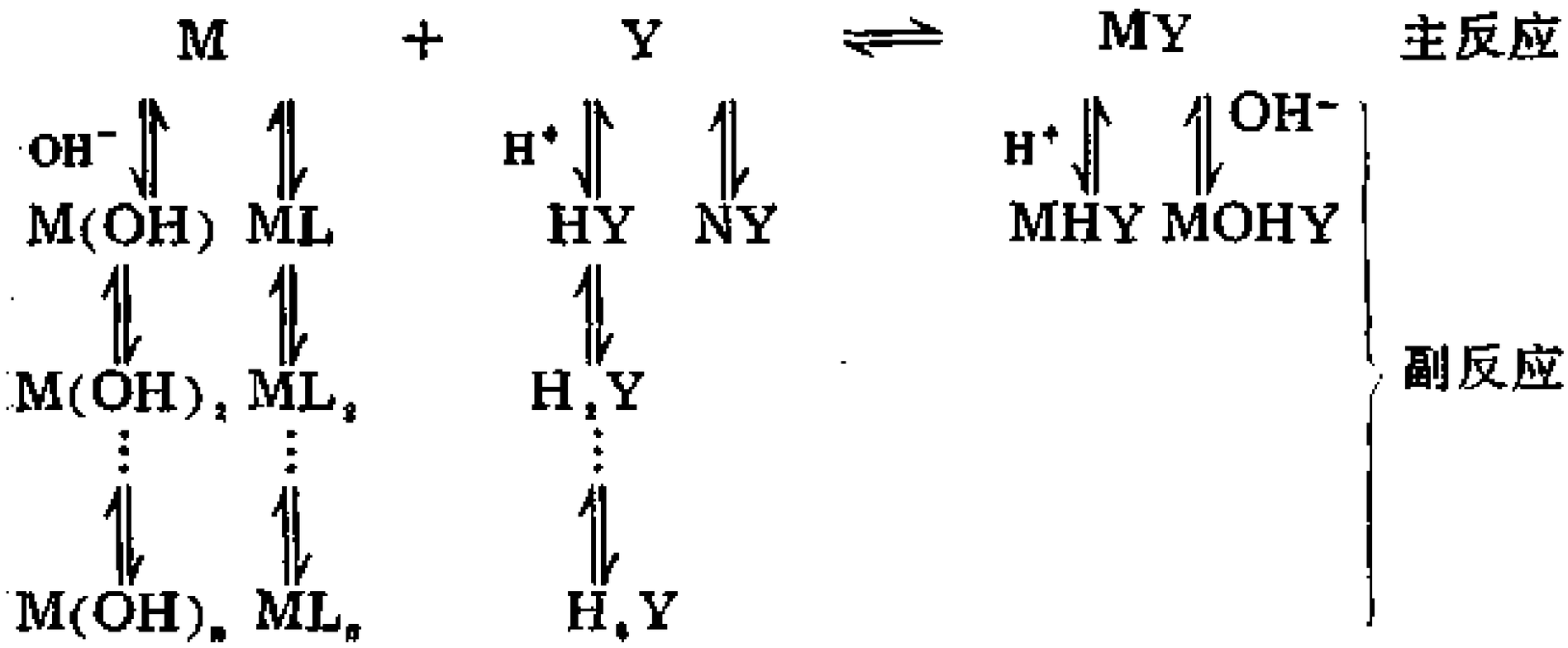
$$=\frac{10^{3.54}+2\times10^{6.82}+3\times10^{4.47}+4\times10^{2.27}}{1+10^{3.46}+10^{6.82}+10^{4.47}+10^{2.27}}$$

$$=2.004\approx2.0$$

同样可计算出当[Cl^-]$=10^{-4.20}$mol/L时，$\bar{n}=1.996\approx2.0$。

3.3 络合反应的副反应系数

络合滴定中所涉及的化学平衡比较复杂，除了被测金属离子M与EDTA滴定剂(Y)之间的主反应外，同时还可能存在下列各种副反应。



M、Y及MY的各种副反应进行的程度，可由副反应系数大小显示出来，下面分别加以讨论。

3.3.1 络合剂Y的酸效应与酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$

EDTA(Y)是一种广义的碱，当M与Y进行络合反应时，如有H^+存在，就会与Y结合，形成它的共轭酸。此时，Y的平衡浓度降低，故使主反应受到影响。这种由于H^+存在使配位体参加主反应能力降低的现象，称为酸效应。H^+引起副反应时的副反应系数称为酸效应系数，通常用$\alpha_{L(H)}$表示，对于EDTA则用$\alpha_{Y(H)}$表示。

$\alpha_{Y(H)}$表示未参加络合反应的EDTA的总浓度[Y′]是其平衡浓度[Y]的多少倍。

$$\alpha_{Y(H)}=\frac{[Y']}{[Y]} \qquad (3\text{-}22)$$

$\alpha_{Y(H)}$值越大，表示Y的平衡浓度越小，即其副反应越严重。酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$可用EDTA络合剂的质子化常数K_i^H或累积质子化常数β_i^H来表示。

络合剂Y与H^+反应，逐级形成HY、$H_2Y\cdots H_6Y$氢络合物，其相应的质子化常数如下：

$$Y+H^+\rightleftharpoons HY \quad K_1^H=\frac{[HY]}{[H][Y]}$$

$$HY+H^+\rightleftharpoons H_2Y \quad K_2^H=\frac{[H_2Y]}{[HY][H]}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$H_5Y+H\rightleftharpoons H_6Y \quad K_6^H=\frac{[H_6Y]}{[H][H_5Y]}$$

K_1^H、$K_2^H\cdots K_6^H$为络合剂Y的逐级质子化常数，它与累积质子化常数β_i^H的关系是：

$$\beta_i^H=K_1^HK_2^H\cdots K_n^H$$

将K_i^H与β_i^H应用到酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$表达式中得到：

$$\begin{aligned}\alpha_{Y(H)}&=1+K_1^H[H]+K_1^HK_2^H[H]^2+\cdots+K_1^HK_2^H\cdots K_n^H[H]^n\\&=1+\beta_1^H[H]+\beta_2^H[H]^2+\cdots+\beta_n^H[H]^n\end{aligned} \qquad (3\text{-}23)$$

酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$或$\alpha_{L(H)}$也可用酸的离解常数来表示。n元

酸H_2L的$\alpha_{L(H)}$值等于它的分布系数δ_0的倒数，根据δ_0的计算方法可推导出酸效应系数的计算式：

$$\text{一元酸}\quad \alpha_{L(H)}=1+[H^+]/K_{a} \qquad (3\text{-}24)$$

$$\text{二元酸}\quad \alpha_{L(H)}=1+\frac{[H^+]}{K_{2a}}+\frac{[H^+]^2}{K_{1a}K_{2a}} \qquad (3\text{-}25)$$

$$\text{三元酸}\quad \alpha_{L(H)}=1+\frac{[H^+]}{K_{3a}}+\frac{[H^+]^2}{K_{2a}K_{3a}}+\frac{[H^+]^3}{K_{1a}K_{2a}K_{3a}} \qquad (3\text{-}26)$$

若将（3-24）～（3-26）式改写为如下形式，就更能显明酸效应系数对溶液中pH值的依赖关系。

$$\text{一元弱酸}\quad \alpha_{L(H)}=1+10^{pK_a-pH} \qquad (3\text{-}27)$$

$$\text{二元弱酸}\quad \alpha_{L(H)}=1+10^{pK_{2a}-pH}+10^{pK_{1a}+pK_{2a}-2pH} \qquad (3\text{-}28)$$

$$\text{三元弱酸}\quad \alpha_{L(H)}=1+10^{pK_{3a}-pH}+10^{pK_{2a}+pK_{3a}-2pH}+10^{pK_{1a}+pK_{2a}+pK_{3a}-3pH} \qquad (3\text{-}29)$$

例 3-3 试计算pH＝2时氟化物（NH_4F）的酸效应系数。

解 已知pH＝2，查表2-13得$pK_{a(HF)}=3.17$

$$\alpha_{F(H)}=1+10^{pK_a-pH}=1+10^{3.17-2}=10^{1.17}$$

所以 $\lg\alpha_{F(H)}=1.17$

氟化物的酸效应系数$\lg\alpha_{F(H)}$为1.17与表3-11值一致。

例 3-4 试计算pH＝5时$DCyTA$的酸效应系数。

解 查表3-10 $\lg K_1^H\sim K_4^H$分别为11.78、6.20、3.60、2.51。

$$\lg\beta_1^H=11.78$$

$$\lg\beta_2^H=11.78+6.20=17.98$$

$$\lg\beta_3^H=11.78+6.20+3.60=21.58$$

$$\lg\beta_4^H=11.78+6.20+3.60+2.51=24.09$$

$$\alpha_{Y(H)}=1+\beta_1^H[H]+\beta_2^H[H]^2+\beta_3^H[H]^3+\beta_4^H[H]^4$$

$$=1+10^{11.78-5}+10^{17.98-5\times2}+10^{21.58-5\times3}+10^{24.09-5\times4}$$

$$= 1 + 10^{6.78} + 10^{7.98} + 10^{6.56} + 10^{4.09}$$

$$= 10^{8.1}$$

$$\lg\alpha_{Y(H)} = 8.9$$

pH＝5时，$DCyTA$的酸效应系数为8.0。

络合剂的酸效应系数$\lg\alpha_{L(H)}$与pH的关系如图3-3所示。

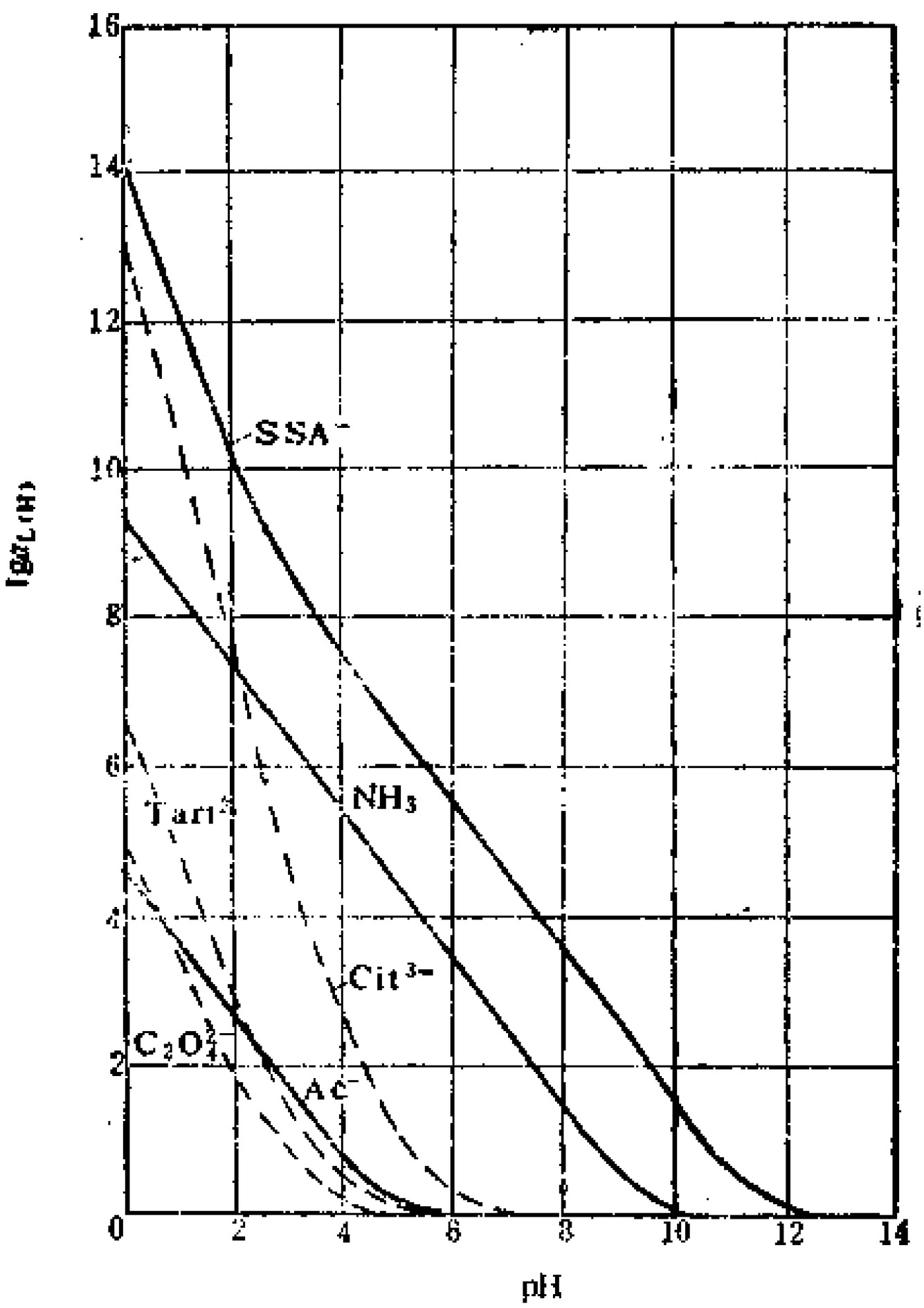


图 3-3　络合剂的酸效应系数$\lg\alpha_{L(H)}$与pH的关系

由图3-3中的曲线可见，溶液的酸度越大（或pH愈小），络合剂的酸效应系数就越大，溶液中有效的络合剂浓度则变得愈小，络合能力亦愈低。

3.3.2 络合剂Y与干扰离子N的副反应和副反应系数

在络合滴定的溶液中，除M与Y的主反应外，共存的干扰离子N也能与络合剂Y反应，这一反应也可看作Y的一种副反应。共存离子引起的副反应称为共存离子效应，其副反应系数用$\alpha_{Y(N)}$表示。关于共存离子的影响将在3.8.1节中讨论。

3.3.3 金属离子M的副反应和副反应系数

（1）金属离子的络合效应和络合效应系数

当M与Y反应时，溶液中如有另一络合剂L存在，则也能与M形成络合物，使主反应受到影响，这种由于其它络合剂存在使金属离子M参加主反应能力降低的现象，称为络合效应。络合剂引起副反应时的副反应系数称为络合效应系数，用$\alpha_{M(L)}$表示。

$$\alpha_{M(L)}=\frac{[M']}{[M]} \qquad (3\text{-}30)$$

因
$$[M']=[M]+[ML]+[ML_2]+\cdots+[ML_n]$$
$$=[M](1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n)$$

故
$$\alpha_{M(L)}=1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n \qquad (3\text{-}31)$$

式中 $[M']$——没有参加主反应的金属离子的总浓度；

$[M]$——游离金属离子浓度；

β_j——逐级络合物的累积稳定常数；

$\alpha_{M(L)}$——金属离子的副反应系数。

当L作为M离子的辅助络合剂时，$\alpha_{M(L)}$称为金属离子的络合效应系数；当L作为消除共存干扰离子的掩蔽剂时，$\alpha_{M(L)}$又可称为掩蔽效应系数；当在高pH值下用EDTA滴定金属离子时，OH^-与M离子形成金属羟络合物，此时L就代表OH^-，$\alpha_{M(OH)}$就称为金属离子的水解效应系数。

金属离子的$\lg\alpha_{M(NH_3)}$，$-\lg[NH_3]$和$\lg\alpha_{M(OH)}$-pH曲线如图3-4和图3-5所示。

例 3-5 在$c(Al^{3+})=0.02mol/L$溶液中，加入氟化钠固体，使溶液中游离的F^-浓度为0.1mol/L，试计算Al^{3+}的络合效

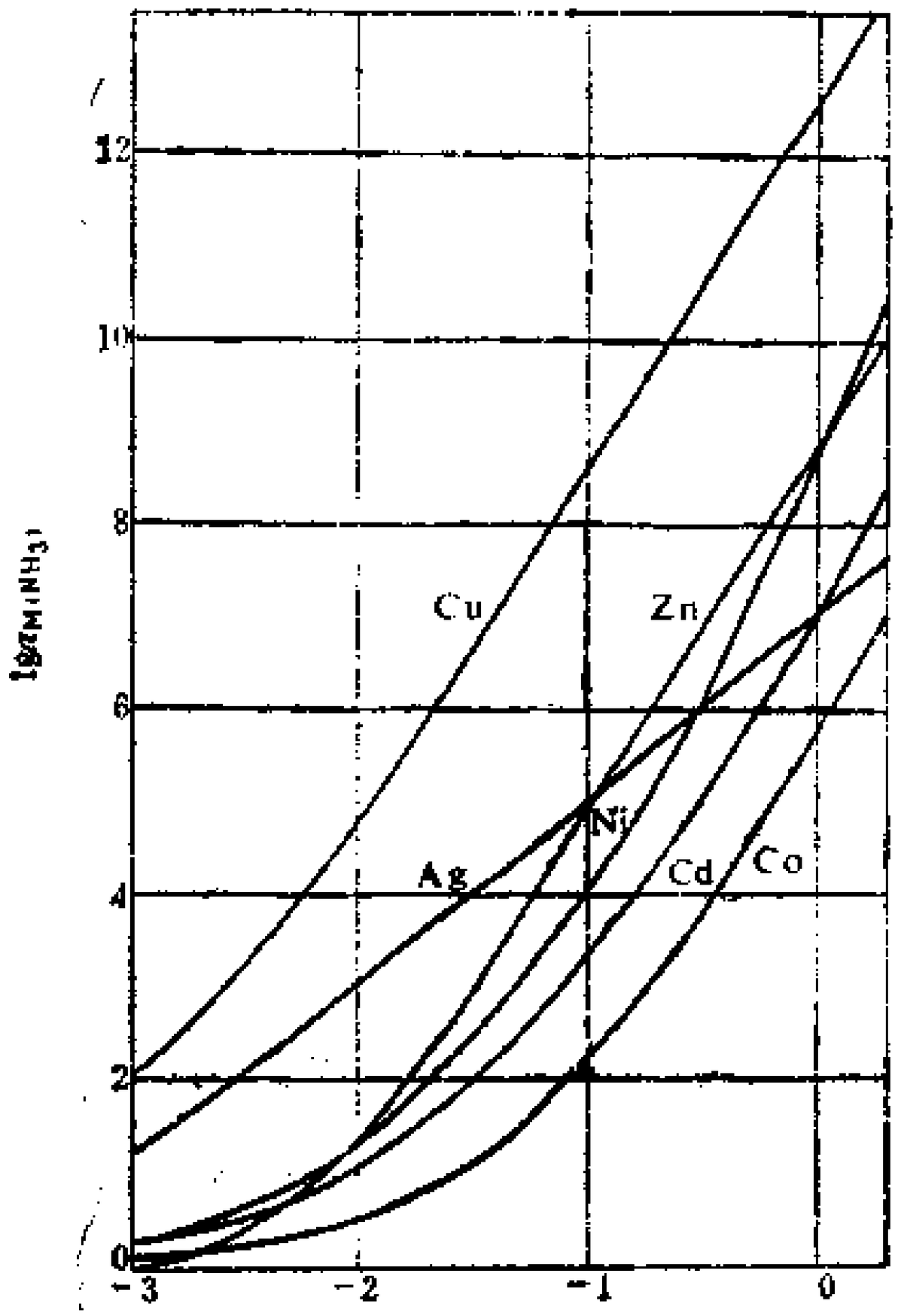


图 3-4　金属离子的络合效应系数$\lg\alpha_{M(NH_3)}$与$\lg[NH_3]$的关系

应系数及有效Al^{3+}浓度。

解　已知$c(Al^{3+})=0.02mol/L$，$c(F^-)=0.1mol/L$；查表3-5得$\lg\beta_1\sim\beta_6$为6.16、11.2、15.1、17.8、19.2、19.24。

$$\alpha_{Al(F)}=1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_6[L]^6$$

$$=1+10^{6.16-1}+10^{11.2-1\times2}+10^{15.1-1\times3}$$

$$+10^{17.8-1\times4}+10^{19.2-1\times5}+10^{19.24-1\times6}$$

$$=1+10^{5.16}+10^{9.2}+10^{12.1}+10^{13.8}+10^{14.2}+10^{13.24}$$

$$=10^{14.38}$$

$$[Al^{3+}]=\frac{c_{Al^{3+}}}{\alpha_{Al(F)}}=\frac{2\times10^{-2}}{10^{14.38}}=8.3\times10^{-17}\ mol/L$$

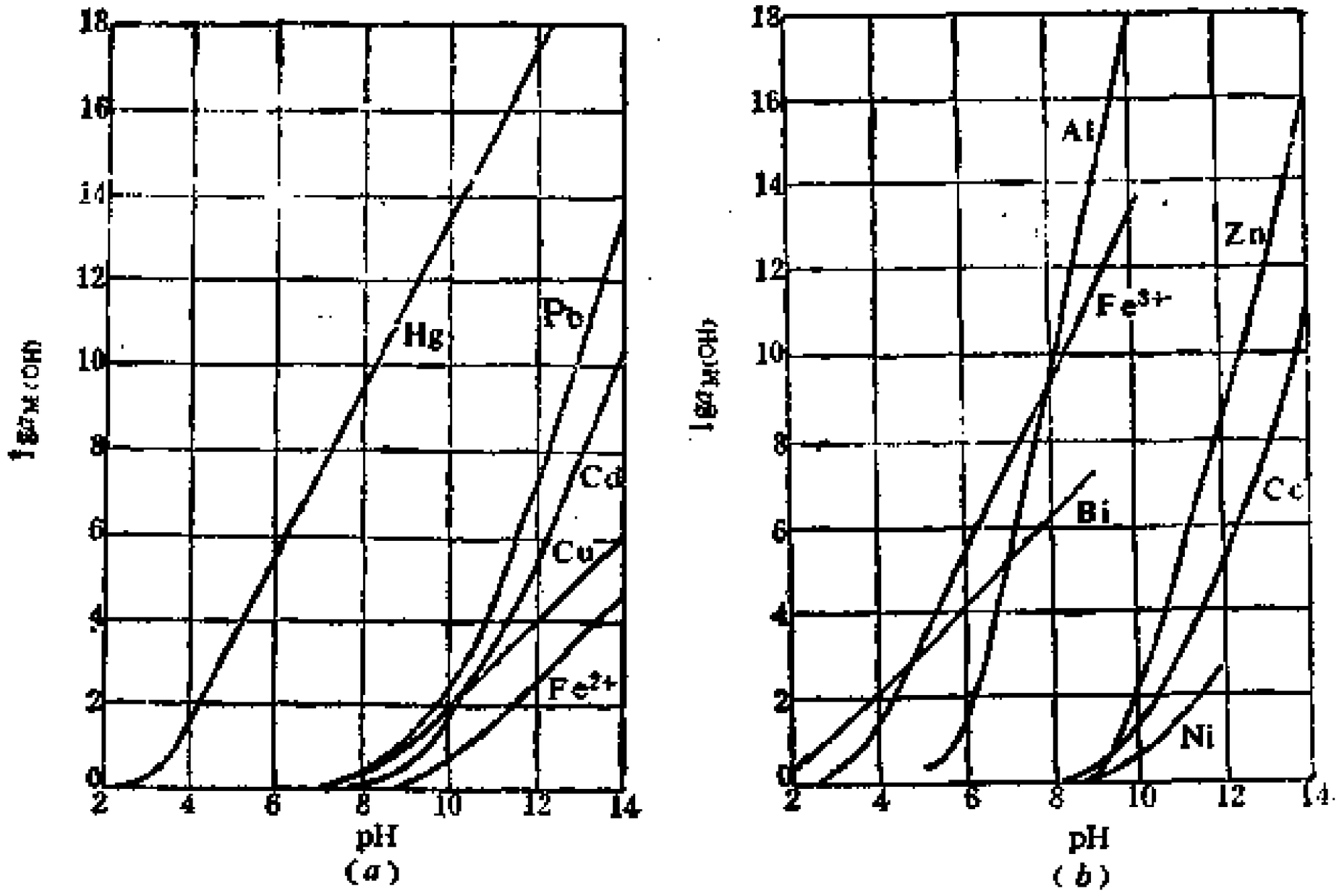


图 3-5　金属离子的水解效应系数$\lg\alpha_{M(OH)}$与pH值的关系

在0.1mol/L F^-溶液中，Al^{3+}的络合效应系数为 $10^{14.35}$，溶液中有效Al^{3+}浓度为8.3×10^{-17}mol/L，可认为Al^{3+}已被F^-掩蔽完全。

例 3-6　计算pH＝12时Fe^{3+}的水解效应系数。

解　已知pH＝12，pOH＝2；查表3-5得$\lg\beta_1=11.0$，$\lg\beta_2=21.7$。

$$\alpha_{Fe(OH)}=1+\beta_1[OH^-]+\beta_2[OH^-]^2$$
$$=1+10^{11-2}+10^{21.7-2\times2}=10^{17.7}$$

当pH＝12时，Fe^{3+}的水解效应系数$\lg\alpha_{Fe(OH)_2}=17.7$，与表3-12中数值相同。

（2）总副反应系数α_M

若溶液中有两种络合剂L和A同时对金属离子M产生副反应，则其影响可用M的总副反应系数α_M表示：

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

$$+\frac{[M]+[MA]+\cdots+[MA_n]}{[M]}-\frac{[M]}{[M]}$$

$$=\alpha_{M(L)}+\alpha_{M(A)}-1 \qquad (3\text{-}32a)$$

$$\alpha_M\approx\alpha_{M(L)}+\alpha_{M(A)} \qquad (3\text{-}32b)$$

若溶液中有多种络合剂L_1，$L_2\cdots L_n$同时对金属离子M产生副反应，则M的总副反应系数α_M为：

$$\alpha_M=\alpha_{M(L_1)}+\alpha_{M(L_2)}+\cdots+\alpha_{M(L_n)}-(n-1)$$

$$\approx\alpha_{M(L_1)}+\alpha_{M(L_2)}+\cdots+\alpha_{M(L_n)} \qquad (3\text{-}33)$$

例 3-7 分别计算pH＝9、pH＝11与$[NH_3]=0.1mol/L$时的α_{Zn}值。

解 查表3-5得$\lg\beta_1\sim\beta_4$为2.27、4.61、7.01、9.06；查表3-12pH＝9时，$\alpha_{Zn(OH)}=0.2$；pH＝11时，$\alpha_{Zn(OH)}=5.4$。按（3-31）式计算$\alpha_{Zn(NH_3)}$：

$$\alpha_{Zn(NH_3)}=1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2+\beta_3[NH_3]^3+\beta_4[NH_3]^4$$

$$=1+10^{2.27-1}+10^{4.61-1\times2}+10^{7.01-1\times3}+10^{9.06-1\times4}$$

$$=1+10^{1.17}+10^{2.61}+10^{4.01}+10^{5.06}=10^{5.10}$$

pH＝9时，$\alpha_{Zn}=\alpha_{Zn(NH_3)}+\alpha_{Zn(OH)}-1$

$$=10^{5.10}+10^{0.2}-1=10^{5.10}$$

pH＝11时，$\alpha_{Zn}=10^{5.1}+10^{5.4}-1=10^{5.4}$

计算表明，在pH＝9时，$\alpha_{Zn(OH)}$很小可忽略，而当pH＝11时，$\alpha_{Zn(OH)}$已很大，不可忽略。

3.3.4 络合物MY的副反应和副反应系数

在一般情况下，金属离子M仅与络合剂Y生成络合物，但有些元素在较高酸度下，MY会与H^+发生副反应，形成酸式络合物MHY。

$$MY+H^+\rightleftharpoons MHY \quad K^H_{MHY}=\frac{[MHY]}{[MY][H^+]} \qquad (3\text{-}34)$$

副反应系数$\alpha_{MY(H)}$为：

$$\alpha_{MY(H)}=\frac{[MY]+[MHY]}{[MY]}=1+[H^+]K^H_{MHY} \qquad (3\text{-}35)$$

K^H_{MHY}表示MY与H^+反应形成MHY络合物的稳定常数。

溶液的碱度较高时，会有碱式络合物生成，副反应系数$\alpha_{MY(OH)}$为：

$$\alpha_{MY(OH)}=1+[OH^-]K^{OH}_{M(OH)Y} \qquad (3\text{-}36)$$

$K^{OH}_{M(OH)Y}$表示MY与OH^-反应形成M(OH)Y络合物的稳定常数。

$$\alpha_{MY}=1+[H^+]K^H_{MHY}+[OH^-]K^{OH}_{M(OH)Y} \qquad (3\text{-}37)$$

α_{MY}称为络合物(MY)的副反应系数或混合成络效应系数。

3.4 络合物的条件稳定常数

当存在副反应时，K_{MY}值的大小不能反映主反应进行的程度，因为这时未参与主反应的金属离子有M，还有ML、ML$_2$，…，M(OH)、M(OH)$_2$，…，应当用这些物质浓度的总和[M′]表示；同时未参与主反应的滴定剂也应当用[Y′]表示，而所形成的络合物应当用总浓度[(MY)′]表示。当反映达到平衡时，可以得到以[M′]、[Y′]及[(MY)′]表示的条件稳定常数K'_{MY}。

$$K'_{MY}=\frac{[(MY)']}{[M'][Y']} \qquad (3\text{-}38)$$

从前面副反应系数的讨论中得知：

$$[M']=\alpha_M[M]$$

$$[Y']=\alpha_Y[Y]$$

$$[(MY)']=\alpha_{MY}[MY]$$

将这些关系式代入（3-38）式中，可以得到条件稳定常数或浓度稳定常数的关系式：

$$K'_{MY}=\frac{\alpha_{MY}[MY]}{\alpha_M[M]\alpha_Y[Y]}=K_{MY}\frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y} \qquad (3\text{-}39\,a)$$

取对数得：

$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_M-\lg\alpha_Y+\lg\alpha_{MY} \qquad (3\text{-}39\,b)$$

K'_{MY}表示在有副反应的情况下主反应进行的程度。在一定条件下，α_M、α_Y和α_{MY}为定值，因此K'_{MY}在一定条件下是个常数。为强调它是随条件而变的，所以称为条件稳定常数（简称条件常数），也有的书称之为表观稳定常数或有效稳定常数。

条件常数K'_{MY}是用副反应系数校正后的实际稳定常数。

在多数情况下，MY的副反应系数α_{MY}可以忽略，故(3-39 b)式可简化为：

$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_M-\lg\alpha_Y \qquad (3\text{-}40\,a)$$

若溶液中无共存离子效应，酸度又高于金属离子水解的酸度，且不存在其它引起金属离子产生副反应的络合剂，则此时只有EDTA的酸效应，故上式可进一步简化为：

$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_{Y(H)} \qquad (3\text{-}40b)$$

或

$$K'_{MY}=K_{MY}/\alpha_{Y(H)} \qquad (3\text{-}40c)$$

例 3-8 试计算在pH＝10，NH_3的总浓度为0.115mol/L的氨性溶液中，Zn-EDTA络合物的条件稳定常数。

解 查表2-15得$pK_b=4.75$

$$pK_a=pK_w-pK_b=14.00-4.75=9.25$$

按（3-27）式计算氨溶液的酸效应系数$\alpha_{NH_3(H)}$

$$\alpha_{NH_3(H)}=1+10^{pK_a-pH}=1+10^{9.25-10}=10^{0.07}$$

$$[NH'_3]=0.115=10^{-0.94}\text{mol/L}$$

$$[NH_3]=\frac{[NH'_3]}{\alpha_{NH_3(H)}}=\frac{10^{-0.94}}{10^{0.07}}=10^{-1.01}\approx10^{-1}\text{mol/L}$$

由例3-7计算可知，当游离$[NH_3]$为0.1mol/L时，

$\alpha_{Zn(NH_3)}=10^{5.10}$，查表3-12 pH＝10时，$\alpha_{Zn(OH)}=10^{2.4}$

$$\alpha_{Zn}=\alpha_{Zn(NH_3)}+\alpha_{Zn(OH)}-1$$

$$=10^{5.1}+10^{2.4}-1=10^{5.1}$$

查表 3-8得 $\lg K_{Zn,Y}=16.50$；查表 3-9 当 pH=10，$\alpha_{Y(H)}=0.45$。

Zn-EDTA的条件稳定常数$K'_{Zn,Y}$按（3-40）式计算

$$\lg K'_{Zn,Y}=\lg K_{Zn,Y}-\lg\alpha_{Zn}-\lg\alpha_{Y(H)}$$
$$=16.50-5.10-0.45=10.95$$

pH=10的氨性溶液中，Zn-EDTA络合物的条件稳定常数的对数为10.95。

例 3-9　计算pH=9时Al-EDTA络合物的条件稳定常数。

解　查表3-5得 $\lg\beta_{Al(OH)_4^-}=33.3$；查表 3-8 得 $\lg K_{AlY}=16.13$；查表3-9当pH=9时，$\lg\alpha_{Y(H)}=1.28$。

已知pH=9，$pOH=pK_w-pH=14-9=5$

$$[OH^-]=10^{-5}\text{mol/L}$$

按（3-31）式计算Al^{3+}的水解效应系数

$$\alpha_{Al(OH)}=1+\beta_{Al(OH)_4^-}[OH^-]^4=1+10^{33.3}\times10^{-5\times4}=10^{13.3}$$
$$\lg\alpha_{Al(OH)}=13.3$$

查表3-14得$K^{OH}_{AlY(OH)}=10^{8.1}$

$$\alpha_{AlY(OH)}=1+K^{OH}_{AlY(OH)}[OH^-]=1+10^{8.1}\times10^{-5}=10^{3.1}$$
$$\lg\alpha_{AlY(OH)}=3.1$$

按（3-39）式计算K'_{AlY}

$$\lg K'_{AlY}=\lg K_{AlY}+\lg\alpha_{AlY(OH)}-\lg\alpha_{Y(H)}-\lg\alpha_{Al(OH)}$$
$$=16.13+3.1-1.28-13.3$$
$$=4.65$$

即pH=9时，Al-EDTA络合物的条件稳定常数为$10^{4.65}$。

3.5 金属指示剂

3.5.1 金属指示剂及其颜色转变点时金属离子浓度的计算

金属指示剂是具有一定络合能力的有机试剂，它能与金属离子络合形成稳定的络合物，而且显示出与指示剂本身不同的颜色，但这种络合物不如待测金属离子与EDTA所形成的络合物稳

定，在络合滴定至接近理论终点时，金属离子逐渐地从指示剂络合物中解离出来，并与EDTA络合；到理论终点时，金属离子全部与EDTA络合，并使金属指示剂从络合物中全部游离出来，从而使溶液的颜色产生明显的变化。金属离子与指示剂的颜色变化反应如下：

$$\underset{\text{颜色}A\text{(蓝)}}{M+HIn} \rightleftharpoons \underset{\text{颜色}B\text{(红)}}{MIn+H} \quad \text{（略去电荷）}$$

平衡常数为

$$K_{eq}=\frac{[MIn][H]}{[M][HIn]} \qquad (3\text{-}41)$$

将上式改写成如下形式：

$$\frac{[MIn]}{[HIn]}=\frac{[\text{红}]_B}{[\text{蓝}]_A}=K_{eq}\cdot\frac{[M]}{[H]} \qquad (1)$$

指示剂颜色的转变，近似地发生在[MIn]等于[HIn]（或红色的[MIn]与蓝色的[HIn]各占一半）时，指示剂颜色转变时的金属离子浓度为：

$$[M]_{trans}=[H]/K_{eq} \qquad (2)$$

取负对数

$$pM_{trans}=pH+\lg K_{eq} \qquad (3\text{-}42)$$

金属指示剂的形成反应与质子化常数如下：

$$H+In \rightleftharpoons HIn \qquad K^H_{i(In)}=\frac{[HIn]}{[H][In]} \qquad (3)$$

金属离子与金属指示剂形成络合物的反应为：

$$M+In \rightleftharpoons MIn$$

稳定常数

$$K_{MIn}=\frac{[MIn]}{[M][In]} \qquad (4)$$

将（3-41）式乘（3）式得：

$$\frac{[MIn]}{[M][In]}=K_{eq}K^H_{i(In)}=K_{MIn} \qquad (5)$$

$$K_{eq}=K_{MIn}/K^H_{i(In)} \qquad (6)$$

将上式中K_{eq}值代入（1）式中得：

$$\frac{[MIn]}{[HIn]}=\frac{K_{MIn}}{K^H_{i(In)}}\cdot\frac{[M]}{[H]} \qquad (7)$$

金属指示剂络合物（MIn）浓度与指示剂（HIn）浓度为1:1或各占一半时的金属离子浓度，称为指示剂颜色转变点浓度，用$[M]_{trans}$或pM_{trans}表示。pM_{trans}值越大，表示指示剂灵敏度越高，反之，则灵敏度越低。

当[MIn]与[HIn]为1:1时，可将（7）式改写为如下形式：

$$[M]_{trans}=\frac{[H]K^{H}_{1(In)}}{K_{MIn}} \qquad (8)$$

取负对数 $pM_{trans}=pH-\lg K^{H}_{1(In)}+\lg K_{MIn}$

$$=\lg K_{MIn}-(\lg K^{H}_{1(In)}-pH) \qquad (3\text{-}43)$$

金属—指示剂络合物的条件稳定常数为：

$$K'_{MIn}=\frac{[MIn]}{[M][In']}=\frac{K_{MIn}}{\alpha_{In(H)}} \qquad (9)$$

指示剂颜色转变点时[MIn]=[In']，将上式取对数得：

$$pM_{trans}=\lg K'_{MIn}=\lg K_{MIn}-\lg\alpha_{In(H)} \qquad (3\text{-}44)$$

式中 $\alpha_{In(H)}$——金属指示剂的酸效应系数；

K'_{MIn}——金属指示剂的条件稳定常数。

比较（3-43）式与（3-44）式得：

$$\lg\alpha_{In(H)}=\lg K^{H}_{1(In)}-pH \qquad (3\text{-}45)$$

（3-45）式表明了金属指示剂的酸效应系数与溶液pH值的关系。一般，溶液中的氢离子浓度越大，指示剂的酸效应系数越大，金属指示剂络合物条件稳定常数越小。换言之，溶液的酸度越大，金属指示剂络合物愈不稳定，指示剂的灵敏度就愈低。

例 3-10 试计算在pH=10时，铬黑T指示剂颜色转变点时的Mg^{2+}浓度（用pM_{trans}表示）。

解 查表3-16得$\lg K'_{1(In)}=11.55$，$\lg K^{H}_{2(In)}=6.35$；

按（3-23）式计算铬黑T指示剂的酸效应系数。

$$\alpha_{In(H)}=1+K^{H}_{1(In)}[H]+K^{H}_{1(In)}K^{H}_{2(In)}[H]^{2}$$

$$=1+10^{11.55}\times10^{-10}+10^{11.55}\times10^{6.35}\times10^{-10\times2}$$

$$\approx10^{1.56}$$

$$pMg_{trans}=lgK_{MgIn}-lg\alpha_{In(H)}=7.0-1.56=5.44$$

即铬黑T指示剂颜色转变点时pMg_{trans}为5.44。

例 3-11 试计算在pH＝9的氨性缓冲溶液中，用EDTA标准溶液滴定Zn^{2+}，使用铬黑T指示剂在颜色转变点时Zn^{2+}浓度。

解

$$Zn^{2+}+HIn^{2-}\rightleftharpoons ZnIn^{-}+H^{+}$$

该反应的平衡常数约等于22，即$K_{eq}=22$；

按（3-42）式计算pZn_{trans}。

$$pZn_{trans}=pH+lgK_{eq}=9+lg22=10.34$$

$$[Zn^{2+}]=4.6\times10^{-11}mol/L$$

即铬黑T颜色转变点时Zn^{2+}浓度为$4.6\times10^{-11}mol/L$。

3.5.2 金属指示剂的颜色变化曲线

以铬黑T指示剂为例来说明这个问题。铬黑T在水溶液中分步离解成三种型体，且呈现三种不同的颜色。

$$H_2In^{-}\rightleftharpoons HIn^{2-}\rightleftharpoons In^{3-}$$

红色　　蓝色　　橙色

而铬黑T与镁反应所形成的络合物（$MgIn^{-}$）为酒红色，因此只有HIn^{2-}型离子与Mg^{2+}反应，指示剂的颜色才会产生明显变化（蓝→红），才能准确指示络合滴定终点的到达。

$$HIn^{2-}+Mg^{2+}\rightleftharpoons MgIn^{-}+H^{+}$$

（蓝色）　　（酒红色）

在络合滴定过程中，在接近终点时，EDTA陆续地夺取Mg-EBT络合物中的Mg，并使溶液颜色产生不断的变化，反应为：

$$MgIn^{-}+H_2Y^{2-}\rightleftharpoons MgY^{2-}+HIn^{2-}+H^{+}$$

（酒红色）　　（蓝色）

设$[In]_{总}$为指示剂总浓度，[In']为反应释出的指示剂浓度，a表示滴定时指示剂颜色变化的百分比。

$$a=\frac{[In']}{[In]_{总}}\times100\%$$

在滴定的过程中，加入指示剂的总浓度分为两部分，即与金

属离子络合的指示剂MIn和未与金属离子络合的指示剂[In']，即

$$[In]_总=[In']+[MIn]$$

$$\alpha=\frac{[In']}{[In']+[MIn]}\times 100\%$$

$$=\frac{1}{1+[MIn]/[In']}\times 100\%$$

将（ 9 ）式值代入上式得：

$$\alpha\fallingdotseq\frac{1}{1+[M]K'_{MIn}}\times 100\% \qquad (3\text{-}46)$$

（3-46）式表示铬黑T指示剂颜色变化百分比与金属离子浓度和金属指示剂络合物条件稳定常数的关系。

试计算pH＝10时Mg-EBT的颜色变化百分比。

由例3-10计算得$\lg K'_{MgIn}=5.44$或$K'_{MgIn}=10^{5.44}$

$$\alpha=\frac{1}{1+10^{5.44}[Mg]}\times 100\%$$

代入不同的[Mg]值，可算出对应的α值，将计算结果绘制成图得到指示剂颜色变化曲线（图3-6）。

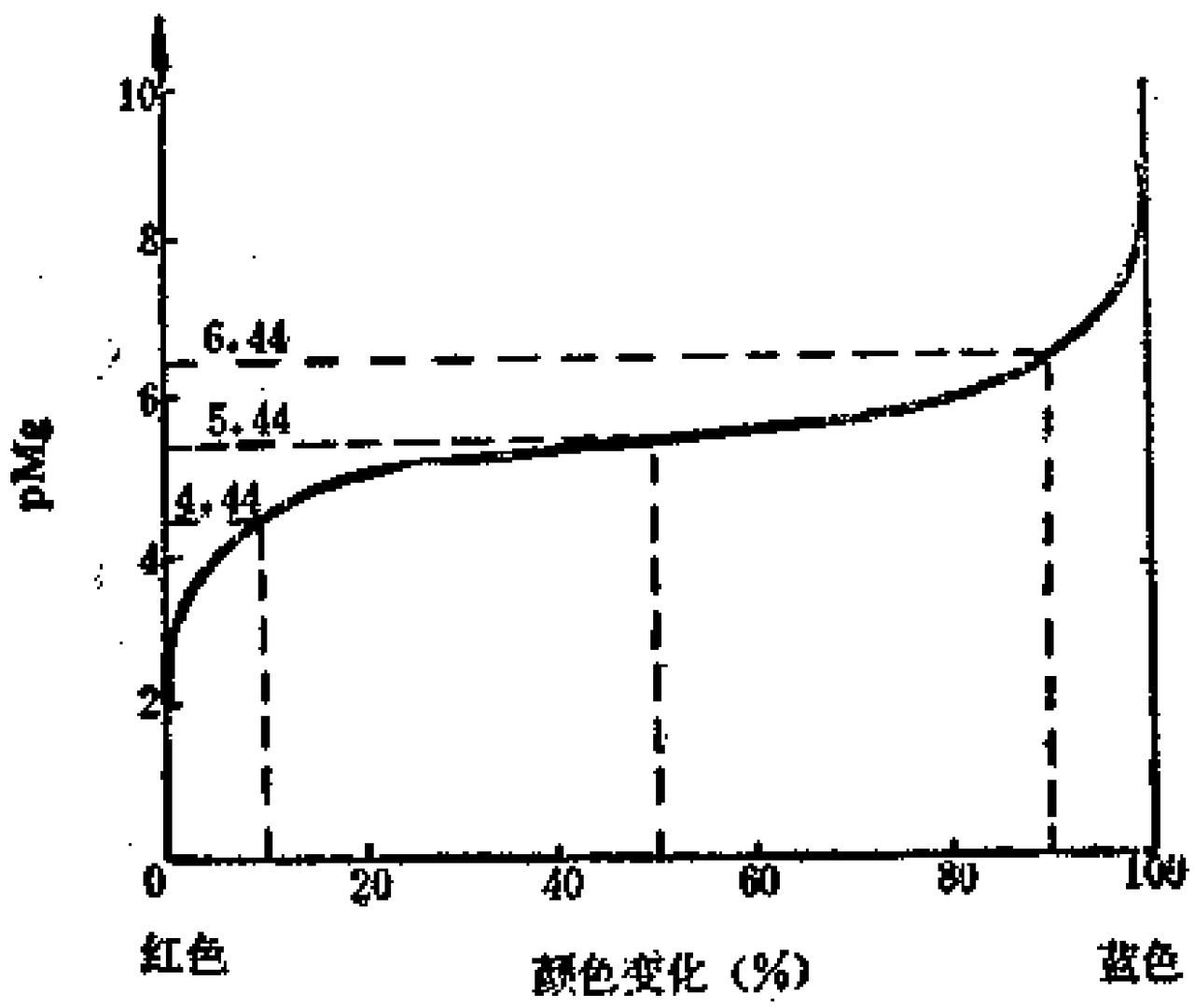


图 3-6　Mg-EBT的颜色变化曲线

从图3-6中曲线可看到，pMg约等于5.44时，Mg^{2+}浓度少许变化就会引起颜色很大变化。如选择适当的滴定条件，就能使指示剂的颜色在滴定终点时产生突变，从而准确地指示滴定反应理论终点的到达。

3.5.3 金属指示剂络合物的稳定性与判别式

若金属指示剂的条件稳定常数$\lg K'_{MIn} \geq 5$，则在滴定终点时，残余的金属离子浓度必小于10^{-5}mol/L；如金属离子的原始浓度为0.01mol/L（$pc_M = 2$），终点时络合的金属离子必小于0.1%，则滴定误差可达0.1%（或$pT = 3$）；如金属离子的原始浓度为10^{-3}mol/L时，滴定误差可达1%，所以一般要求：

$$\lg K'_{MIn} - pc_M \geq 2$$

或

$$\lg K'_{MIn} - pc_M \geq pT - 1$$

上式说明：要达到一定的滴定精确度，金属指示剂络合物必须有足够的稳定性，但是此种络合物又不能太稳定，因为金属指示剂应用于EDTA络合滴定中，在接近滴定终点时，EDTA要从金属—指示剂络合物中夺取金属离子，而转变成金属—EDTA络合物。若MIn比MY还稳定，则滴入的EDTA就不能从指示剂络合物中夺取金属离子，而产生所谓封闭现象。因此又要求指示剂络合物的条件稳定常数比金属—EDTA络合物的条件稳定常数小两个数量级，即

$$\lg K'_{MY} - \lg K'_{MIn} > 2$$

综合上述，金属指示剂必须同时满足两个要求，即

$$\lg K'_{MIn} - pc_M \geqslant 2 \leqslant \lg K'_{MY} - \lg K'_{MIn}$$

用（pT－1）代替2，并进行整理得：

$$pc_M + (pT-1) \leqslant \lg K'_{MIn} \leqslant \lg K'_{MY} - (pT-1) \quad (3\text{-}47)$$

（3-47）式就是用金属指示剂进行络合滴定的判别式，与雅齐米尔斯基公式基本一致。凡是符合判别式要求的指示剂，均可应用于络合滴定，其滴定终点误差可达0.1%，指示剂在终点时颜色变化亦敏锐。

例 3-12 在pH＝5.5时，用EDTA标准溶液滴定0.01mol/L

Zn^{2+}，要求滴定精度达0.1%，试问是否可用二甲酚橙作指示剂？

解 查表3-8得$\lg K_{ZnY}=16.5$，查表3-9得$\lg\alpha_{Y(H)}=5.5$，查表3-19得$pZn_{t/ens}=5.7$（内插法）。

$$pc_M=2,\quad pT=3$$

$$\lg K'_{ZnY}=\lg K_{ZnY}-\lg\alpha_{Y(H)}=16.5-5.5=11.0$$

$$\lg K'_{ZnIn}=pZn_{t/ens}=5.7\text{（二甲酚橙指示剂）}$$

按（3-47）式进行判别：

$$pc_M+(pT-1)\leqslant\lg K'_{ZnIn}\leqslant\lg K'_{ZnY}-(pT-1)$$

$$2+(3-1)\leqslant5.7\leqslant11.0-(3-1)$$

$$4\leqslant5.7\leqslant9.0$$

上式成立，pH=5.5时，用EDTA标准溶液滴定Zn^{2+}，可选用二甲酚橙作指示剂。

3.6 络合滴定终点误差

3.6.1 络合滴定终点误差的计算

络合滴定终点误差（简称终点误差），是指络合滴定终点与反应理论终点不一致所引起的误差。下面介绍林邦(Ring bom)终点误差公式的导出。假定以络合滴定剂Y滴定金属离子M至终点，所引起的误差为T可用下式来表示：

$$T(\%)=\frac{[Y']_{end}-[M']_{end}}{c_{M,sp}}\times100\%\qquad(3\text{-}48)$$

设滴定终点（*end*）与理论终点(*eq*)的pM′值之差为$\Delta pM'$，

即 $$\Delta pM'=pM'_{end}-pM'_{eq}=\lg\frac{[M']_{eq}}{[M']_{end}}$$

改写为指数形式：

$$10^{\Delta pM'}=\frac{[M']_{eq}}{[M']_{end}}$$

$$[M']_{end}=[M']_{eq}\times10^{-\Delta pM'}\qquad(1)$$

同理得：$[Y']_{end}=[Y']_{eq}\times 10^{-\Delta pY'}$ （ 2 ）

因为理论终点时的K'_{MY}与滴定终点时的K'_{MY}近似相等，且$[MY]_{eq}=[MY]_{end}$，所以

$$\frac{[MY]_{eq}}{[M']_{eq}[Y']_{eq}}=\frac{[MY]_{end}}{[M']_{end}[Y']_{end}}$$

$$\frac{[M']_{end}}{[M']_{eq}}=\frac{[Y']_{eq}}{[Y']_{end}}$$

取负对数 $pM'_{end}-pM'_{eq}=pY'_{eq}-pY'_{end}$

$$\Delta pM'=-\Delta pY' \qquad (3)$$

在理论终点时，$[MY]_{eq}\approx c_{M_{1/2}}$

$$[M']_{eq}=[Y']_{eq}=\left(\frac{c_{M_{1/2}}}{K'_{MY}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4)$$

取负对数 $$pM'_{eq}=\frac{1}{2}(pc_{M_{1/2}}+\lg K'_{MY}) \qquad (3\text{-}49)$$

又因为滴定终点在理论终点附近，所以$c_{M(end)}=c_{M(eq)}=c_{M_{1/2}}$，将（ 1 ）～（ 4 ）式代入（ 3-48 ）式中整理得到：

$$T(\%)=\frac{10^{\Delta pM'}-10^{-\Delta pM'}}{(c_{M_{1/2}}\cdot K'_{MY})^{1/2}}\times 100\% \qquad (3\text{-}50)$$

（ 3-50 ）式就是林邦终点误差公式。由此可见，终点误差与$\Delta pM'$，K'_{MY}和$c_{M_{1/2}}$有关。被测离子浓度与条件稳定常数越大，终点误差愈小；滴定终点与理论终点金属离子浓度负对数的差值越大，终点误差愈大。

在络合滴定中，通常采用金属指示剂来指示滴定终点，在最好的情况下，即使指示剂的变色点与理论终点接近一致，但由于人眼判断颜色的局限性，络合滴定目测终点仍可能有±（0.2～0.5）ΔpM单位的误差。

3.6.2、络合滴定终点误差图的绘制与应用

若按滴定终点误差公式的计算结果作图，使用起来就很方便。下面以$\Delta pM'=\pm 0.2$,$\lg(c_{M_{1/2}}\cdot K'_{MY})$分别为4、6、8的计算结果为例来说明误差图的绘制。

今假设$\Delta pM' = \pm 0.2$，用等浓度的EDTA标准溶液滴定初始浓度为c_M的金属离子M，分别计算$lgc_{M1/2} \cdot K'_{MY}$为8、6、4时的终点误差如下：

$$lg(c_{M1/2} \cdot K'_{MY}) = 8 \quad T(\%) = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{(10^8)^{1/2}} \times 100\%$$

$$= 0.0095\% \approx 0.01\%$$

$$lg(c_{M1/2} \cdot K'_{MY}) = 6 \quad T(\%) \approx 0.1\%$$

$$lg(c_{M1/2} \cdot K'_{MY}) = 4 \quad T(\%) \approx 1\%$$

绘制终点误差图时采用半对数坐标纸，横坐标为普通坐标，表示$lg(c_{M1/2}K'_{MY})$值；纵坐标为对数坐标，表示终点误差T(%)值，首先分别标出（4，1.0）、（6，0.1）、（8，0.01）三点，连接三点必在一条直线上。若取不同的$\Delta pM'$计算结果作图，得到一系列的平行直线，每一条直线对应于一定的$\Delta pM'$值，如图3-7所示。

终点误差公式和误差图反映了T(%)、K'_{MY}、ΔpM和$c_{M1/2}$四者之间的关系，假若知道其中三者，可由终点误差公式或图3-7求出第四者。

例 3-13 在pH=10的氨性溶液中，以铬黑T为指示剂，用0.02mol/L EDTA标准溶液滴定0.02mol/L Ca^{2+}和Mg^{2+}溶液，它们的终点误差各是多少？

解 查表3-8得$lgK_{CaY} = 10.69$，$lgK_{MgY} = 8.69$；查表3-9pH=10时，$lg\alpha_{Y(H)} = 0.45$。

$$lgK'_{CaY} = lgK_{CaY} - lg\alpha_{Y(H)} = 10.69 - 0.45 = 10.24$$

$$[Ca]_{sp} = \left(\frac{c_{M1/2}}{K'_{MY}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{0.01}{10^{10.24}}\right)^{\frac{1}{2}} = 10^{-6.12}$$

$$pCa_{sp} = 6.12$$

查表3-19得pH=10时，$pCa_{t,ep} = lgK'_{Ca-EBT} = 3.8$

$$\Delta pCa = pCa_{ep} - pCa_{sp} = 3.8 - 6.1 = -2.3$$

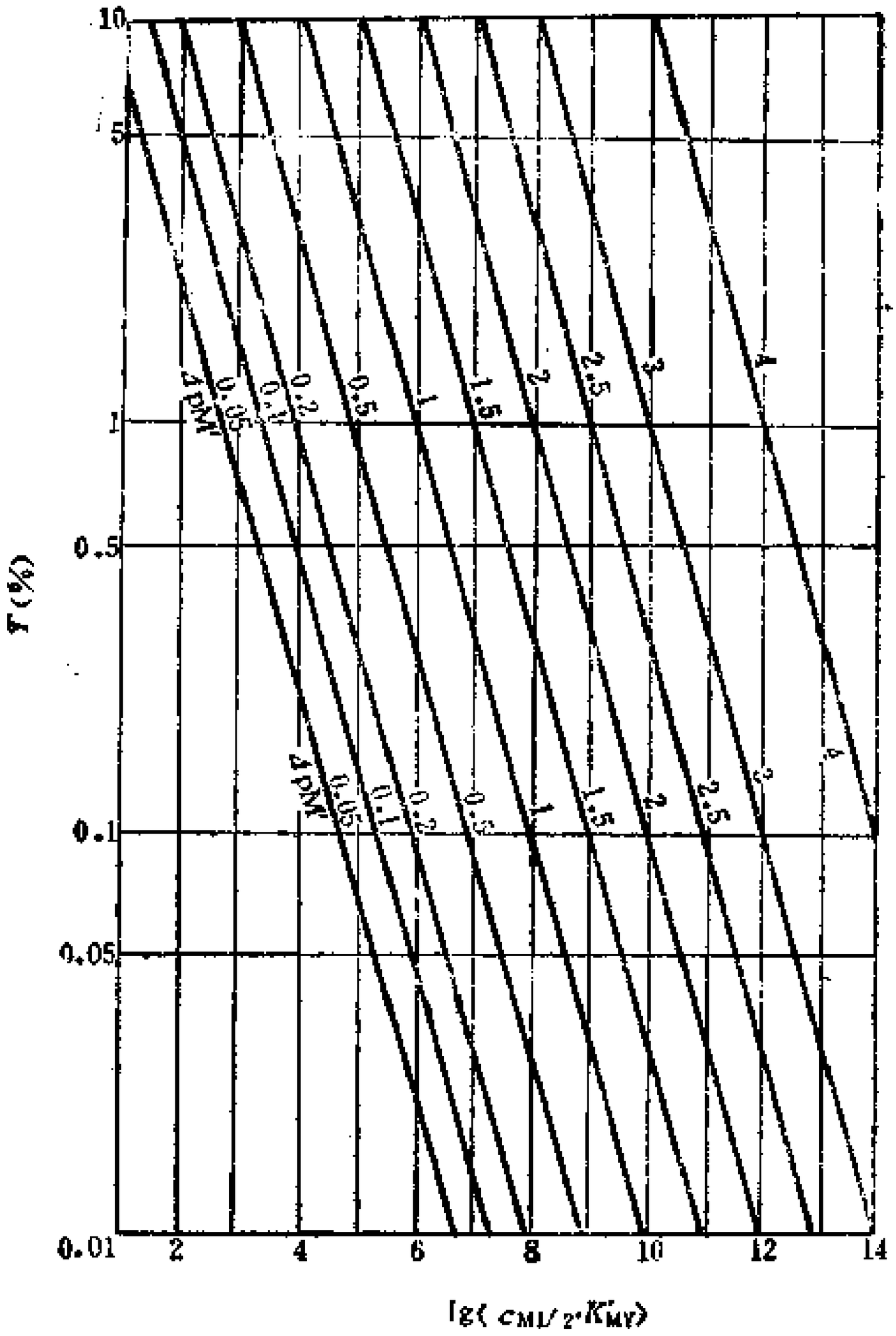


图 3-7　络合滴定终点误差图

$$T(\%)=\frac{10^{-2.3}-10^{2.3}}{(10^{-2}\times 10^{10.24})^{1/2}}\times 100\%=-1.5\%$$

即0.02mol/L EDTA标准溶液滴定0.02mol/L Mg^{2+}时，$c_{M1/2}$ ==0.01mol/L。

$$\lg K'_{MgY}=8.69-0.45=8.24$$

$$pMg_{eq}=\frac{1}{2}(pc_{M1/2}+\lg K'_{MgY})$$

$$=\frac{1}{2}(2+8.24)=5.12$$

查表3-19得$pMg_{trans}=pMg_{ind}=5.4$

$$\Delta pMg=pMg_{ind}-pMg_{ep}=5.4-5.1=0.3$$

$$T(\%)=\frac{10^{0.3}-10^{-0.3}}{(10^{-2}\times10^{8.24})^{1/2}}\times100\%=0.11\%$$

计算结果表明：采用铬黑T为指示剂时，尽管K_{CaY}比K_{MgY}大，但用EDTA滴定Ca^{2+}时的终点误差为-1.5%，还是比Mg^{2+}的终点误差大得多，这是由于Ca^{2+}与铬黑T显色不灵敏所致。

例 3-14 在pH＝10的氨性缓冲溶液中，以铬黑T为指示剂，用0.02mol/L EDTA标准溶液滴定0.02mol/L Zn^{2+}，终点时游离氨浓度为0.2mol/L，试计算终点误差。

解 已知$[NH_3]=0.2=10^{-0.7}$mol/L，$c_{Zn^{2+}}=0.01$mol/L；查表3-5得$\lg\beta_1\sim\beta_4$为2.27、4.61、7.01、9.06。

$$\alpha_{Zn(NH_3)}=1+10^{2.27-0.7}+10^{4.61-0.7\times2}+10^{7.01-0.7\times3}$$
$$+10^{9.06-0.7\times4}=10^{6.28}$$

查表3-12 pH＝10时，$\lg\alpha_{Zn(OH)}=2.4$

$$\alpha_{Zn}=\alpha_{Zn(NH_3)}+\alpha_{Zn(OH)}-1=10^{6.28}+10^{2.4}-1=10^{6.28}$$

查表3-19 EBT指示剂 $pZn_{trans}=11.9$

$$pZn'_{ind}=pZn_{trans}-\lg\alpha_{Zn}=11.9-6.28=5.62$$

查表3-8得$\lg K_{ZnY}=16.50$；查表3-9 pH＝10时，$\lg\alpha_{Y(H)}=0.45$

$$\lg K'_{ZnY}=\lg K_{ZnY}-\lg\alpha_{Y(H)}-\lg\alpha_{Zn}=16.50-0.45-6.28$$
$$=9.77$$

$$pZn'_{ep}=\frac{1}{2}(\lg K'_{ZnY}+pc_{Zn^{2+}})=\frac{1}{2}(9.77+2)=5.88$$

$$\Delta pZn'=pZn_{ind}-pZn_{ep}=5.62-5.88=-0.26$$

$$T(\%)=\frac{10^{-0.26}-10^{0.26}}{(10^{-2}\times10^{9.77})^{\frac{1}{2}}}\times100\%=-0.02\%$$

即终点误差为-0.02%。

3.7 单一金属离子的络合滴定

3.7.1 判断单一金属离子络合滴定的条件

如果设c_M为被测金属离子的原始浓度（以终点体积计算），[M]为滴定终点时残余金属离子浓度；T为络合滴定终点误差。在络合滴定终点时必须符合下列要求：

① 被测金属离子必须剩余很少，即$[M]\leqslant Tc_M$

② 过量的EDTA很少，即$[Y']\leqslant Tc_M$

③ 被测金属离子几乎全部被EDTA络合$[MY]\approx c_M$

将以上三值代入（3-38）式中

$$K'_{MY}=\frac{K_{MY}}{\alpha_{Y(H)}}\geqslant\frac{c_M}{T^2c_M^2}$$

所以

$$K'_{MY}\geqslant\frac{1}{T^2c_M}$$

取负对数 $\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_{Y(H)}\geqslant pc_M+2pT$ （3-51a）

或 $\lg(c_MK'_{MY})=\lg K_{MY}-pc_M-\lg\alpha_{Y(H)}\geqslant 2pT$ （3-51b）

在一般情况下，终点误差为0.1%（$pT=3$），可以进行准确滴定。

$$\lg(c_MK'_{MY})=\lg K_{MY}-pc_M-\lg\alpha_{Y(H)}\geqslant 6 \qquad (3\text{-}52)$$

（3-51）～（3-52）式为单一金属离子实现准确络合滴定的判别式。当溶液中有其它络合剂存在时，需要考虑M离子的络合效应，此时需将（3-51）式改写为：

$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_{M(L)}-\lg\alpha_{Y(H)}\geqslant pc_M+2pT \quad (3\text{-}53a)$$

或 $\lg(c_MK'_{MY})=\lg K_{MY}-pc_M-\lg\alpha_{M(L)}-\lg\alpha_{Y(H)}\geqslant 6$ （3-53b）

利用（3-53）式可以判断在有其它络合剂存在时，单一金属离子能否被准确络合滴定。

例 3-15 在pH＝1.2时，用0.02mol/L EDTA 标准溶液滴定0.02mol/L Fe^{3+}溶液，能否实现准确滴定（假定终点体积大一倍）。

解 查表 3-8 得 $\lg K_{FeY}=25.1$；查表 3-9当pH＝1.2 时，$\lg\alpha_{Y(H)}=16.98$。

$$c_{M_{1/2}}=0.02/2=0.01\text{mol/L} \quad pc_M=2$$

按（3-52）式进行判别

$$\lg K_{FeY}-pc_M-\lg\alpha_{Y(H)}\geqslant 6$$

$$25.1-2-16.98>6$$

上式成立，可以实现Fe^{3+}的准确滴定。

例 3-16 在pH＝9 的氨性溶液中（$[NH_4^+]+[NH_3]=0.5$ mol/L），用EDTA络合滴定Cu^{2+}，终点误差要求达0.1%，试问Cu^{2+}的原始浓度应是多少？

解 查表3-8得$\lg K_{CuY}=18.80$，查表3-9当pH＝9时，$\lg\alpha_{Y(H)}=1.28$；已知pH＝9，pOH＝14－9＝5，$[OH^-]=10^{-5}$mol/L。

设$[NH_3]=x$ mol/L，$[NH_4^+]=0.5-x$ mol/L；查表2-15得$K_{b(NH_3\cdot H_2O)}=1.75\times10^{-5}$

$$K_{b(NH_3\cdot H_2O)}[NH_3]=[NH_4^+][OH^-]$$

$$1.75\times10^{-5}x=(0.5-x)\times10^{-5}$$

解此方程得：$x=0.18=10^{-0.7}$mol/L

查图3-4当$[NH_3]=10^{-0.7}$mol/L时，$\lg\alpha_{Cu(NH_3)}=9.6$；查表3-12 $\lg\alpha_{Cu(OH)}=0.8$；已知pT＝3

$$\alpha_{Cu}=\alpha_{Cu(NH_3)}+\alpha_{Cu(OH)}-1$$

$$=10^{9.6}+10^{0.8}-1=10^{9.6}$$

将以上各值代入（3-53）式中得：

$$18.80-1.28-9.6\geqslant pC_M+2\times3$$

$$pc_M\leqslant1.92$$

$$c_M\geqslant0.012\text{mol/L}$$

即终点误差要达0.1%，Cu^{2+}的原始浓度应大于0.012mol/L。

3.7.2 单一金属离子络合滴定的最佳pH范围

由终点误差公式可看出：对一定浓度的金属离子络合滴定，终点误差决定于K'_{MY}和ΔpM值的大小，而溶液中的pH值又是决定二者的关键因素。单一金属离子测定的最佳pH范围，不仅与金属—EDTA络合物的条件稳定常数有关，而且与金属指示剂络合物的条件稳定常数有关，下面用实例介绍单一金属离子络合滴定的最佳pH范围。

例 3-17 用0.02mol/LEDTA标准溶液滴定0.02mol/L Mg^{2+}，以铬黑T为指示剂，要求滴定终点误差小于0.1%，讨论滴定应控制的最佳pH范围。

解 先将(3-51a)式改写为如下形式：

$$\lg\alpha_{Y(H)}=\lg K_{MY}-pc_M-2pT \qquad (3\text{-}54)$$

用上式计算镁的络合滴定大致pH值：

$$pc_M=-\lg[Mg^{2+}]=-\lg 0.01=2$$

$$T=0.1\% \qquad pT=3$$

查表3-8得$\lg K_{MgY}=8.69$，$\lg\alpha_{Y(H)}=8.69-2-2\times3=0.69$，查表3-9得pH＝9.7。

估计EDTA滴定Mg的大致pH范围为8～11，然后再查有关表中数据，根据下述计算式计算pH＝8～11范围内各种有关值，并将计算结果列入表3-1中。

查表3-8得$\lg K_{MgY}=8.69$，查表3-9，可得不同pH值时的$\lg\alpha_{Y(H)}$值；查表3-12得不同pH值的$\lg\alpha_{Mg(OH)}$；查表3-17pH＝8～11时，$\lg\alpha_{In(H)}$分别为3.6，2.6，1.6，0.7；查表3-18$\lg K_{Mg-EBT}$＝7.0。

$$\lg K'_{MgY}=\lg K_{MgY}-\lg\alpha_{Y(H)}-\lg\alpha_{Mg(OH)}$$

$$pMg'_{eq}=\frac{1}{2}(\lg K'_{MgY}+pc_{M1/2})$$

$$pMg_{trans}=\lg K'_{Mg-EBT}=\lg K_{Mg-EBT}-\lg\alpha_{EBT(H)}$$

$$pMg'_{end}=pMg_{trans}-\lg\alpha_{Mg(OH)}$$

$$\Delta pMg=pMg'_{end}-pMg'_{eq}$$

表 3-1　　用0.02mol/LEDTA标准溶液滴定0.02mol/LMg^{2+}的各种计算值

（pH=8～11）

pH	8.0	8.5	9.0	9.3	9.4	9.5	9.6	3.7	9.8	10.0	10.5	11.0
$\lg K'_{MgY}$	6.42	6.92	7.41	7.68	7.77	7.86	7.94	8.02	8.10	8.24	8.49	8.52
pM_{sp}	4.21	4.46	4.70	4.84	4.8[illegible]	4.93	4.97	5.01	5.05	5.12	5.24	5.20
pMg_{ead}	3.40	3.90	4.40	4.70	4.80	4.90	5.00	5.10	5.20	5.40	5.87	6.20
ΔpMg	−0.81	−0.56	−0.30	−0.14	−0.08	−0.03	+0.03	+0.09	+0.15	+0.28	+0.62	+0.94
$\lg c_{M_{1/2}} \cdot K'_{MgY}$	4.42	4.92	5.41	5.68	5.77	5.86	5.94	6.02	6.10	6.24	6.49	6.52
$T(\%)$	−3.9	−1.17	−0.30	−0.09	−0.05	−0.02	+0.02	+0.04	+0.06	+0.10	+0.22	+0.47

$$T(\%)=\frac{10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}}{(c_{M1/2}K'_{MgY})^{1/2}}\times 100\%$$

为了更清楚表明pH值对各值的影响，依据准确度要求，选择最佳pH范围，可将上表中的数据对pH值作图。

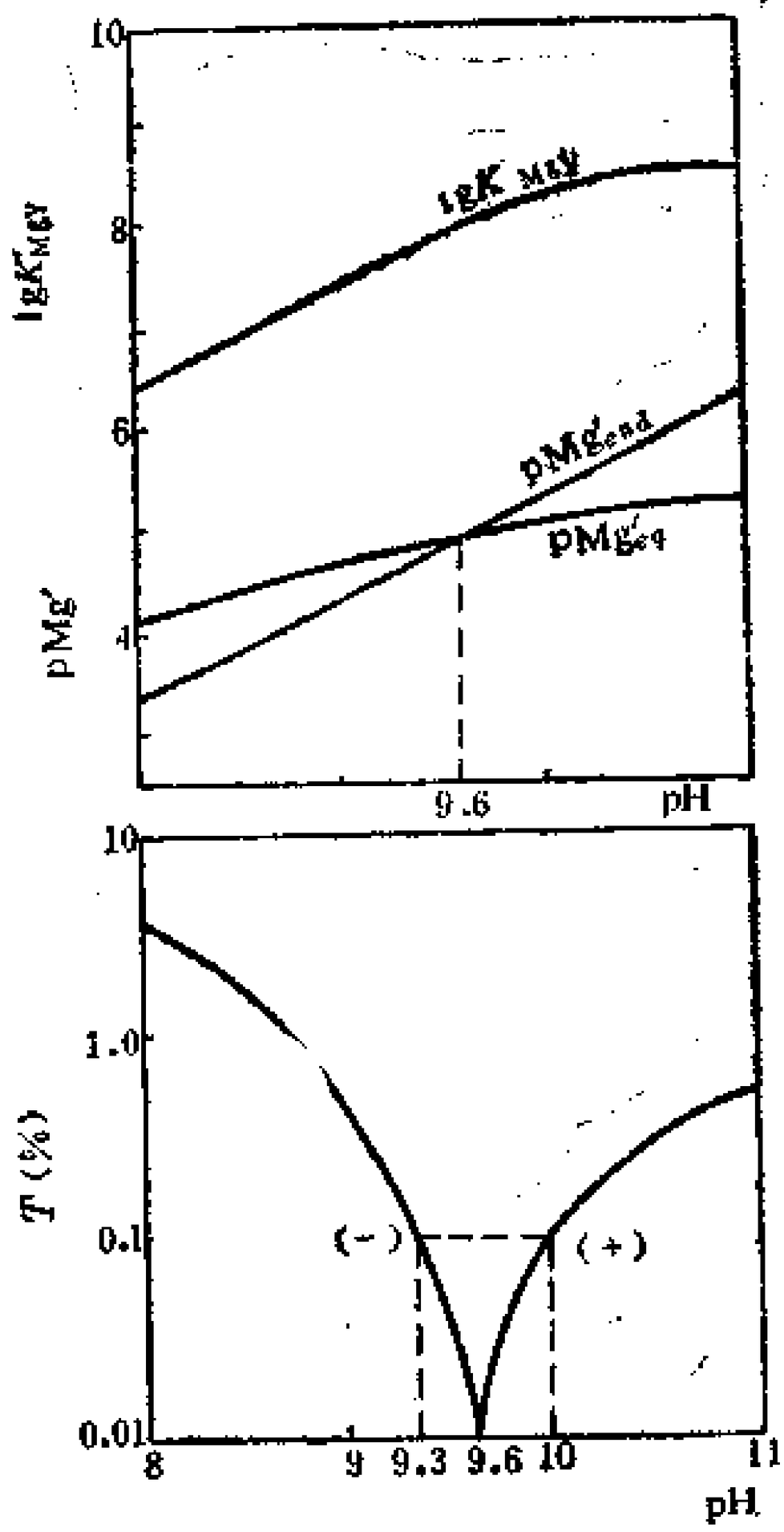


图 3-8　0.02mol/L EDTA标准溶液滴定Mg^{2+}的最佳pH范围

从图3--8中曲线可看出：lgK'_{MgY}和pMg'_{eq}随pH值升高而增大，表明酸度降低，络合反应趋于完全；pMg'_{end}也随pH升高而增大，说明酸度越低，指示剂越灵敏。但pMg'_{end}和pMg'_{eq}值随pH的变化速度是不一致的，两条线在接近pH＝9.6处相交，就是说在接近pH＝9.6时，滴定终点与络合反应的理论终点完全一致，

理论计算pH＝9.6，终点误差接近于零，可见最佳pH值为9.6。曲线与纵坐标T＝0.1%处水平线相交两点，则表示pH的最高和最低限，即达到终点误差为±0.1%的最佳pH范围是9.3～10.0。若pH＜9.6，$pMg'_{ep}<pMg'_{ep}$，则滴定终点在理论终点之前，终点误差为负值；若pH＞9.6，$pMg'_{ep}>pMg'_{ep}$，则滴定终点在理论终点之后，终点误差为正值。理论计算与实际情况是符合的。

3.8 共存离子存在时选择性滴定M离子

3.8.1 选择性滴定的可能性及其有关计算式

如何在混合离子的溶液中选择性的准确滴定M离子，是络合滴定中一个重要问题。

两种以上金属离子共存时溶液中的络合平衡比较复杂，有关平衡的处理方法有多种，近年来国内大都采用了林邦介绍的方法，即在N离子共存时滴定金属离子M，可将N离子的影响并入络合滴定剂Y的副反应中一起处理，使被测金属离子M的滴定简化为单一离子滴定，从而使计算处理过程较清晰、简便。

为计算简化起见，暂先不考虑被测M离子的副反应，而只考虑含有共存离子N时，溶液中络合剂Y可能有两种副反应——共存离子效应及酸效应，其总副反应系数为：

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

或

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

$$\alpha_{Y(N)}=1+[N]K_{NY}\simeq[N]K_{NY} \qquad (3\text{-}55)$$

$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_Y$$

$$=\lg K_{MY}-\lg(\alpha_{Y(H)}+\alpha_{Y(N)})$$

$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg(\alpha_{Y(H)}+[N]\cdot K_{NY}) \qquad (3\text{-}56)$$

下面分两种情况可将上式进一步简化：

1）当溶液的酸度比较大，溶液中EDTA的酸效应是主要的，共存离子效应比较小，即$\alpha_{Y(H)}\gg\alpha_{Y(N)}$时：

$$\alpha_Y=\alpha_{Y(H)}$$

则　　$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_{Y(H)}$

在这种情况下，N离子的副反应对$\lg K'_{MY}$的影响可以忽略，对M离子的络合滴定没有影响，在计算处理时就可简化为单一金属离子的滴定。

2）如果溶液的酸度比较低，EDTA的酸效应可以忽略，而共存离子N的副反应系数比较大，即$\alpha_{Y(N)}\gg\alpha_{Y(H)}$，此时只考虑共存离子的影响

$$\alpha_Y=[N]K_{NY}$$

则
$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg[N]K_{NY}$$
$$=\lg K_{MY}-\lg K_{NY}+pN \qquad (3\text{-}57)$$

在这种情况下，M离子的条件稳定常数已与溶液的酸度无关，而只与共存离子N的浓度和$\Delta\lg K$有关，但是还要考虑实际情况，如金属离子的水解和加入辅助络合剂等。

若滴定的溶液中同时存在有能与干扰离子N反应的掩蔽剂L时，需按（3-31）式计算出掩蔽剂L对N离子的副反应系数（或掩蔽效应系数），然后再根据N离子的总浓度（或原始浓度）与掩蔽效应系数，计算出N离子掩蔽反应平衡时的有效浓度[N]

$$[N]=\frac{[N']}{\alpha_{N(L)}}=\frac{c_N}{\alpha_{N(L)}}$$

式中　$\alpha_{N(L)}$——N离子的副反应系数（或掩蔽效应系数）。

然后再根据（3-55）式计算出络合滴定剂Y对N离子的副反应系数，即

$$\alpha_{Y(N)}=[N]K_{NY}=\frac{c_N}{\alpha_{N(L)}}K_{NY}$$

如果溶液中有两种或两种以上的干扰金属离子时，可进行类似的处理：

$$\alpha_Y=\alpha_{Y(H)}+[N_1]K_{N_1Y}+[N_2]K_{N_2Y}+\cdots \qquad (3\text{-}58a)$$

若　$[N_1]K_{N_1Y}\gg[N_2]K_{N_2Y}$时，仍可简化为：

$$\alpha_Y=\alpha_{Y(H)}+[N]K_{NY} \qquad (3\text{-}58b)$$

根据络合滴定原理，在N离子共存下，用EDTA准确滴定M

离子，若使$\Delta pM=\pm 0.2$，且终点误差$T\leqslant 0.1\%$，则一般要求$\lg(c_M K'_{MY})\geqslant 6$。

$$\lg(c_M K'_{MY})=\lg(c_M K_{MY})-\lg([N]K_{NY})\geqslant 6 \quad (3\text{-}59a)$$

若滴定溶液中无辅助络合剂存在时，平衡浓度[N]可用c_N代替，则：

$$\lg(c_M K'_{MY})=\lg(c_M K_{MY})-\lg(c_N K_{NY})\geqslant 6 \quad (3\text{-}59b)$$

当$c_M=c_N$时，上式可进一步简化：

$$\Delta\lg K=\lg K_{MY}-\lg K_{NY}\geqslant 6 \quad (3\text{-}60)$$

(3-59)～(3-60)式为N离子共存时，准确滴定M离子的判别式。

3.8.2 控制溶液酸度选择性滴定M离子的计算实例

由于金属离子与EDTA络合物的稳定常数不同，所以在滴定时适宜的酸度或允许最小pH值也不相同。当溶液中同时存在两种以上的离子时，若控制溶液酸度，使一种离子形成稳定络合物，而其他离子不易络合，则可在其它离子共存下，选择性滴定M离子。

首先利用（3-59）～（3-60）式来判别N离子共存时，准确地选择性滴定M离子的可能性，然后按滴定单一金属离子时选择溶液酸度的一般原则，来确定滴定溶液适宜的酸度或最佳酸度，举例说明之。

例 3-18 某溶液中含有浓度均为0.02mol/L的Fe^{3+}、Al^{3+}、Mg^{2+}，判断能否选择性连续准确滴定Fe^{3+}、Al^{3+}、Mg^{2+}，如何选择适宜的酸度（假定终点体积增大一倍，终点误差为0.1%）。

解 查表3-8得$\lg K_{FeY}=25.1$，$\lg K_{AlY}=16.13$，$\lg K_{MgY}=8.69$；已知$c_{Fe^{3+}}=c_{Al^{3+}}=c_{Mg^{2+}}=0.02/2=0.01$moi/L。

1）按（3-60）式判别能否选择性滴定Fe^{3+}。

$$\lg K_{FeY}-\lg K_{AlY}=25.1-16.1=9>6$$

上式成立说明Al^{3+}、Mg^{2+}共存时，可以准确地选择性滴定

Fe^{3+}。选择性滴定Fe^{3+}的适宜酸度可按（3-54）式计算：

已知 $pT=3$，$pc_{Fe^{3+}}=2$

$$\lg\alpha_{Y(H)}=\lg K_{FeY}-pc_{Fe^{3+}}-2pT=25.1-2-2\times3$$
$$=17.1$$

查表3-9或查图3-9得滴定Fe^{3+}的适宜pH为1.1；因此在pH≈1左右滴定Fe^{3+}，Al^{3+}、Mg^{2+}不产生干扰。

2）选择性滴定Al^{3+}。

$$\lg K_{AlY}-\lg K_{MgY}=16.13-8.69=7.44>6$$

上式成立说明Mg^{2+}共存时，可以实现选择性滴定Al^{3+}。

$$\lg\alpha_{Y(H)}=\lg K_{AlY}-pc_{Al^{3+}}-2pT$$
$$=16.1-2-2\times3=8.1$$

查表3-9滴定Al^{3+}的适宜pH为4.2；因此在pH＝4.2时滴定Al^{3+}，Mg^{2+}不产生干扰。

3）滴定Mg^{2+}的适宜酸度为pH＝9.6（见3.7.2）。

例 3-19 用0.02mol/L EDTA滴定0.02mol/LZn^{2+}和Ca^{2+}混合液中的Zn^{2+}，计算滴定适宜的酸度范围。若以二甲酚橙为指示剂，最佳pH值是多少？若此检测终点尚有±0.2pZn的不确定性，误差是多少？

解 查表3-8得 $\lg K_{ZnY}=16.5$，$\lg K_{CaY}=10.69$；适宜的酸度范围由高限$\alpha_{Y(H)}=\alpha_{Y(Ca)}$的关系求出：

$$\alpha_{Y(Ca)}=1+[Ca]_{ep}K_{CaY}=1+0.01\times10^{10.69}=10^{8.69}$$

查表3-9当$\lg\alpha_{Y(H)}=\lg\alpha_{Y(Ca)}=8.69$时，pH＝3.9；适宜的酸度低限由$Zn^{2+}$的水解反应求出：

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{K_{sp}}{c_{Zn}}}=\sqrt{\frac{1.2\times10^{-17}}{0.01}}=10^{-7.46}\ \ mol/L$$

$$pH=6.5$$

即滴定Zn^{2+}适宜酸度范围是pH为3.9～6.5。

在适宜酸度范围内，$\lg K'_{ZnY}$有最大值，其值为：

$$\lg K'_{ZnY}=\lg K_{ZnY}-\lg\alpha_{Y(Ca)}=16.5-8.69=7.8$$

在适宜酸度范围内pZn_{ep}值为：

$$pZn_{ep}=\frac{1}{2}(\lg K'_{ZnY}+pc_{Zn^{2+}})$$

$$=\frac{1}{2}(7.8+2)=4.9$$

如果使二甲酚橙的变色点$pZn_{t.p.}\approx pZn_{ep}=4.9$，这时溶液的pH值为最佳pH值，由表3-19按内插法查出$pH\approx5.1$。

在最佳pH值时，终点尚有±0.2pZn的不确定性，它所引起的终点误差为：

$$T(\%)=\frac{10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}}{(c_{M1/2}K'_{MY})^{1/2}}\times100\%$$

$$=\frac{10^{0.2}-10^{-0.2}}{(0.01\times10^{7.8})^{1/2}}\times100\%=0.12\%$$

当ΔpZn为±0.2时，终点误差为0.12%。

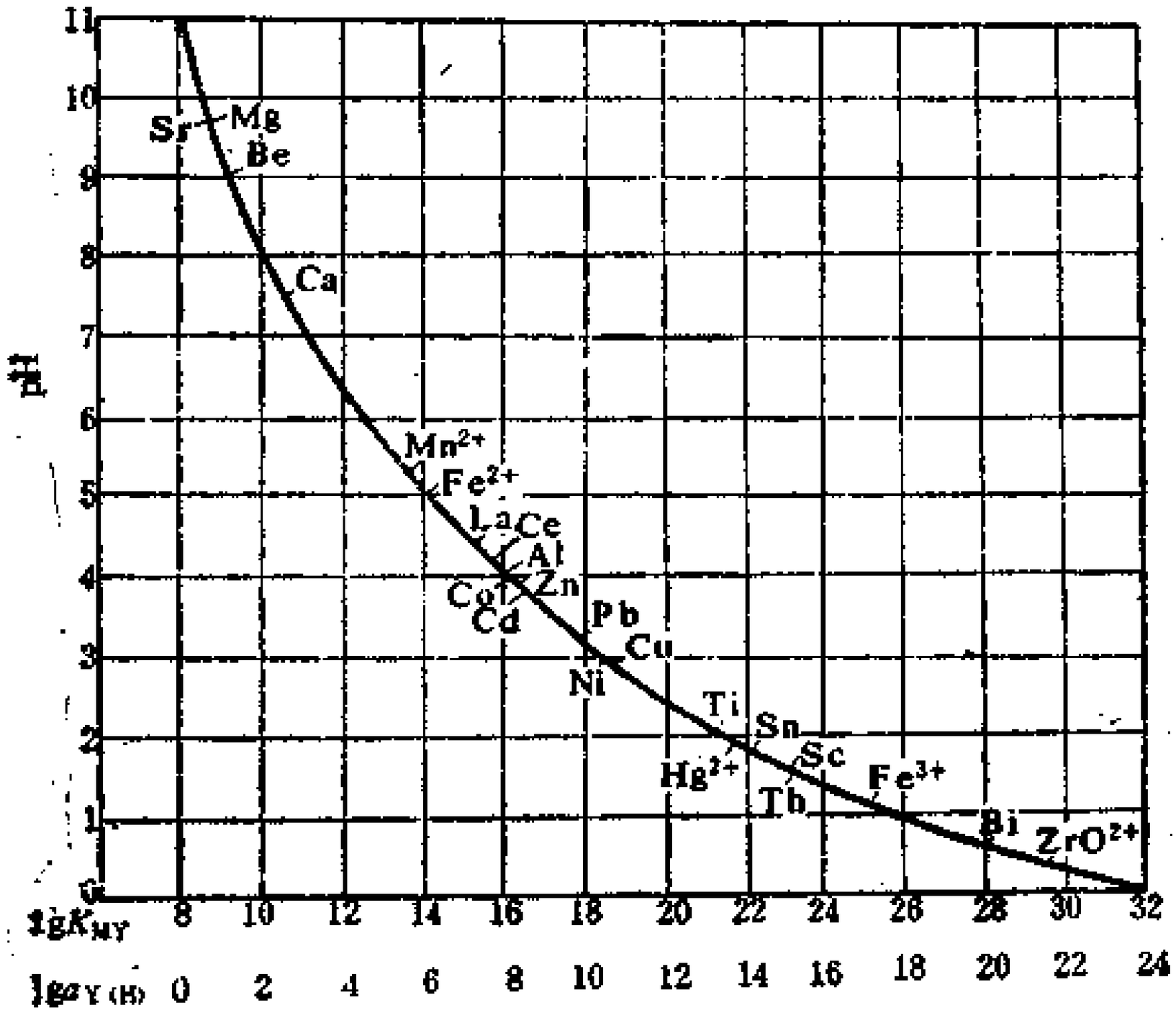


图 3-9 EDTA的酸效应曲线

由图3-9中曲线可直接查出M离子的最高酸度（最小pH值），如例3-18查图3-9，滴定Fe^{3+}最小pH为1.1，再将lgK_{AlY}值加上6得22.1，它的酸效应曲线相当于pH＝1.7，就是说在pH＝1.1～1.7时滴定Fe^{3+}，Al^{3+}不干扰；若溶液的pH＞1.7，则Al^{3+}开始络合，产生干扰。同样可查出Al的最大酸度pH≈4.1，由$lgK_{MY}+6=14.69$得Al的最小酸度pH＝4.9，Al的pH范围是4.1～4.9，最后查出Mg的适宜酸度pH≈9.6。

3.8.3 利用掩蔽剂选择性滴定M离子的计算实例

当被测金属离子与共存干扰离子络合物的稳定性相近时，就需要通过加入掩蔽剂的办法，降低共存离子在溶液中的有效浓度，增大被测离子M与干扰离子N络合物稳定性的差别，以达到选择性滴定M离子的目的。

例 3-20 当Al^{3+}、Pb^{2+}浓度均为0.02mol/L，在pH＝6时，用同浓度的EDTA标准溶液滴定Pb^{2+}，Al^{3+}有干扰。问加入乙酰丙酮（HAA）至过量0.1mol/L能否消除Al^{3+}的干扰，准确滴定Pb^{2+}；若用二甲酚橙指示剂，终点误差是多少（假定终点体积稀至一倍）？

解 查表3-6 Al-HAA络合物的累积稳定常数为：

$$lg\beta_1=8.6,\ lg\beta_2=16.5,\ lg\beta_3=22.3$$

Pb-HAA络合物的累积稳定常数为$lg\beta_1=4.2$，$lg\beta_2=6.6$

查表3-8得$lgK_{AlY}=16.13$，$lgK_{PbY}=18.04$；查表3-9 pH＝6时，$lg\alpha_{Y(H)}=4.65$；查表3-11得$lg\alpha_{HAA(H)}=2.9$；已知$c_{HAA}=0.1mol/L$。

$$[HAA]=\frac{c_{HAA}}{\alpha_{HAA(H)}}=\frac{0.1}{10^{2.9}}=10^{-3.9}$$

$$\begin{aligned}\alpha_{Al(L)}&=1+\beta_1[HAA]+\beta_2[HAA]^2+\beta_3[HAA]^3\\&=1+10^{8.6-3.9}+10^{16.5-3.9\times2}+10^{22.3-3.9\times3}\\&=1+10^{4.7}+10^{8.7}+10^{10.6}\\&=10^{10.6}\end{aligned}$$

$$[Al]=10^{-2}/10^{10.6}=10^{-12.6}$$

$$\alpha_{Y(Al)}=1+[Al]K_{AlY}=1+10^{-12.6}\times10^{16.13}=10^{3.53}$$

$$\alpha_Y=\alpha_{Y(E)}+\alpha_{Y(Al)}=10^{4.65}+10^{3.53}=10^{4.68}$$

$$\lg K'_{PbY}=\lg K_{PbY}-\lg\alpha_Y=18.04-4.68=13.36$$

$$\alpha_{Pb(HAA)}=1+\beta_1[HAA]+\beta_2[HAA]$$

$$=1+10^{4.2-3.9}+10^{6.4-3.9\times2}$$

$$=3.0$$

$$[Pb^{2+}]=\frac{c_{Pb}}{\alpha_{Pb(HAA)}}=\frac{10^{-2}}{3.0}=10^{-2.48}\ \text{mol/L}$$

$$\lg([Pb^{2+}]K'_{PbY})=13.36-2.48=10.88>6$$

计算结果表明：在pH＝6时用乙酰丙酮掩蔽Al^{3+}，可以实现用EDTA标准溶液准确滴定Pb^{2+}。

根据（3-49）式计算理论终点时Pb^{2+}浓度的负对数

$$pPb_{eq}=\frac{1}{2}(\lg K'_{PbY}+pc_{Pb})$$

$$=\frac{1}{2}(13.36+2.48)=7.92$$

查表3-19当用二甲酚橙指示剂，pH＝6时，

$$pPb_{t,ans}=8.2=pPb_{end}$$

$$\Delta pPb=pPb_{end}-pPb_{eq}=8.2-7.92=0.28$$

$$T(\%)=\frac{10^{0.28}-10^{-0.28}}{(10^{-2.48}\times10^{15.36})^{1/2}}\times100\%=0$$

通过计算可知，用二甲酚橙作指示剂，理论计算终点误差为零，可用EDTA标准溶液准确滴定Pb^{2+}。

例 3-21 某溶液含有0.02mol/L的Mg^{2+}与Zn^{2+}，在pH＝10的氨性缓冲溶液中以KCN掩蔽Zn^{2+}，用同浓度的EDTA标准溶液滴定Mg^{2+}，若终点ΔpM有±0.2单位的不准确性，且终点误差欲控制在0.1%之内，问需加入多少克KCN才能掩蔽Zn^{2+}（设终点体积为50ml）？

解 1）由ΔpM、T(%)求K'_{MgY}和α_Y值

查表3-8得$\lg K_{MgY}=8.69$，$c_{Mg^{2+}}=0.01$mol/L；当ΔpM＝

±0.2，$T(\%)=\pm 0.1\%$；查误差图3-7得$\lg(c_{M_{1/2}}K'_{MgY})=6$

$$K'_{MgY}=\frac{10^{6}}{c_{Mg^{2+}}}=\frac{10^{6}}{10^{-2}}=10^{8}$$

因为　　$\lg K'_{MgY}=\lg K_{MgY}-\lg\alpha_{Y}$

所以　　$\lg\alpha_{Y}=\lg K_{MgY}-\lg K'_{MgY}=8.69-8.0=0.69$

2）由α_{Y}和$\alpha_{Y(H)}$值计算$\alpha_{Y(Zn)}$，并求得所需$\alpha_{Zn(CN)}$值

查表3-9当pH=10时，$\alpha_{Y(H)}=0.45$

$$\alpha_{Y}=\alpha_{Y(H)}+\alpha_{Y(Zn)}$$

$$\alpha_{Y(Zn)}=\alpha_{Y}-\alpha_{Y(H)}=10^{0.69}-10^{0.45}=10^{0.32}$$

又因$\alpha_{Y(Zn)}=1+[Zn]K_{ZnY}$

$$=1+\frac{c_{Zn}}{\alpha_{Zn(CN)}}K_{ZnY}=10^{0.32}$$

所以$\alpha_{Zn(CN)}=\dfrac{c_{Zn}K_{ZnY}}{10^{0.32}-10^{0}}=\dfrac{10^{-2}\times 10^{16.5}}{10^{0.04}}=10^{14.46}$

即$\alpha_{Zn(CN)}$必须达到$10^{14.46}$，才能使Zn^{2+}被掩蔽。

3）由$\alpha_{Zn(CN)}$计算$[CN^-]$，再考虑酸度影响以及Zn^{2+}反应所消耗的CN^-量，求出要求加入的KCN量。

查表3-5得$Zn(CN)_4^{2-}$的累积稳定常数$\lg\beta_4=16.72$

$$\alpha_{Zn(CN)}=1+\beta_4[CN^-]^4=10^{14.46}$$

$$[CN^-]=\sqrt[4]{\frac{\alpha_{Zn(CN)}}{\beta_4}}=\sqrt[4]{\frac{10^{14.46}}{10^{16.72}}}=10^{-0.56}$$

查表3-11，当pH=10时，$\lg\alpha_{CN(H)}=0.08$

为了使平衡$[CN^-]$达到$10^{-0.56}$mol/L，未与Zn^{2+}络合的氰根总浓度为$[CN^-]'$。

$$[CN^-]'=[CN^-]\alpha_{CN(H)}=10^{-0.56}\times 10^{0.08}=0.33\text{mol/L}$$

$$[CN^-]_{总}=[CN^-]'+nc_{Zn^{2+}}=0.33+4\times 0.01=0.37\text{mol/L}$$

$$M(KCN)=65\quad \text{g/mol}$$

$$m_{KCN}=0.37\times 65\times 50/1000=1.2\text{g}$$

加入1.2g KCN可完全掩蔽Zn^{2+}，使Mg^{2+}的络合滴定终点误差达0.1%。

3.8.4 金属离子水解沉淀反应的掩蔽

选择性滴定M离子时，常常遇到络合反应所需pH值较高，以致待测元素或其他共存元素发生水解沉淀反应而干扰M离子的测定，因而需要加入辅助络合剂或掩蔽剂，以掩蔽金属离子，防止水解沉淀反应的进行。

由金属离子水解沉淀反应与溶度积原理可知，为了使金属离子在规定的pH值下不致沉淀，必须使金属离子不高于下列浓度计算值，即不致形成沉淀的上限浓度。

$$[M^{n+}][OH^-]^n = K_{sp}$$

$$\lg[M^{n+}]_{最大} = n\mathrm{p}K_w - n\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_{sp} \qquad (3\text{-}61)$$

由上式可见：金属氢氧化物沉淀的溶度积越小，溶液的pH值越大，则金属离子的上限浓度愈小。为了使金属离子在较高的pH值下不致形成氢氧化物沉淀，必须加入适量的络合剂或掩蔽剂，使金属离子形成稳定的络合物，将溶液中游离金属离子浓度降低到最小值，从而控制金属离子不产生水解沉淀反应。有人试图利用络合物的稳定常数、络合物逐级离解常数和氢氧化物的溶度积来计算开始沉淀的pH值，但实际上在有络合剂存在下，金属离子的水解反应十分复杂，所以理论计算往往与实际不符，因此用实验方法确定掩蔽剂所能掩蔽金属离子的pH范围更接近于事实。

各种掩蔽剂对金属元素水解沉淀掩蔽能力顺序见表3-20。

3.9 络合滴定曲线

为了正确理解与掌握络合滴定的条件及影响因素，有必要较详细讨论络合滴定曲线，由于络合滴定情况比较复杂，下面分三种情况来讨论络合滴定过程中pM的计算与滴定曲线的绘制。

EDTA与大多数金属离子均形成1:1络合物，它们的定量关系是：

$$c_E V_E = c_M V_M \qquad (3\text{-}62)$$

3.9.1 单一金属离子络合滴定曲线（无其它络合剂存在）

例 3-22 在pH＝10时，用0.02mol/L EDTA标准溶液滴定50ml 0.02mol/L Mg^{2+}，计算滴定过程中的$[Mg^{2+}]$与pMg值，并绘制滴定曲线。

解

1）计算理论终点前的Mg^{2+}浓度及pMg值

理论终点前溶液中的Mg^{2+}浓度可按下式计算：

$$[Mg^{2+}]=\frac{c_{Mg^{2+}}V_{Mg^{2+}}-c_EV_E}{V_{Mg^{2+}}+V_E} \qquad (3\text{-}63)$$

式中 $c_{Mg^{2+}}$、c_E——分别为Mg^{2+}溶液与EDTA标准溶液物质的量浓度，mol/L；

$V_{Mg^{2+}}$、V_E——分别为Mg^{2+}与EDTA标准溶液的体积，ml。

当加入10ml 0.02mol/L EDTA标准溶液时：

$$[Mg^{2+}]=\frac{0.02\times50.00-0.02\times10.00}{50.00+10.00}=1.33\times10^{-2}\ mol/L$$

$$pMg=1.88$$

同样可算出加入5.00、20.00…49.50ml EDTA标准溶液时的pMg值。

2）接近理论终点前后Mg^{2+}浓度及pMg的计算

当EDTA加入量接近理论终点时，未形成金属—EDTA络合物的EDTA总浓度[Y′]已不能再忽略不计，需要按离子浓度的关系式解联立方程求$[Mg^{2+}]$值。

单一金属离子络合滴定的主反应是：

$$M+Y\rightleftharpoons MY \quad （略去电荷）$$

溶液中的金属离子、络合滴定剂与络合物浓度的关系是：

$$K'_{MY}=\frac{[MY']}{[M][Y']} \qquad (1)$$

因为 $$[M]_{总}=c_{M1/2}=[M]+[MY']$$

所以　　$[MY'] = c_{M1/2} - [M]$　　（2）

又因　　$[Y]_{总} = [Y'] + [MY'] = ac_{M1/2}$

所以　　$[Y'] = ac_{M1/2} - (c_{M1/2} - [M])$

$$[Y'] = [M] + c_{M1/2}(a-1) \qquad (3)$$

将[Y']与[MY']值代入（1）式中得：

$$K'_{MY} = \frac{c_{M1/2} - [M]}{[M][[M] + c_{M1/2}(a-1)]} \qquad (3\text{-}64)$$

式中　K'_{MY}——金属—EDTA络合物条件稳定常数；

[M]——未和EDTA反应的游离金属离子浓度；

[Y']——未形成金属—EDTA络合物的EDTA总浓度；

[MY']——金属离子与EDTA形成络合物的浓度；

$c_{M1/2}$——金属离子原有总浓度（以终点体积计）；

a——滴定比。

解（3-64）式并整理得：

$$K'_{MY}[M]^2 + [K'_{MY}c_{M1/2}(a-1)+1][M] - c_{M1/2} = 0●$$

（3-65a）

或　$[M] = \{-[K'_{MY}c_{M1/2}(a-1)+1] \pm \sqrt{[K'_{MY}c_{M1/2}(a-1)+1]^2 + 4K'_{MY}c_{M1/2}}\}/2K'_{MY}$

（3-65b）

查表3-8得$\lg K_{MgY} = 8.69$，查表3-9，pH＝10时，$\lg\alpha_{Y(H)} = 0.45$

$$\lg K'_{MgY} = \lg K_{MgY} - \lg\alpha_{Y(H)} = 8.69 - 0.45 = 8.24$$

$$c_M = 0.02\text{mol/L}, c_{M1/2} = 0.01\text{mol/L}$$

计算加入EDTA为49.95ml时的$p[Mg^{2+}]$值

● 陶增宁对赵藻藩的计算式作了简化，作者在此基础上进一步简化为3-65式，简化式pM的计算结果与陶增宁的计算结果误差小于0.001，可说与文献[1、2]结果一致。

[1] 赵藻藩，化学通报，2、1979、154。

[2] 陶增宁，化学通报，1、1981、47。

49.95ml相当于$a=0.999$

将以上各值代入（3-65）式中得：

$$10^{9.24}[Mg^{2+}]^2+[10^{9.24}\times 0.01(0.999-1)+1][Mg^{2+}]-0.01=0$$

解此方程式得：$[Mg^{2+}]=10^{-4.65}mol/L$

$$pMg=4.85$$

在理论终点后，仍在理论终点附近（$a=100.1\%\sim100.5\%$），还需按（3-65）式计算Mg^{2+}浓度

当加入50.05ml EDTA标准溶液时，相当于$a=1.001$

$$10^{8.24}[Mg^{2+}]^2+[10^{8.24}\times 0.01(1.001-1)+1][Mg^{2+}]-0.01=0$$

$$[Mg^{2+}]^2=10^{-5.39}mol/L$$

$$pMg=5.39$$

3）理论终点时pMg的计算

理论终点时的pMg按（3-49）式计算：

$$pMg_{ep}=\frac{1}{2}(lgK'_{MgY}+pc_{Mg^{2+}})=\frac{1}{2}(8.24+2)=5.12$$

$$[Mg^{2+}]=7.6\times10^{-6}mol/L$$

4）理论终点后$[Mg^{2+}]$与pMg的计算

若加入过量的EDTA标准溶液（大于50.50ml或$a\geqslant101\%$）时，Mg^{2+}浓度可按下列过程进行计算。

$$[MY']=\frac{c_{Mg^{2+}}V_{Mg^{2+}}}{V_{Mg^{2+}}+V_E} \qquad (3-66)$$

$$[Y']=\frac{c_EV_E-c_{Mg^{2+}}V_{Mg^{2+}}}{V_{Mg^{2+}}+V_E} \qquad (3-67)$$

$$[Mg^{2+}]=\frac{[MY']}{K'_{MY}[Y']} \qquad (3-68)$$

当加入55.00ml EDTA标液时，

$$[MgY']=\frac{0.02\times50.00}{50.00+55.00}=9.52\times10^{-3}\quad mol/L$$

$$[Y'] = \frac{0.02\times 55.00 - 0.02\times 50.00}{50.00+55.00} = 9.52\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{9.52\times 10^{-3}}{10^{8.24}\times 9.52\times 10^{-4}} = 10^{-7.24}\quad \text{mol/L}$$

$$\text{pMg} = 7.24$$

同理可算出加入50.50、51.00…100.00ml EDTA标准溶液时的pMg值。

5）计算$\Delta \text{pMg}\times 10^3/\Delta V$值

当加入49.00ml与49.50ml EDTA标准溶液时，

$$\Delta \text{pMg} = 4.00 - 3.69 = 0.31$$

并假定0.1ml是ΔV的1个单位

$$\Delta V = (49.50 - 49.00)/0.1 = 5$$

$$\Delta \text{pMg}\times 10^3/\Delta V = 0.31\times 10^3/5 = 62$$

将以上计算得到的各值列入表3-2中，并绘制成络合滴定曲线（图3-10）及$\Delta \text{pMg}\times 10^3/\Delta V$突跃曲线（图3-11）。

3.9.2 有辅助络合剂存在时单一金属离子的络合滴定曲线

有辅助络合剂存在时，溶液中除主反应外，还存在被滴定的

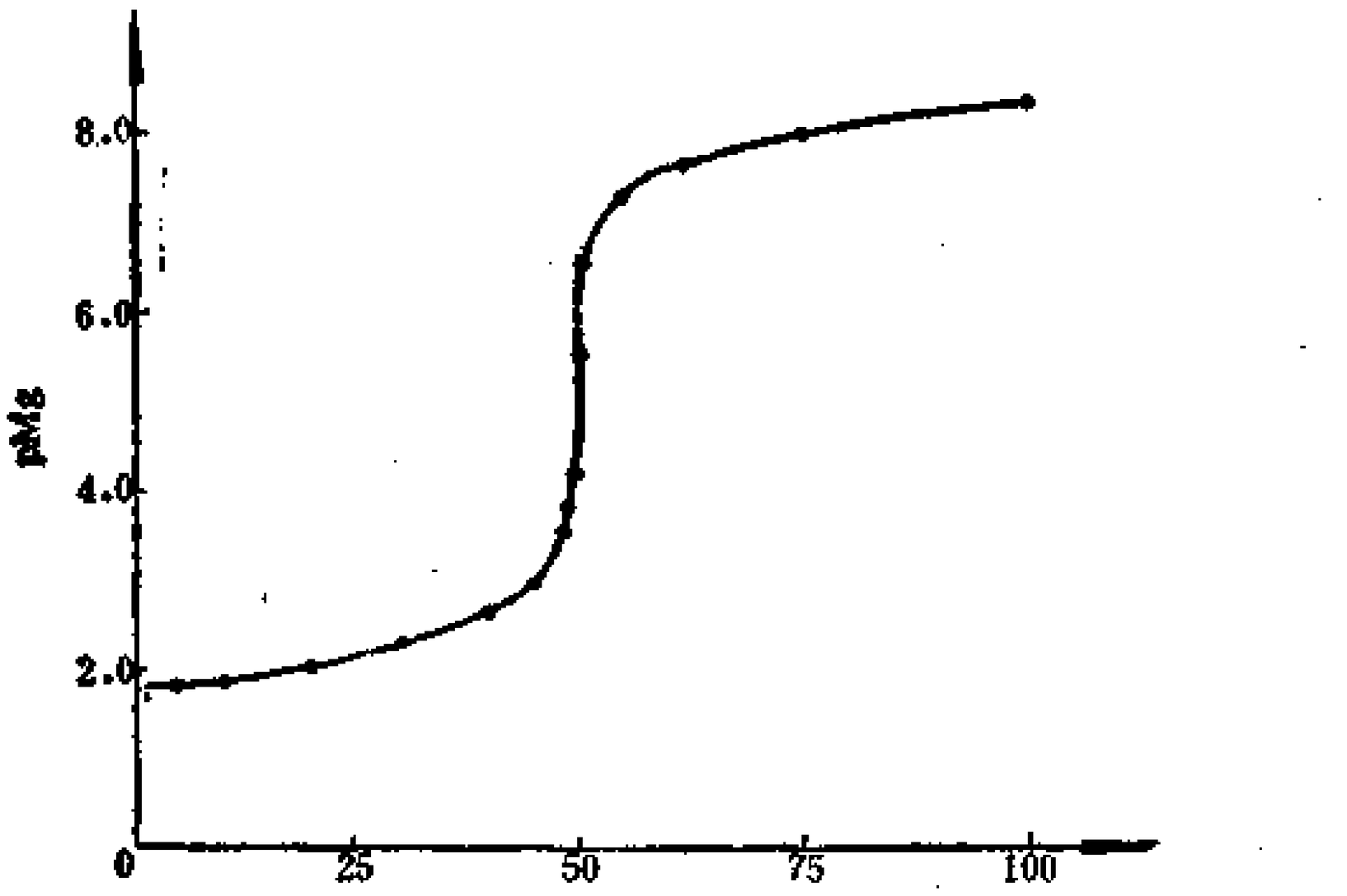


图 3-10 EDTA标准溶液滴定Mg^{2+}的滴定曲线

表 3-2　　EDTA滴定Mg^{2+}的计算结果

加入EDTA (ml)	总体积 (ml)	$[Mg^{2+}]$ (mol/L)	pMg	$\Delta pMg \times 10^4 / \Delta V$
0.00	50.00	2.00×10^{-2}	1.70	
5.00	55.00	1.64×10^{-2}	1.79	
10.00	60.00	1.33×10^{-2}	1.88	+1.8
20.00	70.00	8.58×10^{-3}	2.07	+1.9
30.00	80.00	5.00×10^{-3}	2.30	+2.3
40.00	90.00	2.12×10^{-3}	2.67	+3.7
45.00	95.00	1.05×10^{-3}	2.98	+6.2
49.00	99.00	2.02×10^{-4}	3.69	+17.7
49.50	99.50	1.01×10^{-4}	4.00	+62.0
49.90	99.90	2.24×10^{-5}	4.65	+162.5
49.95	99.95	1.41×10^{-5}	4.85	+400
50.00	100.00	7.58×10^{-6}	5.12	+540
50.05	100.05	4.07×10^{-6}	5.39	+540
50.10	100.10	2.57×10^{-6}	5.59	+400
50.50	100.50	5.75×10^{-7}	6.24	+162.5
51.00	101.00	2.88×10^{-7}	6.54	+60.0
55.00	105.00	5.75×10^{-8}	7.24	+17.5
60.00	110.00	2.88×10^{-8}	7.54	+6.0
70.00	120.00	1.43×10^{-8}	7.84	+3.0
80.00	130.00	9.55×10^{-9}	8.02	+1.8
100.00	150.00	5.75×10^{-9}	8.24	+1.1

金属离子与辅助络合剂的络合反应。

$$M^{n+}+nL \rightleftharpoons ML_n$$

由（3-30）式可得络合反应平衡时游离金属离子浓度

$$[M]=[M']/\alpha_{M(L)}$$

取负对数　$pM=pM'+\lg\alpha_{M(L)}$　　（3-69）

当有络合剂L存在时，金属--EDTA络合物的条件稳定常数为：

$$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\alpha_{Y(H)}-\lg\alpha_{M(L)}$$

例 3-23　在pH=9的氨性缓冲溶液中（$c_{NH_3}=0.1$mol/

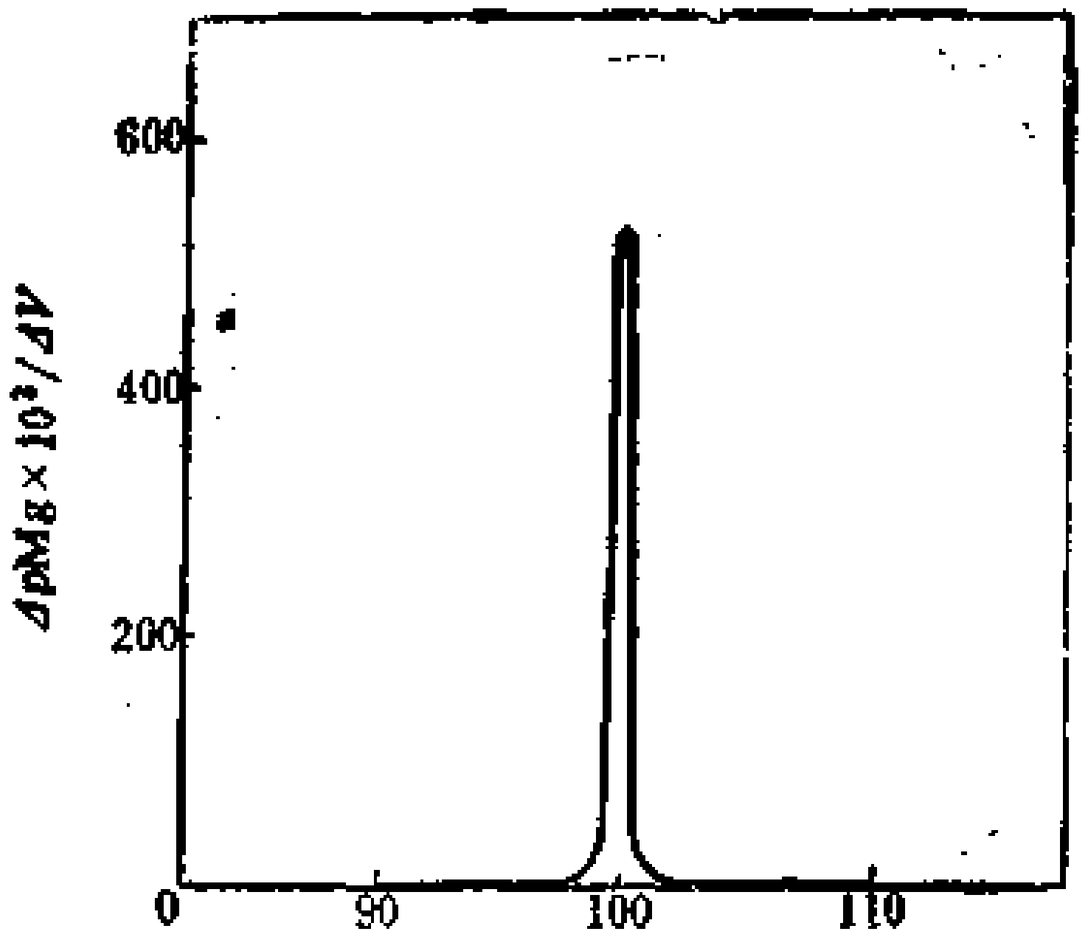


图 3-11 EDTA标准溶液滴定Mg^{2+}的$\Delta pMg \times 10^3/\Delta V$的突跃曲线

L），用0.1000mol/L EDTA标准溶液滴定50.00ml 0.1000mol/L Cu^{2+}溶液，计算滴定过程中pCu的变化，并绘制滴定曲线。

解 查表 3-8 得 $\lg K_{CuY}=18.80$；查表 3-9，当 pH=9 时，$\lg\alpha_{Y(H)}=1.28$；查表 3-12，pH=9，$\lg\alpha_{M(L)}=6.7$，$\lg\alpha_{Cu(OH)}=0.8$

$$\alpha_{Cu}=\alpha_{Cu(L)}+\alpha_{Cu(OH)}-1=10^{6.7}+10^{0.8}-1=10^{6.7}$$

所以 $\alpha_{Cu}=\alpha_{Cu(L)}=10^{6.7}$

1）理论终点前$[Cu^{2+}]$与pCu的计算

加入20.00ml 0.1000mol/L EDTA标准溶液时，

$$[Cu^{2+\prime}]=\frac{c_{Cu^{2+}}V_{Cu^{2+}}-c_{EDTA}V_{EDTA}}{V_{Cu^{2+}}+V_{EDTA}}=\frac{0.1000(50.00-20.00)}{50.00+20.00}$$

$$=4.29\times10^{-2}\ \text{mol/L}$$

$$pCu'=1.37$$

$$pCu=pCu'+\lg\alpha_{M(L)}=1.37+6.7=8.07$$

$$[Cu^{2+}]=8.51\times10^{-9}\ \text{mol/L}$$

同样可算出加入5.00，10.00…49.50ml EDTA标准溶液时的pCu值。

接近理论终点时，可按上式同样计算，

$$\lg K'_{CuY}=\lg K_{CuY}-\lg\alpha_{Y(H)}-\lg\alpha_{Cu(NH_3)}=18.80-1.28-6.7=10.82$$

$$c_{M_{1/2}}=0.1000/2=10^{-1.3}\ \text{mol/L}$$

加入49.90ml EDTA时，$a=0.998$

将 K'_{CuY}、a、$c_{M_{1/2}}$三值代入（3-65）式中

$$10^{0.82}[Cu^{2+\prime}]^2+[10^{10.82}\times10^{-1.3}(0.998-1)+1][Cu^{2+\prime}]-10^{-1.3}=0$$

解此方程得：$[Cu^{2+\prime}]=10^{-4.0}\text{mol/L}\quad pCu'=4.0$

$$pCu=pCu'+\lg\alpha_{M(L)}=4.0+6.7=10.7$$

由于Cu—EDTA络合物条件稳定常数较大及Cu^{2+}浓度大，因此在接近理论终点时用普通式计算Cu^{2+}浓度值与按复杂方程（3-65）式计算的值一致。

2）理论终点pCu的计算

$$pCu'=\frac{1}{2}(\lg K'_{CuY}+pc_{M_{1/2}})=\frac{1}{2}(10.82+1.30)=6.06$$

$$pCu=6.06+6.7=12.76$$

$$[Cu^{2+}]=1.74\times10^{-13}\text{mol/L}$$

3）理论终点后pCu的计算

加入50.10ml 0.1000mol/L EDTA标准溶液时，

$$[CuY']=\frac{0.1000\times50.00}{50.00+50.10}=5.0\times10^{-2}\text{mol/L}$$

$$[Y']=\frac{0.1000(50.10-50.00)}{50.10+50.00}=9.99\times10^{-5}\text{mol/L}$$

$$[Cu^{2+\prime}]=\frac{5.0\times10^{-2}}{10^{10.82}\times10^{-4}}=10^{-8.12}\text{ mol/L}$$

$$pCu=8.12+6.7=14.82$$

$$[Cu^{2+}]=1.51\times10^{-6}\text{mol/L}$$

同样可算出50.50…100.00ml EDTA标准溶液的pCu值。

将以上计算各值列入表3-3中，并绘制络合滴定曲线。

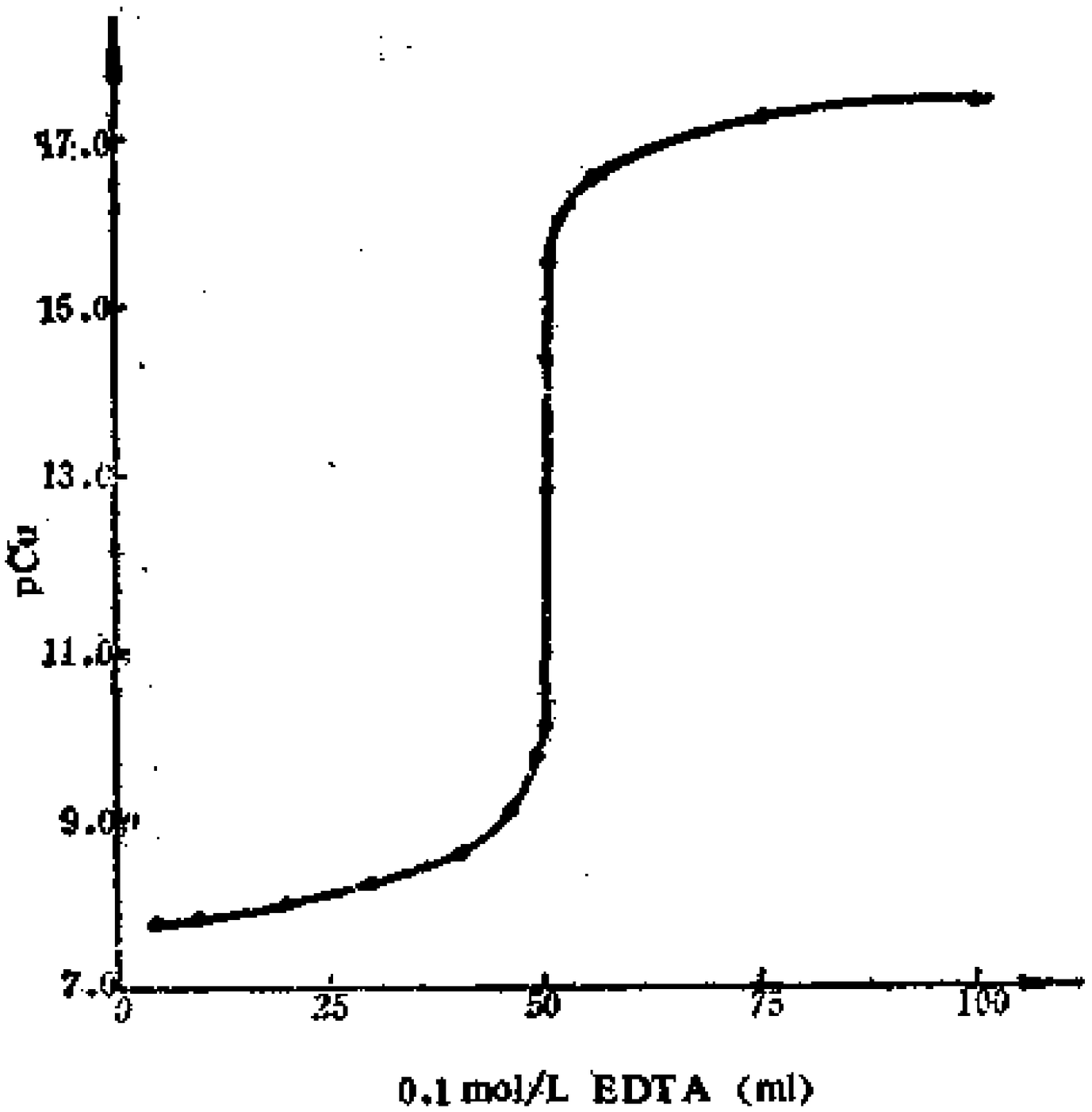


图 3-12　有辅助络合剂(NH_3)存在的络合滴定曲线

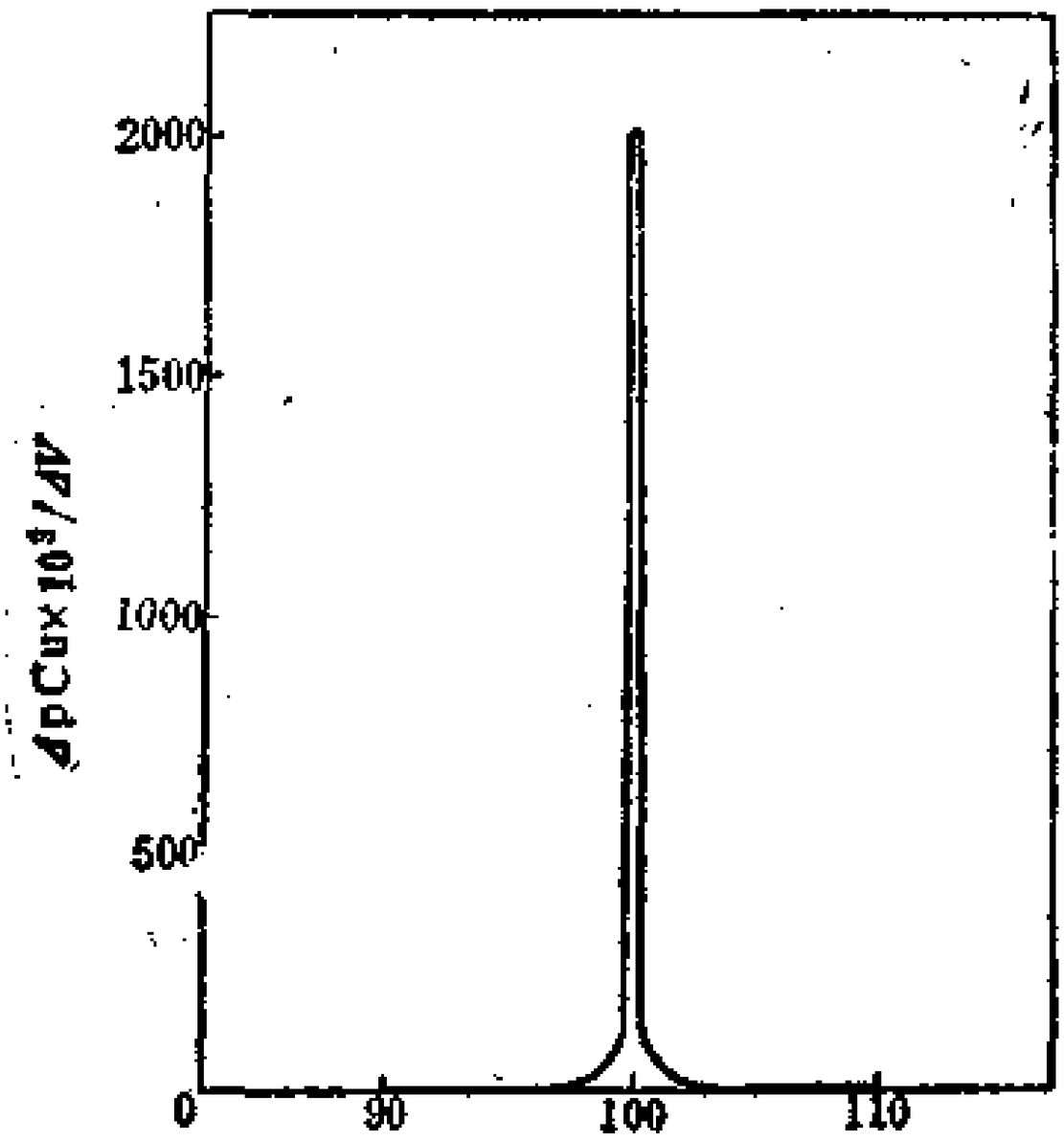


图 3-13　EDTA标准溶液滴定Cu^{2+}的$\Delta pCu \times 10^3/\Delta V$突跃曲线

$\Delta pCu \times 10^3/\Delta V$的计算同例3-22。

表 3-3　　**EDTA滴定Cu^{2+}的计算结果**

（在pH＝9的0.1mol/L氨性液中）

加入EDTA (ml)	总体积 (ml)	$[Cu^{2+}]$ (mol/L)	pCu	$\Delta pCu \times 10^3/\Delta V$
0.00	50.00	2.00×10^{-4}	7.70	
5.00	55.00	1.62×10^{-8}	7.79	
10.00	60.00	1.32×10^{-8}	7.88	+1.8
20.00	70.00	8.51×10^{-9}	8.07	+1.9
30.00	80.00	5.00×10^{-9}	8.30	+2.3
40.00	90.00	2.24×10^{-9}	8.65	+3.5
45.00	95.00	1.05×10^{-9}	8.98	+6.6
49.00	99.00	2.00×10^{-10}	9.70	+18.0
49.50	99.50	1.00×10^{-10}	10.00	+60.0
49.90	99.90	2.00×10^{-11}	10.70	+175.0
50.00	100.00	1.74×10^{-11}	12.76	+206.0
50.10	100.10	1.51×10^{-11}	14.82	+206.0
50.50	100.50	3.02×10^{-12}	15.52	+175.0
51.00	101.00	1.51×10^{-12}	15.82	+60.0
55.00	105.00	3.02×10^{-13}	16.52	+17.5
60.00	110.00	1.51×10^{-13}	16.82	+6.0
75.00	125.00	6.02×10^{-14}	17.22	+2.7
100.00	150.00	3.02×10^{-14}	17.52	+1.2

3.9.3　干扰离子与掩蔽剂存在下金属离子的络合滴定曲线

例 3-24　溶液中共存有 0.02mol/L Cd^{2+}、Zn^{2+}，并有掩蔽剂KI存在（若终点时$[I^-]=0.5$mol/L），试计算在pH＝5.5时，用0.02mol/L HEDTA标准溶液滴定50.00ml 0.02mol/L Zn^{2+}过程中pZn值的变化，并绘制络合滴定曲线。

解　在干扰离子Cd^{2+}与掩蔽剂KI存在下，Zn与HEDTA所形成的络合物的条件稳定常数的计算过程如下：

已知　　$c_{Cd^{2+}}=c_{Zn^{2+}}=0.02/2=0.01$mol/L

$$[I^-]=0.5=10^{-0.3}\text{mol/L}$$

查表3-5　镉—碘络合物的累积稳定常数$\lg\beta_1 \sim \lg\beta_4$分别是2.4，3.4，5.0，6.15

$$\alpha_{Cd(I)}=1+\beta_1[I]+\beta_2[I]^2+\beta_3[I]^3+\beta_4[I]^4$$
$$=1+10^{2.4-0.3}+10^{3.4-0.3\times2}+10^{5.0-0.3\times3}+10^{6.15-0.3\times4}$$
$$=1+10^{2.1}+10^{2.8}+10^{4.1}+10^{4.95}=10^{5.0}$$

$$[Cd^{2+}]=\frac{c_{Cd^{2+}}}{\alpha_{Cd(I)}}=\frac{10^{-2}}{10^{5.0}}=10^{-7.0}\text{mol/L}$$

查表3-7得　$\lg K_{Zn-HEDTA}=14.5$，　$\lg K_{Cd-HEDTA}=13.0$；　查表3-10　pH=5.5时，　$\alpha_{HEDTA(H)}=4.7$（内插法）

$$\alpha_{HEDTA(Cd)}=1+[Cd^{2+}]\cdot K_{Cd-HEDTA}=1+10^{-7.0}\cdot10^{13.0}=10^{6.0}$$

$$\alpha_{HEDTA}=\alpha_{HEDTA(H)}+\alpha_{HEDTA(Cd)}=10^{4.7}+10^{6.0}=10^{6.0}$$

$$\lg K'_{Zn-HEDTA}=\lg K_{Zn-HEDTA}-\lg\alpha_{HEDTA}=14.5-6.0=8.5$$

1）理论终点前$[Zn^{2+}]$与pZn的计算

加入49.00ml HEDTA标准溶液时，

$$[Zn^{2+}]=\frac{0.02\times50.00-0.02\times49.00}{50.00+49.00}=2.02\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$pZn=3.69$$

同样可算出5.00、10.00…49.50ml HEDTA时$[Zn^{2+}]$与pZn值。

2）接近理论终点时$[Zn^{2+}]$与pZn的计算：

当加入49.90ml HEDTA标准溶液时，$a=0.998$

$$10^{8.5}[Zn^{2+}]^2+[10^{8.5}\times0.01(0.998-1)+1][Zn^{2+}]$$
$$-0.01=0$$

解此方程式得：$[Zn^{2+}]=2.14\times10^{-6}\text{mol/L}$

$$pZn=4.67$$

同样可算出加入50.10ml HEDTA标准溶液时，

$$[Zn^{2+}]=1.48\times10^{-6}\text{mol/L},\quad pZn=5.83$$

3）理论终点时pZn与$[Zn^{2+}]$的计算

$$pZn_{sp}=\frac{1}{2}(\lg K'_{ZnY-HEDTA}+pc_{M1/2})=\frac{1}{2}(8.5+2)$$

$$=5.25$$

$$[Zn^{2+}]=5.62\times10^{-6}\text{ mol/L}$$

4）理论终点后$[Zn^{2+}]$与pZn的计算

加入51.00ml HEDTA标准溶液时，

$$[ZnY']=\frac{0.02\times50.00}{50.00+51.00}=9.9\times10^{-3}\text{mol/L}$$

$$[Y']=\frac{51.00\times0.02-50.00\times0.02}{50.00+51.00}=1.98\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$[Zn^{2+}]=\frac{[ZnY']}{K'_{ZnY}[Y']}=\frac{9.9\times10^{-3}}{10^{8.5}\times1.98\times10^{-4}}$$

$$=1.58\times10^{-7}\text{mol/L}$$

$$pZn=6.80$$

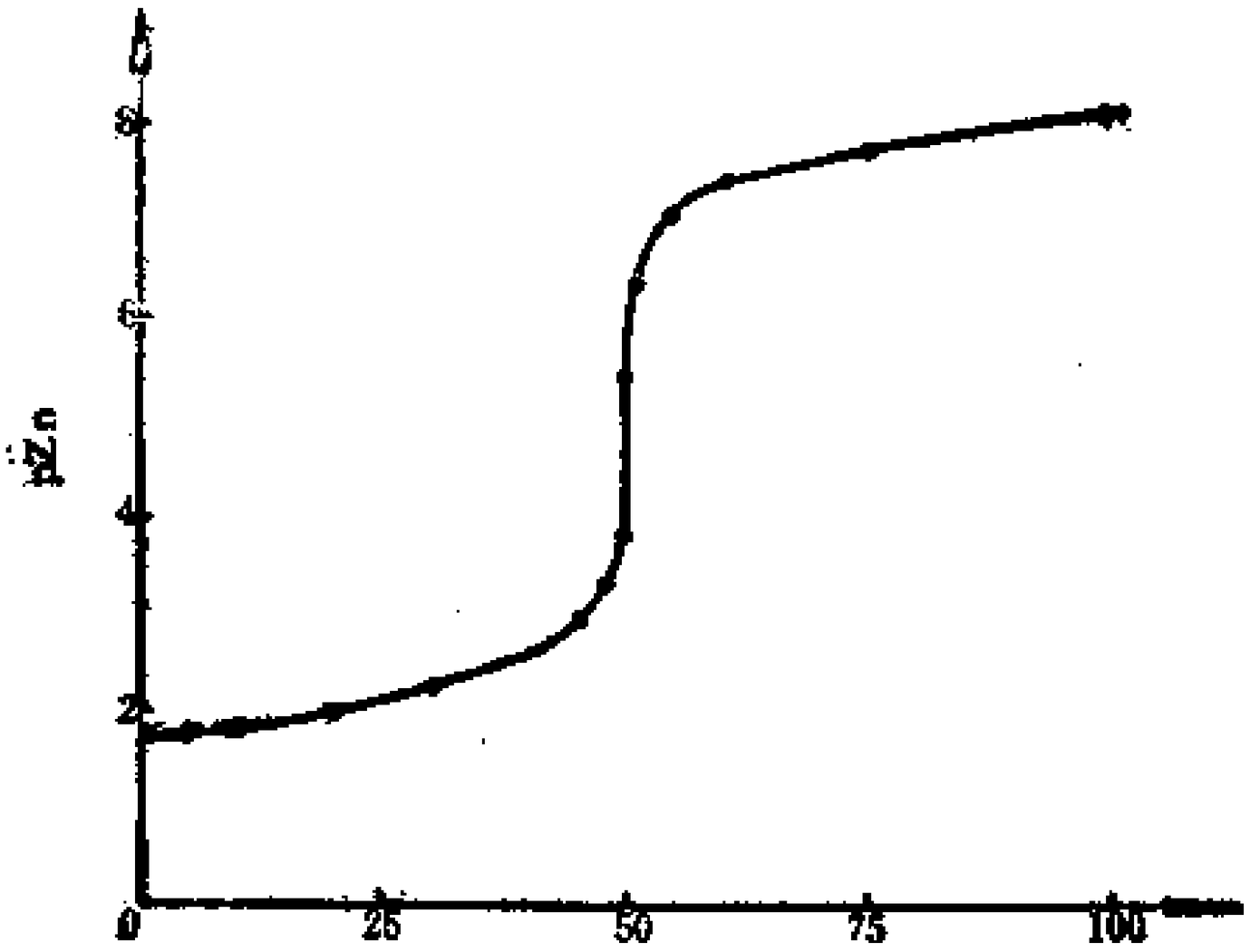


图 3-14　有Cd^{2+}与掩蔽剂KI存在，用HEDTA滴定Zn^{2+}的滴定曲线

同样可算出加入50.50，51.00…100.00ml HEDTA标准溶液时的pZn值

将以上各计算值列入表3-4中，并绘制络合滴定曲线（图3-14）。

表 3-4　　HEDTA滴定Zn^{2+}的计算结果

（在Cd^{2+}与0.05mol/L I^-存在条件下）

加入HEDTA (ml)	总体积 (ml)	$[Zn^{2+}]$ (mol/L)	pZn	$\Delta pZn \times 10^1/\Delta V$
0.00	50.00	2.00×10^{-2}	1.70	
10.00	60.00	1.32×10^{-2}	1.88	
20.00	70.00	8.57×10^{-3}	2.07	+1.9
30.00	80.00	5.00×10^{-3}	2.30	+2.3
40.00	90.00	2.12×10^{-3}	2.67	+3.7
45.00	95.00	1.05×10^{-3}	2.98	+6.2
49.00	99.00	2.02×10^{-4}	3.69	+17.7
49.50	99.50	1.01×10^{-4}	4.00	+62.0
49.75	99.75	5.00×10^{-5}	4.30	+120
49.90	99.90	2.14×10^{-5}	4.67	+247
49.95	99.95	1.26×10^{-5}	4.90	+460
50.00	100.00	5.62×10^{-6}	5.25	+700
50.05	100.05	2.51×10^{-6}	5.60	+700
50.10	100.10	1.48×10^{-6}	5.83	+460
52.25	100.25	6.30×10^{-7}	6.20	+247
50.50	100.50	3.16×10^{-7}	6.50	+120
51.00	101.00	1.58×10^{-7}	6.80	+60.0
55.00	105.00	3.16×10^{-8}	7.50	+17.5
60.00	110.00	1.58×10^{-8}	7.80	+6.0
75.00	125.00	6.31×10^{-9}	8.20	+2.6
100.00	150.00	3.16×10^{-9}	8.50	+1.2

3.10　指数加法表与减法表的制作原理和应用

在络合物的有关常数、副反应系数与终点误差的计算中，需

要进行以10为底的指数加减法计算，如按常规的对数方法进行计算，则比较麻烦且易错；若采用指数加法表与减法表则可使计算大为简化，下面介绍两种表的制作原理与应用。

1.指数加法表的制作原理与应用

今有两个以10为底带小数的指数相加，结果应是多少？分别设a与b为两个不同的指数，且$a \geqslant b$

令 $$10^a + 10^b = 10^c \quad 其中 c = a + x \qquad (1)$$

$$\therefore \quad x = c - a \qquad (2)$$

将（1）式各项除以10^a得：

$$1 + 10^{b-a} = 10^{c-a} \qquad (3)$$

$$1 + \frac{1}{10^{a-b}} = 10^x \qquad (4)$$

取对数得：

$$x = \lg\left(1 + \frac{1}{10^{a-b}}\right) \qquad (3\text{-}70)$$

x是$(a-b)$的函数或$x = f(a-b)$，因而可利用各种$a-b$值求出一系列的x值，并可制成专用的指数加法表。

例如 $$a - b = 0.15$$

$$x = \lg\left(1 + \frac{1}{10^{a-b}}\right) = \lg\left(1 + \frac{1}{10^{0.15}}\right)$$

查反对数表 $$10^{0.15} = 1.413$$

$$x = \lg\left(1 + \frac{1}{1.413}\right) = \lg 1.708 = 0.232 \quad （见表3-21）$$

当$a-b=0.78$ 同理可得：$x=0.067$

$a-b=1.33$ $x=0.020$

利用$a-b$值，可由表3-21直接查出x值，x与a相加，即得两

个以10为底的指数的加和值。

所以 $$10^a+10^b=10^{a+x} \qquad (a\geq b)$$

例 3-25 $1+10^{1.97}+10^{3.05}+10^{3.78}=?$

解 先由高次项算起：

$3.78-3.05=0.73$ 查表3-21得 $x_1=0.074$

$$10^{3.78}+10^{3.05}=10^{3.78+0.074}=10^{3.854}$$

$3.85-1.97=1.88$ 再查表3-21得 $x_2=0.006$

$$10^{3.854}+10^{1.97}=10^{3.854+0.006}=10^{3.86}$$

$1=10^0$ $3.86-0=3.86$ $x\approx 0$可忽略不计

最后得： $$1+10^{1.97}+10^{3.05}+10^{3.78}=10^{3.86}$$

例 3-26 试计算氨羧络合剂 TTHA在pH＝6.5 时的酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$。

解 已知TTHA逐级质子累积常数$\lg\beta_1^H\sim\lg\beta_6^H$分别为：

10.19, 19.59, 25.75, 29.91, 32.86, 35.28。

按（3-23）式计算TTHA的酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$

$$\alpha_{Y(H)}=1+\beta_1^H[H]+\beta_2[H]^2+\cdots+\beta_6[H]^6$$

$$=1+10^{10.19-6.5}+10^{19.59-6.5\times 2}+10^{25.75-6.5\times 3}$$
$$+10^{29.91-6.5\times 4}+10^{32.86-6.5\times 5}+10^{35.28-6.5\times 6}$$

$$=1+10^{3.69}+10^{6.59}+10^{6.25}+10^{3.91}+10^{0.36}+10^{-3.78}$$

由上式可见，第三、四项最重要，其余各项均可忽略不计，因而可将上式简化为：

$$\alpha_{Y(H)}=10^{6.59}+10^{6.25}$$

$$a-b=6.59-6.25=0.34$$

查表3-21得 $x=0.163$

$$\alpha_{Y(H)}=10^{6.59}+10^{6.25}=10^{6.59+0.16}=10^{6.75}$$

$$\lg\alpha_{Y(H)}=6.75$$

TTHA在pH＝6.5时的酸效应系数$\alpha_{Y(H)}$为$10^{6.75}$。

2.指数减法表的制作原理与应用

10的两个指数不同，分别为a与b，且$a\geqslant b$

令
$$10^a-10^b=10^c \qquad (5)$$

$$y=a-c \qquad (6)$$

将（5）式各项除以10^a得：

$$1-10^{b-a}=10^{c-a} \qquad (7)$$

$$1-\frac{1}{10^{a-b}}=\frac{1}{10^{a-c}}=\frac{1}{10^y} \qquad (8)$$

$$10^y=\frac{1}{1-\frac{1}{10^{a-b}}}=\frac{10^{a-b}}{10^{a-b}-1} \qquad (9)$$

上式两边取对数：

$$y=\lg10^{a-b}-\lg(10^{a-b}-1)$$

$$=(a-b)-\lg(10^{a-b}-1) \qquad (3\text{-}71)$$

例如　$a-b=0.55$，代入（3-71）式中得：

$$y=0.55-\lg(10^{0.55}-1)=0.55-0.406=0.144$$

当$a-b=1.26$时，同理可得$y=0.025$

由上可见，y是$(a-b)$的函数，因而可将一系列$(a-b)$值代入（3-71）式中，可得到一系列相应的y值，并可制成专用的指数减法表3-22。

例 3-27　$10^{3.52}-10^{3.04}=?$

解　$a-b=3.52-3.04=0.48$

查表3-22得　$y=0.175$

$$10^{3.52}-10^{3.04}=10^{3.52-0.18}=10^{3.34}$$

例 3-28　$10^{0.25}-10^{-0.15}=$?

解　$a-b=0.25-(-0.15)=0.40$

查表3-22得　$y=0.22$

$$10^{0.25}-10^{-0.15}=10^{0.25-0.22}=10^{0.03}=1.07$$

3．　ΔpM与（$10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}$）的换算

设　$f=10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}$，已知　ΔpM$=0.25$

$$f=10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}=10^{0.25}-10^{-0.25}$$

$$=1.78-0.56=1.22$$

若　ΔpM$=0.96$，同理可得　$f=9.01$。

将一系列的ΔpM与f（$10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}$）制成专 用 表 3-23。这样将使络合滴定终点误差计算大为简化。

例 3-29　已知　ΔpM$=0.42$，求$10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}$值。

解　查表3-23得　$f=2.25$，$10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM}=2.25$；若 ΔpM$=-0.42$，查表得$f=-2.25$。

例 3-30　已知$f=5.06$，求ΔpM$=$?

解　查表3-23得ΔpM$=0.72$。

表 3-5　　金属—无机配位体络合物的累积稳定常数$\lg\beta_n$

金属离子	I	$\lg\beta_n$
		配　位　体　Cl^-
Ag^+		$AgL_{3.4}$; AgL_2,5.3; AgL_3,5.48; AgL_4,5.4
		Ag_2L_6,7
Au^+	0	AuL_2,9.42
Au^{3+}		AuL_4,26
Bi^{3+}	2	$BiL_{2.4}$; BiL_2,3.5; BiL_3,5.4; BiL_4,6.1
		BiL_5,6.7; BiL_6,6.6
Cd^{2+}	0	$CdL_{1.42}$; CdL_2,1.92; CdL_3,1.76; CdL_4,1.01
Cu^+	0	CuL_2,5.5; CuL_3,5.7
Cu^{2+}	0.69	$CuL_{0.98}$; CuL_2,0.69; CuL_3,0.55; CuL_4,0.0
Fe^{2+}	2	$FeL_{0.36}$; FeL_2,0.4
Fe^{3+}	2	$FeL_{0.76}$; FeL_2,1.06; FeL_3,1.0
Hg^{2+}	0.5	$HgL_{6.74}$; HgL_2,13.22; HgL_3,14.07; HgL_4,15.07
		$HgClCN_{28.2}$
In^{3+}	1	$InL_{1.42}$; InL_2,2.23; InL_3,3.23
Mn^{2+}	0.26	$MnL_{0.59}$; MnL_2,0.26; MnL_3,−0.36
Pb^{2+}	0	$PbL_{1.6}$; PbL_2,1.78; PbL_3,1.68; PbL_4,1.38
Pd^{2+}	0	$PbL_{3.88}$; PdL_2,6.94; PdL_3,9.08; PdL_4,10.42
Sb^{3+}	4	$SbL_{2.26}$; SbL_2,3.49; SbL_3,4.18; SbL_4,4.72
		SbL_5,4.72; SbL_6,4.11
Sc^{3+}	0	ScL_1,1.95; ScL_2,3.35
Sn^{2+}	3	$SnL_{1.15}$; SnL_2,1.7; SnL_3,1.68
Tl^{3+}	0	$TlL_{6.25}$; TlL_2,11.4; TlL_3,14.5; TlL_4,17
		TlL_5,19.15
UO_2^{2+}	1.2	$UO_2L_{1.6}$
Y^{3+}	0	$YL_{1.26}$
Zn^{2+}		$ZnL-0.72$; $ZnL_2-0.85$; $ZnL_3-1.50$; $ZnL_4-1.75$
		配　位　体　Br^-
Ag^+	0.1	$AgL_{4.15}$; AgL_2,7.1; AgL_3,7.95; AgL_4,8.9
		$Ag_2L_{9.7}$
Au^+		AuL_2,12.46
Au^{3+}	0	AuL_4,31.5
Bi^{3+}	2	$BiL_{2.3}$; BiL_2,4.45; BiL_3,6.3; BiL_4,7.7
		BiL_5,9.3; BiL_6,9.4
Cd^{2+}	0.75	$CdL_{1.56}$; CdL_2,2.1; CdL_3,2.16; CdL_4,2.53

续表

金属离子	I	lgβ$_n$
Cu^{+}	0	$CuL_{5.92}$
Hg^{2+}	0.5	$HgL_{9.05}$; HgL_{2} 17.3; HgL_{3} 19.7; HgL_{4} 21
		$HgBrCN_{26.97}$
In^{3+}	1	$InL_{1.2}$; InL_{2} 1.8; InL_{3} 2.5.
Pb^{2+}	1	$PbL_{1.56}$; PbL_{2} 2.1; PbL_{3} 2.16; PbL_{4} 2.53
Pd^{2+}	0	PdL_{4} 13.10
Pt^{2+}	0	PtL_{4} 20.50
Rh^{3+}		$RhL_{14.3}$; RhL_{2} 16.3; RhL_{3} 17.6; RhL_{4} 18.4
		RhL_{3} 17.2
Sc^{3+}	0	$ScL_{2.08}$; ScL_{2} 3.08
Sn^{2+}	3	$SnL_{0.73}$; SnL_{2} 1.14; SnL_{3} 1.34
Tl^{3+}	0.4	$TlL_{8.3}$; TlL_{2} 14.6; TlL_{3} 19.2; TlL_{4} 22.3
		TlL_{3} 24.8; TlL_{4} 26.5
Y^{3+}	0	$YL_{1.32}$
Zn^{2+}	4.5	$ZnL-0.6$; $ZnL_{2}-0.97$; $ZnL_{3}-1.70$; $ZnL_{4}-2.14$
		配 位 体 I^-
Ag^{+}	4	AgL_{2} 13.85; AgL_{3} 14.28; $Ag_{2}L_{3}$ 14.15
Bi^{3+}	0.5	$BiL_{3.63}$
	2	BiL_{4} 14.95; BiL_{5} 16.8; BiL_{6} 18.8
Cd^{2+}		$CdL_{2.4}$; CdL_{3} 3.4; CdL_{4} 5.0; CdL_{6} 6.15
Cu^{2+}	0	CuL_{2} 8.85
Fe^{3+}	0	$FeL_{1.88}$
Hg^{2+}	0.5	$HgL_{12.87}$; HgL_{2} 23.8; HgL_{3} 27.6; HgL_{4} 29.8
		$HgICN_{29.3}$
In^{3+}	0.69	$InL_{1.64}$; InL_{2} 2.56; InL_{3} 2.48
Pb^{2+}	1	$PbL_{1.3}$; PbL_{2} 2.8; PbL_{3} 3.4; PbL_{4} 3.9
Sn^{2+}	4	$SnL_{0.70}$; SnL_{2} 1.13; SnL_{3} 2.13; SnL_{4} 2.30
Tl^{3+}	0	$TlL_{11.41}$; TlL_{2} 20.88; TlL_{3} 27.60; TlL_{4} 31.82
		配 位 体 F^-
Al^{3+}	0.53	$AlL_{6.16}$; AlL_{2} 11.2; AlL_{3} 15.1; AlL_{4} 17.8
		AlL_{5} 19.2; AlL_{6} 19.24
Be^{2+}	0.5	$BeL_{5.1}$; BeL_{2} 8.8; BeL_{3} 11.8; BeL_{4} 13.39
Bi^{3+}	1.89	$BiL_{4.7}$; BiL_{5} 8.3
Ce^{3+}	0	$CeL_{3.15}$; CeL_{2} 5.96
Cr^{3+}	0.5	$CrL_{4.36}$; CrL_{2} 7.70; CrL_{3} 10.18

续表

金属离子	i	$\lg\beta_n$
Cu^{2+}	0	$CuL_{1.23}$
Dy^{3+}	0.5	$DyL_{3.58}$
Er^{3+}	0.5	$ErL_{3.54}$
Eu^{3+}	0.5	$EuL_{3.39}$; $EuL_{2,6.48}$
Fe^{3+}	0	$FeL_{6.04}$; $FeL_{2,10.74}$; $FeL_{3,13.74}$; $FeL_{4,15.74}$ $FeL_{5,16.10}$; $FeL_{6,16.10}$
Ga^{3+}	0	$GaL_{4.5}$; $GaL_{2,8.3}$; $GaL_{3,11.1}$; $GaL_{4,12.5}$ $GaL_{5,12.8}$
Gd^{3+}	0.5	$GdL_{3.43}$; $GdL_{2,6.71}$
Hg^{2+}	0	$HgL_{1.56}$
In^{3+}	1	$InL_{3.7}$, $InL_{2,6.3}$; $InL_{3,8.6}$; $InL_{4,9.7}$
La^{3+}	0.5	$LaL_{2.68}$
Lu^{3+}	0.5	$LuL_{3.47}$
Mg^{2+}	0.5	$MgL_{1.30}$
Mn^{2+}		$MnL_{5.48}$
Mn^{3+}	2	$MnL_{5.76}$
Pa^{5+}	1	$PaL_{5.4}$; $PaL_{2,10.4}$; $PaL_{3,15.3}$; $PaL_{4,20.1}$ $PaL_{5,24.6}$; $PaL_{6,29.0}$; $PaL_{7,32.7}$; $PaL_{8,34.4}$
Pb^{2+}	0	$PbL<0.78$; $PbL_{2,2.27}$; $PbL_{3,3.42}$; $PbL_{3.1}$
Pu^{4+}	0	$PuL_{7.94}$
SbO^{+}	0.1	$SbOL_{5.5}$
Sc^{3+}	0.5	$ScL_{6.19}$; $ScL_{2,11.47}$; $ScL_{3,15.55}$; $ScL_{4,18.40}$
Sn^{2+}	0.85	$SnL_{6.26}$; $SnL_{2,8.76}$; $SnL_{3,9.25}$
Sn^{4+}		$SnL_{6}\sim25$
Th^{4+}	0	$ThL_{7.65}$; $ThL_{2,13.46}$; $ThL_{3,17.97}$
TiO^{2+}	3	$TiOL_{5.4}$; $TiOL_{2,9.8}$; $TiOL_{3,13.7}$; $TiOL_{4,17.4}$
U^{4+}	2	$UL_{7.15}$; $UL_{2,12.4}$; $UL_{3,17.7}$; $UL_{4,23.1}$
UO_2^{2+}	1	$UO_2L_{4.54}$; $UO_2L_{2,7.88}$; $UO_2L_{3,10.45}$; $UO_2L_{4,11.79}$
VO^{2+}	1	$VOL_{3.3}$; $VOL_{2,5.5}$; $VOL_{3,7.2}$; $VOL_{4,7.6}$
VO_2^{+}	1	$VO_2L_{3.67}$; $VO_2L_{2,6.32}$
Y^{3+}	0.5	$YL_{3.93}$; $YL_{2,7.1}$; $YL_{3,10.3}$
Yb^{3+}	0.5	$YbL_{3.61}$
Zn^{2+}	0	$ZnL_{1.26}$
Zr^{4+}	2	$ZrL_{8.80}$; $ZrL_{2,16.12}$; $ZrL_{3,21.94}$; $ZrL_{4,26.75}$ $ZrL_{5,31.40}$; $ZrL_{6,35.40}$

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
		配 位 体 CN^-
Ag^+	0.2	AgL_2,21.1; AgL_3,21.8; AgL_4,20.7
Au^+	0	AuL_2,38.3
Au^{3+}	0	AuL_4,56
Cd^{2+}	3	$CdL_2$5.5; CdL_3,10.6; CdL_4,15.3; CdL_5,18.9
Co^{2+}	5	CoL_6,19.1
Co^{3+}		CoL_6,17.7
Cu^+	0	CuL_2,24.0; CuL_3,28.6; CuL_4,30.3
Cu^{2+}		CuL_4,25
Fe^{2+}	0	FeL_6,35.4
Fe^{3+}	0	FeL_6,43.6
Hg^{2+}	0.1	HgL8.00; HgL_2,34.70; HgL_3,38.53; HgL_4,41.51
Ni^{2+}	0.1	NiL_4,31.3
Pb^{2+}	1	PbL_3,10.3
Pd^{2+}	0	PdL_4,42.4; PdL_5,45.3
Tl^{3+}		TlL_4,35
Zn^{2+}		ZnL_4,16.72
		配 位 体 CNS^-
Ag^+	0	AgL_4.75; AgL_2,8.23; AgL_3,9.45; AgL_4,9.67
Au^+	3	$AuL_2$15.27; AuL_4,16.98
Au^{3+}	0	$AuL_4$2
Bi^{3+}	0.4	BiL_1.15; BiL_2,2.26; BiL_3,3.41; BiL_4,4.23
Cd^{2+}	0	CdL_1.74; CdL_2,2.40; CdL_3,2.30; CdL_4,2.91
Ce^{3+}	0	CeL_1.54
Co^{2+}	0	CoL_1.75
Cr^{3+}	0	CrL_3.08; CrL_2,4.8; CrL_3,5.8; CrL_4,6.1
		CrL_5,5.4; CrL_6,3.8
Cu^+		CuL_2,12.11; CuL_3,9.90; CuL_4,10.09
		CuL_5,9.59; CuL_6,9.27
Cu^{2+}	0	CuL_2.30; CuL_4,3.65
Fe^{3+}	0	FeL_3.1; FeL_2,5.3; FeL_3,6.2
Ga^{3+}	0	GaL_2.15
Hg^{2+}	0	HgL_2,17.26; HgL_3,19.97; HgL_4,21.69
In^{3+}	2	InL_2.58; InL_3,3.60; InL_4,4.63
Mn^{2+}	0	MnL_1.23

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Mo^{V}	1	$MoL_{,}2.25$; $MoL_{,}1.35$
Ni^{2+}	1	$NiL1.18$; $NiL_{,}1.64$; $NiL_{,}1.81$
Pb^{2+}	1	$PbL1.09$; $PbL_{,}2.52$
Pd^{2+}		$PdL_{,}27.6$
Sn^{2+}	2.2	$SnL1.17$; $SnL_{2}1.77$; $SnL_{,}1.76$
Th^{4+}	1	$ThL1.08$; $ThL_{,}1.78$
U^{4+}	1	$UL1.49$; $UL_{,}1.95$; $UL_{,}2.18$
V^{3+}	1	$VL1.43$
V^{2+}	1	$VL2.07$
VO^{2+}	0	$VOL2.32$
Zn^{2+}	2	$ZnL0.5$; $ZnL_{,}1.32$; $ZnL_{,}1.32$; $ZnL_{,}2.02$
		配 位 体 PO_4^{3-}
Ca^{2+}	0	$CaL6.46$ $CaHL13.4$
Ce^{3+}	0.1	$CeL18.53$
Co^{2+}	0.1	$CoHL13.9$
Cu^{2+}	0.1	$CuHL14.9$
Fe^{3+}	0.66	$FeHL21.0$
Er^{3+}	0.1	$ErL19.66$; $ErL_{,}17.41$
Eu^{3+}		$EuL_{,}16.91$
Dy^{3+}	0.1	$DyL19.85$; $DyL_{,}17.12$
Gd^{3+}	0.1	$GdL20.04$; $GdL_{,}16.92$
Ho^{3+}		$HoL19.84$
La^{3+}	0.1	$LaL19.16$; $LaL_{,}15.81$
Mg^{2+}	0.2	$MgHL13.6$
Mn^{2+}	0.2	$MnHL14.3$
Ni^{2+}	0.1	$NiHL13.8$
Nd^{3+}		$NdL20.21$
Pr^{3+}	0.1	$PrL19.86$; $PrL_{,}16.95$
Sm^{3+}	0.1	$SmL_{,}16.98$
Sr^{2+}	0.15	$SrL4.18$; $SrHL12.9$
Y^{3+}	0.1	$YL_{,}17.21$
Yb^{3+}	0.1	$YbL19.51$; $YbL_{,}17.95$
Zn^{2+}	0.1	$ZnHL14.1$
		配 位 体 $P_2O_7^{4-}$
Ba^{2+}	0	$BaL4.64$

续表

金属离子	I	lgβ$_n$
Ca^{2+}	0	$CaL_{5.0}$
Cd^{2+}	0	$CdL_{8.7}$
Ce^{3+}	0	$CeL_{17.5}$
Ce^{3+}	0.1	$CeL_{18.10}$
Co^{2+}	0	$CoL_{6.1}$
Cu^{+}	0.1	$CuL_{,26.72}$
Cu^{2+}	0	$CuL_{6.7}$; $CuL_{,9.0}$
Cd^{2+}	0	$CdL_{8.7}$
Dy^{3+}	0	$Dy_{,}L_{20.64}$
Fe^{3+}	0	$FeL_{,5.55}$
Er^{3+}	0	$Er_{,}L_{21.29}$
Gd^{3+}	0	$Gd_{,}L_{20.27}$
Hg_2^{2+}	1	$Hg_{,}L_{8.83}$;$Hg_{,}L_{,11.71}$
Ho^{3+}	0	$Ho_{,}L_{20.86}$
La^{3+}	0	$LaL_{16.72}$;$LaL_{,18.57}$;$La_{,}L_{19.64}$
Lu^{3+}	0	$Lu_{,}L_{22.23}$
Mg^{2+}	0	$MgL_{4.7}$
Na^{+}	0	$NaL_{2.3}$
Nd^{3+}	0	$NdL_{15.0}$;$Nd_{,}L_{19.98}$
Ni^{2+}	0	$NiL_{5.82}$;$NiL_{,7.19}$
Pb^{2+}	0	$PbL_{7.3}$;$PbL_{,10.15}$
Sn^{2+}	0	$SnL_{\sim 14}$;$SnL_{,16.42}$
Sr^{2+}	0	$SrL_{4.66}$
Sm^{3+}	0	$Sm_{,}L_{20.16}$
Tb^{3+}	0	$Tb_{,}L_{20.45}$
Tl^{+}	2	$TlL_{1.69}$;$TlL_{,\sim 1.9}$
Y^{3+}	0	$YL_{,9.7}$
Yb^{3+}	0	$YbL_{17.5}$;$YbL_{,19.4}$;$Yb_{,}L_{21.88}$
Zn^{2+}	0	$ZnL_{8.7}$;$ZnL_{,11.0}$
Zr^{4+}	0	$ZrL_{,6.5}$
		配　位　体　$P_2O_7^{4-}$
Ba^{2+}	0.1	$BaL_{6.3}$
Ca^{2+}	0.1	$CaL_{6.31}$; $CaHL_{12.82}$
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{8.1}$;$CdHL_{13.79}$
Co^{2+}	0.1	$CoL_{7.95}$;$CoHL_{13.75}$

续表

金属离子	I	lgβ$_n$
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{9.3}$; $CuHL_{14.9}$
Dy^{3+}	0.1	$DyL_{,17.12}$
Er^{3+}	0.1	$ErL_{,17.41}$
Eu^{3+}	0.1	$EuL_{,16.91}$
Fe^{3+}	1	$FeL_{2.54}$; $FeH_2L_{15.9}$
Fe^{2+}	1	$FeH_2L_{18.8}$; $FeH_3L_{34.6}$
Gd^{3+}	0.1	$GdL_{,16.92}$
Hg_2^{2+}	0.75	$Hg_2L_{,11.2}$
K^+	0	$KL_{2.8}$
La^{3+}	0.1	$LaL_{6.56}$; $LaL_{,15.81}$
Li^+	0	$LiL_{3.9}$
Mg^{2+}	0.1	$MgL_{7.05}$; $MgHL_{13.27}$
Mn^{2+}	0.1	$MnL_{8.04}$; $MnHL_{13.90}$
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{7.8}$; $NiHL_{13.7}$
Pr^{3+}	0.1	$PrL_{,16.95}$
Sm^{3+}	0.1	$SmL_{,16.98}$
Sr^{2+}	0.1	$SrL_{5.46}$; $SrHL_{12.38}$
Y^{3+}	0.1	$YL_{,17.21}$
Yb^{3+}	0.1	$YbL_{,17.95}$
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{8.35}$; $ZnHL_{13.9}$
		配　位　体　SO_3^{2-}
Ag^+	0	$AgL_{5.60}$; $AgL_{,8.68}$; $AgL_{,9.00}$
Cd^{2+}	1	$CdL_{,4.19}$
Ce^{3+}	0	$CeL_{8.04}$
Cu^+	1	$CuL_{7.85}$; $CuL_{,8.70}$; $CuL_{,9.36}$
Hg^{2+}	0	$HgL_{,24.07}$; $HgL_{,24.96}$
NpO_2^+	0	$NpO_2L_{2.15}$; $NpO_2L_{,3.00}$
Tl^{3+}		$TlL_{,}\sim_{34}$
UO_2^{2+}		$UO_2L_{5.85}$; $UO_2L_{,7.10}$
		配　位　体　OH^-
Ag^+	0	$AgL_{2.3}$; $AgL_{,3.6}$; $AgL_{,4.8}$
Al^{3+}	2	$AlL_{,33.3}$　$Al_2L_{,,163}$
Be^{2+}	0	$BeL_{7.48}$; $BeL_{,14.0}$; $BeL_{,15.2}$; $BeL_{,15.0}$
Bi^{3+}	3	$BiL_{,12.4}$; $Bi_2L_{,,168.3}$; $Bi_3L_{,,277}$

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Cd^{2+}	3	$CdL_{4.3}$; CdL_{2} 7.7; CdL_{3} 10.3; CdL_{4} 12.0
Ce^{3+}	0.015	$CeL_{5.0}$
Ce^{4+}		$CeL_{13.28}$; CeL_{2} 26.46; $Ce_{2}L_{3}$ 40.3; $Ce_{2}L_{4}$ 53.7
Co^{2+}	0.1	$CoL_{4.1}$; CoL_{2} 9.2
Co^{3+}	3	$CoL_{13.3}$
Cr^{3+}	0	$CrL_{10.1}$; CrL_{2} 17.8; CrL_{3} 29.9
Cu^{2+}		$CuL_{7.0}$; CuL_{2} 13.68; CuL_{3} 17.0; CuL_{4} 18.5
Dy^{3+}		$DyL_{5.2}$
Er^{3+}	3	$ErL_{5.4}$; ErL_{2} 10.6
Eu^{3+}	0.015	$EuL_{5.11}$
Fe^{2+}	0	$FeL_{5.56}$; FeL_{2} 9.77; FeL_{3} 9.67; FeL_{4} 8.58
Fe^{3+}	3	$FeL_{11.0}$; FeL_{2} 21.7; $Fe_{2}L_{3}$ 25.1
Ga^{3+}	0	$GaL_{11.0}$; GaL_{2} 21.7; GaL_{3} 34.3
		GaL_{4} 38.0; GaL_{5} 40.3
Ga^{3+}	3	$GaL_{5.80}$
Hg^{2+}	0.5	$HgL_{10.3}$; HgL_{2} 21.7; HgL_{3} 21.20
Hg_{2}^{2+}	0.5	$Hg_{2}L_{9.0}$
In^{3+}	3	$InL_{7.0}$; InL_{2} 17.9
La^{3+}	3	$LaL_{3.9}$; LaL_{2} 4.1; $La_{2}L_{3}$ 54.6
Lu^{3+}	0.01	$LuL_{6.6}$
Mg^{2+}	0	$MgL_{2.58}$
Mn^{2+}	0	$MnL_{3.9}$; MnL_{3} 8.3
Nd^{3+}	0.015	$NdL_{4.95}$
Ni^{2+}	0	$NiL_{4.97}$; NiL_{2} 8.55; NiL_{3} 11.33
Pb^{2+}	0.3	$PbL_{6.2}$; PbL_{2} 10.3; PbL_{3} 13.3
		$Pb_{2}L$ 7.6; $Pb_{4}L_{6}$ 36.1; $Pb_{6}L_{8}$ 69.3
Pr^{3+}	0.015	$PrL_{5.0}$
Pu^{3+}		$PuL_{7.6}$
Pu^{4+}		$PuL_{12.39}$
PuO_{2}^{+}		$PuO_{2}L_{8.3}$; $PuO_{2}L_{2}$ 16.6; $PuO_{2}L_{3}$ 20.9
Sb^{3+}	0	SbL_{3} 24.3; SbL_{4} 36.7; SbL_{5} 38.3
Sc^{3+}	1	$ScL_{9.1}$; ScL_{2} 18.2; $Sc_{2}L_{3}$ 21.8
Sm^{3+}	0.015	$SmL_{5.08}$
Sn^{2+}	0	$SnL_{11.86}$; SnL_{2} 20.64; SnL_{3} 25.13

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Sn^{4+}	0	$SnL_{,63.0}$
Te^{4+}		$TeL_{,41.6}$; $TeL_{,53.0}$; $TeL_{,64.8}$; $TeL_{,72.0}$
Th^{4+}	1	$ThL_{9.7}$; $Th_{,}L_{11.1}$; $Th_{,}L_{,22.9}$
Tl^{3+}	0	$TlL_{12.86}$; $TlL_{,25.37}$
Ti^{3+}	0.5	$TiL_{11.8}$
TiO^{2+}	1	$TiOL_{13.7}$
U^{4+}	0	$UL_{13.3}$; $UL_{,41.2}$
UO_2^{2+}	0	$UO_2L_{9.5}$; $UO_2L_{,22.80}$; $UO_2L_{,32.4}$
		$(UO_2)_2L_{10.3}$; $(UO_2)_2L_{,22.0}$
V^{3+}		$VL_{11.1}$; $VL_{,21.6}$
VO^{2+}	3	$VOL_{8.0}$; $(VO)_2L_{,21.1}$
Y^{3+}		$YL_{5.9}$
Yb^{3+}	0.015	$YbL_{5.55}$
Zn^{2+}		$ZnL_{4.4}$; $ZnL_{,11.30}$; $ZnL_{,14.14}$; $ZnL_{,17.06}$
		$Zn_{,}L_{6.5}$; $Zn_{,}L_{,26.8}$
Zr^{4+}	4	$ZrL_{13.8}$; $ZrL_{,27.2}$; $ZrL_{,40.2}$; $ZrL_{,53}$
		配 位 体 NH_3
Ag^{+}	0.1	$AgL_{3.4}$; $AgL_{,7.40}$
Au^{+}		$AuL_{,27}$
Au^{3+}		$AuL_{,30}$
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{2.6}$; $CdL_{,4.65}$; $CdL_{,6.04}$; $CdL_{,6.92}$
		$CdL_{,6.6}$; $CdL_{,4.9}$
Co^{2+}	0.1	$CoL_{2.05}$; $CoL_{,3.62}$; $CoL_{,4.61}$; $CoL_{,5.31}$
		$CoL_{,5.43}$; $CoL_{,4.75}$
Co^{3+}	2	$CoL_{7.3}$; $CoL_{,14.0}$; $CoL_{,20.1}$; $CoL_{,25.7}$
		$CoL_{,30.3}$; $CoL_{,35.2}$

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Cu^{+}	2	$CuL_{5.93}$; CuL_{2} 10.86
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{4.13}$; CuL_{2} 7.61; CuL_{3} 10.48; CuL_{4} 12.59
Fe^{2+}	0	$FeL_{1.4}$; FeL_{2} 2.2; FeL_{3} 3.7
Hg^{2+}	2	$HgL_{8.80}$; HgL_{2} 17.50; HgL_{3} 18.5; HgL_{4} 19.4
Mg^{2+}	2	$MgL_{0.23}$; MgL_{2} 0.08
Mn^{2+}		$MnL_{0.8}$; MnL_{2} 1.3
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{2.75}$; NiL_{2} 4.95; NiL_{3} 6.64; NiL_{4} 7.70
		NiL_{5} 8.50; NiL_{6} 8.49
Pd^{2+}	1	$PdL_{9.6}$; PdL_{2} 18.5; PdL_{3} 26.0; PdL_{4} 32.8
Pt^{2+}	1	PtL_{4} 35.3
Tl^{3+}		TlL_{4} 17
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{2.27}$; ZnL_{2} 4.61; ZnL_{3} 7.01; ZnL_{4} 9.06

表 3-6　　金属—有机配位体络合物的累积稳定常数$\lg\beta_n$

金属离子	I	$\lg\beta_n$
		乙　　酸
Ag^{+}	0	$AgL_{0.73}$; AgL_{2} 0.64; $Ag_{2}L_{1.14}$
Am^{3+}	0.5	$AmL_{1.99}$; AmL_{2} 3.28; AmL_{3} 3.9
Ba^{2+}	0	$BaL_{1.15}$
Ca^{2+}	0	$CaL_{1.24}$
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{1.61}$; CdL_{2} 1.82
Ce^{3+}	0.1	$CeL_{2.09}$　CeL_{3} 3.53
Co^{2+}	0	$CoL_{1.5}$　CoL_{2} 1.9
Cr^{2+}		$CrL_{1.80}$; CrL_{2} 4.72
Cu^{2+}	1	$CuL_{1.67}$; CuL_{2} 2.65; CuL_{3} 3.07; CuL_{4} 2.98
Cm^{3+}	0.5	$CmL_{2.06}$; CmL_{2} 3.09
Dy^{3+}	0.1	$DyL_{2.03}$; DyL_{2} 3.64
Eu^{3+}	0.1	$EuL_{2.31}$; EuL_{2} 3.91
Fe^{2+}	0.1	$FeL_{3.2}$; FeL_{2} 6.1; FeL_{3} 8.3
Gd^{3+}	0.1	$GdL_{2.16}$; GdL_{2} 3.76
La^{3+}	0.1	$LaL_{2.02}$; LaL_{2} 3.26
Lu^{3+}	0.1	$LuL_{2.05}$　LuL_{2} 3.69
Mg^{2+}	0	$MgL_{1.25}$

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Mn^{2+}	0	$MnL_{1.40}$
Nd^{3+}	0.1	$NdL_{2.22}$; $NdL_{3.76}$
Ni^{2+}	0	$NiL_{1.43}$; $NiL_{2.12}$
Hg^{2+}	1	$HgL_{5.55}$; $HgL_{9.30}$; $HgL_{13.28}$; $HgL_{17.01}$
Ho^{3+}	0.1	$HoL_{2.00}$; $HoL_{3.60}$
In^{3+}	2	$InL_{3.50}$; $InL_{5.95}$; $InL_{7.90}$; $InL_{9.08}$
Pb^{2+}	0.1	$PbL_{2.68}$; $PbL_{4.08}$; $PbL_{6.48}$; $PbL_{8.58}$
Pr^{3+}	0.1	$PrL_{2.18}$; $PrL_{3.63}$
Sm^{3+}	0.1	$SmL_{2.30}$; $SmL_{3.88}$
Sr^{2+}	0	$SrL_{1.19}$
Tb^{3+}	0.1	$TbL_{2.07}$; $TbL_{3.66}$
Tl^{3+}	3	$TlL_{6.17}$; $TlL_{11.28}$; $TlL_{15.10}$; $TlL_{18.3}$
Tm^{3+}	0.1	$TmL_{2.02}$; $TmL_{3.61}$
UO_2^{2+}	0.1	$UO_2L_{2.61}$; $UO_2L_{4.9}$; $UO_2L_{6.3}$
Pu^{4+}	0.1	$PuL\sim5.3$; $PuL_2\sim9.0$; $PuL_3\sim13.9$; $PuL_4\sim18.3$; $PuL_5\sim22.60$
Y^{3+}	0.1	$YL_{1.97}$; $YL_{3.60}$
Yb^{3+}	0.1	$YbL_{2.03}$; $YbL_{3.67}$
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{1.28}$; $ZnL_{2.09}$
		氮 基 乙 酸
Ag^{+}	0.1	$AgL_{3.3}$; $AgL_{6.8}$
Ba^{2+}	0	$BaL_{0.77}$
Be^{2+}		$BeL_{4.95}$
Ca^{2+}	0	$CaL_{1.43}$
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{4.14}$; $CdL_{7.46}$
Ce^{3+}	0.1	$CeL_{3.40}$; $CeL_{6.40}$
Co^{2+}	0.1	$CoL_{4.7}$; $CoL_{8.5}$; $CoL_{11.0}$
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{8.1}$; $CuL_{15.09}$
Dy^{3+}		$DyL_{12.2}$
Er^{3+}		$ErL_{12.7}$
Fe^{2+}	0.01	$FeL_{4.3}$; $FeL_{7.8}$
Gd^{3+}	0.1	$GdL_{3.3}$; $GdL_{6.5}$
Hg^{2+}	0.5	$HgL_{10.3}$; $HgL_{19.2}$
Eu^{3+}	0.1	$EuL_{3.5}$; $EuL_{6.7}$
La^{3+}	0.1	$LaL_{3.23}$; $LaL_{6.15}$

续表

金属离子	I	$lg\beta_n$
Mg^{2+}	0.01	$MgL_{3.45}$; $MgL_{6.46}$
Mn^{2+}	0.01	$MnL_{3.66}$; $MnL_{6.63}$
Nd^{3+}	0.1	$NdL_{3.71}$; $NdL_{7.01}$
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{5.8}$; $NiL_{10.70}$
Pb^{2+}	0	$PbL_{5.47}$; $PbL_{8.86}$
Pd^{2+}	0.01	$PdL_{9.12}$; $PdL_{17.55}$
Pr^{3+}	0.1	$PrL_{3.64}$; $PrL_{6.96}$
Sm^{3+}	0.1	$SmL_{3.4}$; $SmL_{6.7}$
UO_2^{2+}	0.1	$UO_2L_{7.53}$; $UO_2L_{14.68}$
Y^{3+}		$YL_{12.5}$
Yb^{3+}		$YbL_{13.0}$
Zn^{2+}	0	$ZnL_{5.52}$ $ZnL_{9.96}$
		巯 基 乙 酸
Ce^{3+}	0.1	$CeL_{1.99}$; $CeL_{3.03}$
Co^{2+}	0.1	$CoL_{5.84}$; $CoL_{12.15}$
Dy^{3+}	0.1	$DyL_{1.94}$; $DyL_{3.26}$
Er^{3+}	0.1	$ErL_{1.94}$; $ErL_{3.26}$
Eu^{3+}	0.1	$EuL_{2.07}$; $EuL_{3.41}$
Fe^{2+}	0	$FeL_{10.92}$
Gd^{3+}	0.1	$GdL_{2.01}$; $GdL_{3.31}$
Hg^{2+}		$HgL_{43.82}$
Ho^{3+}	0.1	$HoL_{1.92}$; $HoL_{3.24}$
La^{3+}	0.1	$LaL_{1.98}$; $LaL_{2.98}$
Lu^{3+}	0.1	$LuL_{2.01}$; $LuL_{3.31}$
Mn^{2+}	0.1	$MnL_{4.38}$; $MnL_{7.56}$
Nd^{3+}	0.1	$NdL_{2.07}$; $NdL_{3.27}$
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{6.98}$; $NiL_{13.53}$
Pb^{2+}	0.002	$PbL_{8.5}$
Pr^{3+}	0.1	$PrL_{2.02}$; $PrL_{3.07}$
Sm^{3+}	0.1	$SmL_{2.11}$; $SmL_{3.47}$
Tb^{3+}	0.1	$TbL_{1.96}$; $TbL_{3.21}$
Tm^{3+}	0.1	$TmL_{1.98}$; $TmL_{3.09}$
Y^{3+}	0.1	$YL_{1.91}$; $YL_{3.19}$
Yb^{3+}	0.1	$YbL_{1.98}$; $YbL_{3.30}$
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{7.86}$; $ZnL_{15.04}$

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
		氨 荒 乙 酸
Cd^{2+}	0	$CdL_{5.4}$; CdL_{2}9.3; CdL_{3}13.7
Pb^{2+}	0	$PbL_{7.3}$; PbL_{3}13.0
Zn^{2+}	0	$ZnL_{3.4}$, ZnL_{2}6.6; ZnL_{3}8.9
		α-羟基丙酸(乳酸)
Ba^{2+}	1	$BaL_{0.34}$; BaL_{2}0.42
Ca^{2+}	1	$CaL_{0.90}$; CaL_{2}1.24
Cd^{2+}		$CdL_{1.69}$
Ce^{3+}	2	$CeL_{2.33}$; CeL_{2}4.10; CeL_{3}5.21
Co^{2+}	1	$CoL_{1.37}$; CoL_{2}2.32; CoL_{3}2.34
Cu^{2+}	1	$CuL_{3.02}$; CuL_{2}4.34
Er^{3+}	2	$ErL_{2.77}$; ErL_{2}5.11; ErL_{3}6.70
Eu^{3+}	2	$EuL_{2.53}$; EuL_{2}4.60; EuL_{3}5.38
Fe^{2+}	0	$FeL_{7.0}$
Gd^{3+}	2	$GdL_{2.53}$; GdL_{2}4.63; GdL_{3}5.91
Ho^{3+}	2	$HoL_{2.71}$; HoL_{2}4.97; HoL_{3}6.55
Mg^{2+}	1	$MgL_{0.73}$; MgL_{2}1.30
Nd^{3+}	2	$NdL_{2.47}$; NdL_{2}4.37; NdL_{3}5.60
Ni^{2+}	1	$NiL_{1.59}$; NiL_{2}2.67; NiL_{3}2.70
Pb^{2+}	1	$PbL_{1.98}$; PbL_{2}2.98
Sm^{3+}	2	$SmL_{2.66}$; SmL_{2}4.58; SmL_{3}5.91
Sr^{2+}	1	$SrL_{0.53}$; SrL_{2}0.69
Tb^{3+}	2	$TbL_{2.61}$; TbL_{2}4.73; TbL_{3}6.00
UO_2^{2+}	1	$UO_2L_{2.76}$; UO_2L_{2}4.43; UO_2L_{3}5.77
Y^{3+}	2	$YL_{2.53}$; YL_{2}4.71; YL_{3}6.12
Yb^{3+}	2	$YbL_{2.85}$; YbL_{2}5.27; YbL_{3}7.96
Zn^{2+}	1	$ZnL_{1.61}$; ZnL_{2}2.85; ZnL_{3}2.33
		β-氨 荒 丙 酸
Cd^{2+}	0	$CdL_{6.35}$; CdL_{2}12.10; CdL_{3}16.96
Pb^{2+}	0	$PbL_{8.20}$; PbL_{2}15.59
Zn^{2+}	0	$ZnL_{3.55}$; ZnL_{2}6.47
		α-丙 氨 酸
Ag^{+}	0	$AgL_{3.64}$; AgL_{2}7.18
Ca^{2+}	0	$CaL_{1.24}$
Cd^{2+}	2	$CdL_{5.13}$; CdL_{2}7.82; CdL_{3}9.16

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Co^{2+}	0	$CoL_{4.82}$; CoL_{2} 8.48
Cu^{2+}	0	$CuL_{8.51}$; CuL_{2} 15.37
Fe^{2+}	0.01	$FeL_{7.3}$
Fe^{3+}	1	$FeL_{10.4}$
Mn^{2+}	0.01	$MnL_{3.24}$; MnL_{2} 6.05
Ni^{2+}	0	$NiL_{5.96}$; NiL_{2} 10.66
Pb^{2+}	0	$PbL_{5.0}$; PbL_{2} 8.24
Sr^{2+}	0	$SrL_{0.73}$
Zn^{2+}	0	$ZnL_{5.21}$; ZnL_{2} 9.54
		丙　二　酸
Al^{3+}	0.2	$AlL_{5.24}$; AlL_{2} 9.40
Ba^{2+}	0.1	$BaL_{1.34}$; $BaHL_{5.93}$
Be^{2+}	0.2	$BeL_{5.15}$; BeL_{2} 8.48
Ca^{2+}	0.1	$CaL_{1.85}$; $CaHL_{6.12}$
Ce^{3+}	0.1	$CeL_{3.83}$; CeL_{2} 6.17
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{2.51}$; $CdHL_{6.37}$
Co^{2+}	0.1	$CoL_{2.98}$; $CoHL_{7.53}$
Cr^{3+}	0.1	$CrL_{7.06}$; CrL_{2} 12.85; CrL_{3} 16.15
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{5.55}$; $CuHL_{8.08}$
Dy^{3+}	0.1	$DyL_{4.47}$; DyL_{2} 7.17
Er^{3+}	0.1	$ErL_{4.42}$; ErL_{2} 7.04
Eu^{3+}	0.1	$EuL_{4.30}$; EuL_{2} 6.99
Fe^{3+}	0.5	FeL_{2} 15.65
Gd^{3+}	0.1	$GdL_{4.32}$; GdL_{2} 6.97
Ho^{3+}	0.1	$HoL_{4.39}$; HoL_{2} 6.97
La^{3+}	0.1	$LaL_{3.69}$; LaL_{2} 5.90
Lu^{3+}	0.1	$LuL_{4.45}$; LuL_{2} 7.13
Mg^{2+}	0.1	$MgL_{1.95}$; $MgHL_{6.15}$
Nd^{3+}	0.1	$NdL_{3.95}$; NdL_{2} 6.41
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{3.30}$; $NiHL_{6.73}$
Pb^{2+}	0.1	$PbL_{3.10}$
Pr^{3+}	0.1	$PrL_{3.91}$; PrL_{2} 6.30
Sm^{3+}	0.1	$SmL_{4.19}$; SmL_{2} 6.84
Tb^{3+}	0.1	$TbL_{4.44}$; TbL_{2} 7.15
Tm^{3+}	0.1	$TmL_{4.42}$; TmL_{2} 7.01

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
UO_2^{2+}	0.2	$UO_2L_{4.88}$; UO_2L_{2} 8.63
Y^{3+}	0.1	$YL_{4.40}$; YL_2 7.04
Yb^{3+}	0.1	$YbL_{4.53}$; YbL_2 7.27
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{2.93}$; $ZnHL_{6.56}$
		羟基丁二酸(苹果酸)
Al^{3+}	1	$AlL_{3.32}$
Ba^{2+}	0.16	$BaL_{1.36}$
Be^{2+}		$BeL_{3.04}$
Ca^{2+}	0.16	$CaL_{2.06}$
Ce^{3+}	0.1	$CeL_{5.00}$; CeL_2 8.28; CeL_3 11.03
Co^{2+}		$CoL_{2.20}$
Dy^{3+}		$DyL_{4.51}$
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{3.97}$
Eu^{3+}	0.2	$EuL_{4.34}$; EuL_2 8.39
Er^{3+}		$ErL_{4.53}$
Fe^{3+}	0.1	$FeL_{2.5}$
Fe^{2+}	0.1	$FeL_{7.1}$
Gd^{3+}	0.2	$GdL_{4.28}$; GdL_2 8.15
Ho^{3+}		$HoL_{4.53}$
La^{3+}	0.1	$LaL_{4.73}$; LaL_2 7.95; LaL_3 10.63
Lu^{3+}		$LuL_{4.67}$; LuL_2 8.27
Mg^{2+}	0.2	$MgL_{1.55}$;
Mn^{2+}	0.16	$MnL_{2.24}$
Nd^{3+}	0.1	$NdL_{5.12}$; NdL_2 8.76; NdL_3 11.68
Pr^{3+}	0.1	$PrL_{5.04}$; PrL_2 8.44; PrL_3 11.24
Sm^{3+}	0.2	$SmL_{4.41}$; SmL_2 8.29
Sr^{2+}	0.16	$SrL_{1.45}$
Tb^{3+}		$TbL_{4.38}$; TbL_2 7.95
Th^{4+}	0.3	$ThL_{5.15}$; ThL_2 6.70
UO_2^{2+}	0.1	$UO_2L_{5.50}$; UO_2L_2 9.13
Y^{3+}	0.1	$YL_{5.00}$
Yb^{3+}	0.12	$YbL_{4.92}$
Zn^{2+}	0	$ZnL_{3.32}$
Zr^{4+}		$ZrL_{24.15}$

续表

金属离子	I	lgβ$_n$
		半 胱 氨 酸
Co^{2+}	0.01	CoL9.3; CoL$_2$16.9
Co^{3+}	0.01	CoL$_2$5.2; CoL$_3$32.9
Cu^{2+}	1	CuL19.2
Fe^{2+}	0	FeL6.2; FeL$_2$11.77
Fe^{3+}	0	FeL$_3$32.10
Hg^{2+}	0.1	HgL14.21
Mg^{2+}	0.01	MgL<4
Mn^{2+}	0.1	MnL4.56
Ni^{2+}	0.1	NiL9.64; NiL$_2$19.04
Pb^{2+}	0.1	PbL11.39
Zn^{2+}	0.1	ZnL9.04; ZnL$_2$17.54
		磺 基 水 杨 酸
Al^{3+}	0.1	AlL13.20; AlL$_2$22.83; AlL$_3$28.89
Be^{2+}	0.1	BeL11.71; BeL$_2$20.81
Cd^{2+}	0.15	CdL16.68; CdL$_2$29.08
Ce^{3+}	0.1	CeL6.83; CeL$_2$12.40; CeHL13.53
Co^{2+}	0.1	CoL6.13; CoL$_2$9.82
Cr^{3+}	0.1	CeL9.56
Cu^{2+}	0.1	CuL9.52; CuL$_2$16.45
Dy^{3+}	0.1	DyL8.29; DyL$_2$14.89
Er^{3+}	0.1	ErL8.15; ErL$_2$14.45; ErHL13.72
Eu^{3+}	0.1	EuL7.87; EuL$_2$13.90; EuHL13.86
Fe^{2+}	0.15	FeL5.9; FeL$_2$9.9
Fe^{3+}	0.25	FeL15.0; FeL$_2$25.8; FeL$_3$32.6
Gd^{3+}	0.1	GdL7.58; GdL$_2$13.65; GdHL13.80
Ho^{3+}	0.1	HoL8.40; HoL$_2$15.15
La^{3+}		LaL9.11
Lu^{3+}	0.1	LuL8.43; LuL$_2$15.46; LuHL14.07
Mn^{2+}	0.1	MnL5.24; MnL$_2$8.24
Nd^{3+}	0.1	NdL7.39; NdL$_2$13.01
Ni^{2+}	0.1	NiL6.42; NiL$_2$10.24
Pr^{3+}	0.1	PrL7.08; PrL$_2$12.69, PrHL13.69
Sc^{3+}	0.01	ScL3.96
Sm^{3+}	0.1	SmL7.65; SmL$_2$13.58; SmHL13.83
Tb^{3+}	0.1	TbL8.42; TbL$_2$14.61

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Tl^{3+}	0.1	$TlL_{12.41}$
Tm^{3+}	0.1	$TmL_{8.34}$, TmL_{2} 14.95
UO_2^{2+}	0.1	$UO_2L_{11.14}$; UO_2L_{2} 19.20
VO^{2+}	0.1	$VOL_{11.7}$
Yb^{3+}	0.1	$YbL_{8.35}$; YbL_{2} 15.16
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{6.05}$; ZnL_{2} 10.65
		草　　酸
Al^{3+}	0	$AlL_{7.26}$; AlL_{2} 13; AlL_{3} 16.3
Ag^{+}		$AgL_{2.41}$
Am^{3+}	0.1	$AmL_{6.15}$; AmL_{2} 10.54
Ba^{2+}	0	$BaL_{2.31}$
Be^{2+}	0.15	$BeL_{4.08}$; BeL_{2} 5.91
Ca^{2+}	0.1	$CaL_{3.0}$
Cd^{2+}	0	$CdL_{4.0}$; CdL_{2} 5.77
Ce^{3+}	0	$CeL_{6.52}$; CeL_{2} 10.48; CeL_{3} 11.3
Co^{2+}	0	$CoL_{4.69}$; CoL_{2} 7.15
Cm^{3+}	0.2	$CmL_{5.96}$; CmL_{2} 10.15
Cr^{3+}	0.1	$CrL_{5.34}$; CrL_{2} 10.51; CrL_{3} 15.44
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{4.8}$; CuL_{2} 8.4
Er^{3+}	0.1	$ErL_{4.82}$; ErL_{2} 8.21; ErL_{3} 10.03
Eu^{3+}	1	$EuL_{4.77}$; EuL_{2} 8.72; EuL_{3} 11.39
Fe^{2+}	0.5	$FeL_{2.9}$; FeL_{2} 4.52; FeL_{3} 5.22
Fe^{3+}	0.5	$FeL_{7.53}$; FeL_{2} 13.64; FeL_{3} 18.49
Ga^{3+}	0.1	GaL_{13} 17.98
Gd^{3+}	0.5	$GdL_{4.78}$; GdL_{2} 8.68
Hg_2^{2+}	2.5	HgL_{2} 6.98
Ho^{3+}	0.1	$HoL_{2.0}$; HoL_{2} 7.79
In^{3+}	0.1	InL_{3} 14.7
La^{3+}	1	$LaL_{4.26}$; LaL_{2} 7.85; LaL_{3} 10.27
Lu^{3+}	1	$LuL_{5.11}$; LuL_{2} 9.18; LuL_{3} 12.79
Mg^{2+}	0	$MgL_{3.43}$; MgL_{2} 4.38
Mn^{2+}	0	$MnL_{3.82}$; MnL_{2} 5.25
Mn^{3+}	2	$MnL_{9.98}$; MnL_{2} 16.57; MnL_{3} 19.42
Nd^{3+}	0	$NdL_{7.21}$; NdL_{2} 11.51
Ni^{2+}	1	$NiL_{4.1}$; NiL_{2} 7.2; NiL_{3} 8.5

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
NPO_4^+	0.5	$NPO_4L3.30$; $NPO_4L_27.07$
Pa^{4+}	0	$PaL_10.7$, $PaL_2$20.3; $PaL_3$26.5, $PaL_4$29.2
Pb^{2+}	0	$PbL_16.54$
Pm^{3+}	0.1	$PmL_15.18$; $PmL_28.78$
Pu^{3+}		$PuL_19.31$; $PuL_218.70$; PuL_328
Pu^{4+}	1	$PuL_18.74$; $PuL_216.91$; $PuL_323.39$; $PuL_427.50$
Sc^{3+}	0.1	$ScL_116.28$
Sr^{2+}	0	$SrL_12.54$
Tb^{3+}	0.1	$TbL_15.45$; $TbL_29.25$
Th^{4+}	0	$ThL_110.6$; $ThL_220.2$; $ThL_326.4$; $ThL_429.6$
Tm^{3+}	0.1	$TmL_15.60$; $TmL_29.52$
TiO^{2+}	0.02	$TiOL_16.60$; $TiOL_29.9$
Tl^{3+}	0.1	TlL_1~16.9
UO_2^{2+}	0	$UO_2L_14.44$; $UO_2L_210.04$
VO^{2+}	0.05	$VOL_19.80$
VO_2^+	0.1	VO_2L~6.4; VO_2L_2~9.0
Yb^{3+}	0	$YbL_17.30$; $YbL_211.89$; YbL_3>14
Zn^{2+}	0	$ZnL_14.85$; $ZnL_27.55$; $ZnL_38.15$
Zr^{4+}		$ZrL_19.80$; $ZrL_217.14$; $ZrL_320.86$; $ZrL_421.13$
		酒　石　酸
Al^{3+}	0.1	$AlL_16.35$; $AlL_29.56$
Am^{3+}	0.1	$AmL_17.80$
Ba^{2+}	0	$BaL_12.54$
Be^{2+}	0.1	$BeL_12.89$
Bi^{3+}	0.1	$BiL_111.3$
Ca^{2+}	0	$CaL_12.98$; $CaL_29.01$
Cd^{2+}	0.5	$CdL_12.8$
Ce^{3+}	0.1	$CeL_15.5$; $CeL_28.4$
Cm^{3+}	0.1	$CmL_17.40$
Co^{2+}	0	$CoL_13.08$; $CoL_23.15$
Cu^{2+}	1	$CuL_13.2$; $CuL_25.11$; $CuL_24.78$; $CuL_36.51$
Dy^{3+}	0.2	$DyL_13.28$
Er^{3+}	0.2	$ErL_13.33$
Eu^{3+}	0.05	$EuL_13.92$; $EuL_26.70$
Fe^{2+}		$FeL_12.24$

续表

金属离子	I	$lg\beta_n$
Fe^{3+}	0.1	$FeL_{6.49}$; $FeL_{2,11.86}$
Ga^{3+}	0.1	$GaL_{,9.76}$
Gd^{3+}	0.2	$GdL_{3.32}$
Ho^{3+}	0.2	$HoL_{3.38}$
In^{3+}	0.1	$InL_{4.48}$
La^{3+}		$LaL_{3.68}$; $LaL_{,6.37}$; $La_2L_{5.32}$
Lu^{3+}	0.2	$LuL_{3.76}$
Mg^{2+}	0.2	$MgL_{1.36}$
Mn^{2+}	0.1	$MnL_{1.44}$
Na^{+}	0	$NaL_{1.98}$
Nd^{3+}	0.2	$NdL_{3.45}$
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{5.42}$
NpO_2^{+}	0.5	$NpO_2L_{2.32}$; $NpO_2L_{,4.30}$; $NpO_2L_{,6.18}$
Pb^{2+}	0.1	$PbL_{2.92}$
Pm^{3+}	0.1	$PmL_{,5.81}$
Pr^{3+}	0.2	$PrL_{3.25}$
Sc^{3+}	0.1	$ScL_{12.5}$
Sm^{3+}	0.2	$SmL_{3.50}$
Sn^{2+}	0.1	$SnL_{5.2}$; $SnL_{,9.91}$
Sr^{2+}	0.2	$SrL_{1.65}$
Tb^{3+}	0.2	$TbL_{3.33}$
Th^{4+}	0.3	$ThL_{4.64}$
TiO^{2+}	0.1	$TiOL_{,9.7}$
Tl^{3+}	1	$TlL_{11.57}$; $TlL_{,12.81}$; $TlL_{,13.34}$
UO_2^{2+}	0.1	$UO_2L_{,9.73}$
Y^{3+}		$YL_{4.07}$; $YL_{,6.89}$
Yb^{3+}	0.2	$YbL_{3.48}$
Zn^{2+}	0	$ZnL_{3.31}$; $ZnL_{,5.16}$
		柠 檬 酸
Al^{3+}	0.5	AlL_{20}; $AlHL_{23}$
Ba^{2+}	0.16	$BaHL_{18.5}$
Be^{2+}	0.15	$BeHL_{20.5}$; $BeH_2L_{24.3}$; $BeH_2L_{27.9}$
Ca^{2+}	0	$CaHL_{20.68}$; $CaH_2L_{25.1}$
Cd^{2+}	0.15	$CdHL_{20}$; $CdH_2L_{24.4}$
Co^{2+}	0.15	$CoHL_{20.8}$; $CoH_2L_{25.3}$

续表

金属离子	I	lgβ$_n$
Cu^{2+}	0.1	CuL_{18}; $CuHL_{22.3}$; $CuH_2L_{28.3}$
Fe^{3+}	1	$FeL_{15.5}$; $FeHL_{19.1}$; $FeH_2L_{24.2}$
Fe^{2+}	1	$FeL_{25.0}$; $FeHL_{27.8}$; $FeH_2L_{28.4}$
Mg^{2+}	0.15	$MgHL_{19.29}$; $MgH_2L_{23.7}$
Ce^{3+}	0.1	$CeL_{7.40}$; CeL_2,10.40
Eu^{3+}	0.1	$EuL_{7.75}$; EuL_2,10.95
La^{3+}	0.1	$LaL_{7.17}$; LaL_2,10.17
Mn^{2+}	0.15	$MnHL_{19.7}$; $MnH_2L_{24.2}$
Ni^{2+}	0.15	$NiL_{14.3}$; $NiHL_{21.1}$; NiH_2L 25.3
Pb^{2+}		$PbHL_{19}$; $PbH_2L_{27.8}$
Pm^{3+}	0.1	$PmL_{7.75}$; PmL_2,10.95
Sr^{2+}	0.16	$SrHL_{18.8}$
Tb^{3+}	0.1	$TbL_{7.80}$; TbL_2,10.30
Tm^{3+}	0.1	$TmL_{8.06}$; TmL_2,10.12
UO_2^{2+}	0.15	$UO_2HL_{24.5}$
Y^{3+}	0.1	$YL_{7.75}$; YL_2,10.95
Yb^{3+}		YbL_2,8.00
Zn^{2+}	0.15	$ZnL_{11.4}$; $ZnHL_{20.8}$; $ZnH_2L_{25.0}$
		吡啶—2,6-二羧酸
Al^{3+}	0.5	$AlL_{4.87}$; AlL_2,8.32
Ba^{2+}	0.1	$BaL_{3.46}$; BaL_2,3.92
Ca^{2+}	0.1	$CaL_{4.60}$; CaL_2,7.20
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{5.7}$; CdL_2,10.0
Ce^{3+}	0.5	$CeL_{8.34}$; CeL_2,14.42; CeL_3,18.80
Co^{2+}	0.1	$CoL_{7.0}$; CoL_2,12.50
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{9.14}$; CuL_2,16.52
Dy^{3+}	0.5	$DyL_{8.69}$; DyL_2,16.19; DyL_3,22.14
Er^{3+}	0.5	$ErL_{8.77}$; ErL_2,16.39; ErL_3,22.13
Eu^{3+}	0.5	$EuL_{8.84}$; EuL_2,15.98; EuL_3,21.49
Fe^{3+}	0.1	$FeL_{5.71}$; FeL_2,10.36
Fe^{2+}	0.1	$FeL_{10.91}$; FeL_2,17.31
Gd^{3+}	0.5	$GdL_{8.74}$; GdL_2,16.06; GdL_3,21.83
Ho^{3+}	0.5	$HoL_{8.72}$; ; HoL_2,16.23; HoL_3,22.08
La^{3+}	0.5	$LaL_{7.98}$; LaL_2,13.79; LaL_3,18.06
Lu^{3+}	0.5	$LuL_{9.03}$; LuL_2,16.80; LuL_3,21.48

续表

金属离子	I	$lg\beta_n$
Hg^{1+}	0.1	HgL_1 20.28
Mg^{2+}	0.1	MgL 2.32
Mn^{2+}	0.1	MnL 5.01; MnL_2 8.49
Nd^{3+}	0.5	NdL 8.78; NdL_2 15.50; NdL_3 20.56
Ni^{2+}	0.1	NiL 6.95; NiL_2 13.50
Pb^{2+}	0.1	PbL 8.70; PbL_2 10.60
Pr^{3+}	0.5	PrL 8.63; PrL_2 15.10; PrL_3 19.94
Sm^{3+}	0.5	SmL 8.86; SmL_2 15.88; SmL_3 21.23
Sr^{2+}	0.1	SrL 3.89; SrL_2 5.5
Tb^{3+}	0.5	TbL 8.68; TbL_2 16.11; TbL_3 22.03
Tm^{3+}	0.5	TmL 8.83; TmL_2 16.54; TmL_3 22.04
Y^{3+}	0.5	YL 8.46; YL_2 15.73; YL_3 21.34
Yb^{3+}	0.5	YbL 8.85; YbL_2 16.61; YbL_3 21.73
Zn^{2+}	0.1	ZnL 6.35; ZnL_2 11.88
		硫　　脲
Ag^{+}		AgL 7.4; AgL_2 13.1; AgL_3 13.2
Bi^{3+}		BiL 2.24; BiL_2 3.20; BiL_3 3.50; $B^{i}L_4$ 11.9
Cd^{2+}	0.1	CdL 1.38; CdL_2 1.71; CdL_3 1.60; CdL_4 3.55
Co^{2+}	0.1	CoL_2 1.7; CoL_4 4.5
Cu^{+}	0.1	CuL_2 13.0; CuL_4 15.4
Hg^{2+}	0.1	HgL_2 22.1; HgL_3 24.7; HgL_4 26.8
Ni^{2+}	2	NiL 1.05; NiL_2 1.50
Pb^{2+}	0.1	PbL 0.60; PbL_2 1.04; PbL_3 0.98; PbL_4 2.04
	0	PbL 1.40; PbL_2 3.1; PbL_3 4.7; PbL_4 8.3
Pd^{2+}	1	PdL_4 4.86; PdL_4 4.24
Ru^{3+}	3	RuL 1.21; RuL_2 0.72
Te^{2+}	2	TeL_2 1.7
Zn^{2+}	2	ZnL 0.50; ZnL_2 0.75; ZnL_3 0.90
		钛　铁　试　剂
Al^{3+}	0	AlL 19.02; AlL_2 31.10; AlL_3 33.5
Ba^{2+}	0.1	BaL 4.1
Be^{2+}	0.1	BeL 12.88; BeL_2 22.25
Ca^{2+}	0.1	CaL 5.3
Cd^{2+}	1	CdL 7.69; CdL_2 13.29
Co^{2+}	0.1	CoL 9.49

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{14.5}$
Fe^{3+}	0.1	$FeL_{20.7}$; $FeL_{2,35.9}$; $FeL_{3,46.9}$
Ga^{3+}	0.1	$GaL_{4.65}$
Hf^{4+}	0.2	$HfL_{24.66}$; $HfL_{4,66.92}$
In^{3+}	0.1	$InL_{3.79}$
La^{3+}	0.1	$LaL_{12.9}$
Mg^{2+}	0.1	$MgL_{6.86}$
Mn^{2+}	0.1	$MnL_{8.6}$
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{9.96}$
Pb^{2+}	1	$PbL_{11.95}$; $PbL_{2,18.28}$
Sr^{2+}	0.1	$SrL_{4.55}$
TiO^{2+}	0.1	$TiOL_{2,58.0}$
UO_2^{2+}	0.1	$UO_2L_{15.90}$
VO^{2+}	0.1	$VOL_{16.74}$; $VOL_{2,30.94}$
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{10.19}$; $ZnL_{2,18.52}$
Zr^{4+}	1	$ZrL_{24.15}$
		乙 酰 丙 酮
Al^{3+}	0	$AlL_{8.6}$; $AlL_{2,16.5}$; $AlL_{3,22.3}$
Be^{2+}	0	$BeL_{7.8}$; $BeL_{2,14.5}$
Cd^{2+}	0	$CdL_{3.84}$; $CdL_{2,6.7}$
Ce^{3+}	0	$CeL_{5.3}$; $CeL_{2,9.27}$; $CeL_{3,12.65}$
Co^{2+}	0	$CoL_{5.4}$; $CoL_{2,9.57}$
Cu^{2+}	0	$CuL_{8.31}$; $CuL_{2,15.6}$
Dy^{3+}	0.1	$DyL_{6.03}$; $DyL_{2,10.70}$; $DyL_{3,14.04}$
Er^{3+}	0.1	$ErL_{5.99}$; $ErL_{2,10.67}$; $ErL_{3,14.05}$
Eu^{3+}	0.1	$EuL_{5.87}$; $EuL_{2,10.35}$; $EuL_{3,13.64}$
Fe^{2+}	0	$FeL_{5.07}$; $FeL_{2,8.67}$
Fe^{3+}	0	$FeL_{9.8}$; $FeL_{2,18.8}$; $FeL_{3,26.4}$
Ga^{3+}	0	$GaL_{9.5}$; $GaL_{2,17.4}$; $GaL_{3,23.1}$
Gd^{3+}	0.1	$GdL_{5.9}$; $GdL_{2,10.38}$; $GdL_{3,13.79}$
Hf^{4+}	0.1	$HfL_{8.7}$; $HfL_{2,15.4}$; $HfL_{3,21.8}$; $HfL_{4,28.1}$
Ho^{3+}	0.1	$HoL_{6.05}$; $HoL_{2,10.73}$; $HoL_{3,14.13}$
In^{3+}	0	$InL_{8.0}$; $InL_{2,15.1}$
La^{3+}	0.1	$LaL_{4.96}$; $LaL_{2,8.41}$; $LaL_{3,10.91}$
Lu^{3+}	0.1	$LuL_{6.23}$; $LuL_{2,11.0}$; $LuL_{3,14.63}$

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Mg^{2+}	0	$MgL_{3.67}$; MgL_{2}6.38
Mn^{2+}	0	$MnL_{4.24}$; MnL_{2}7.35
Nd^{3+}	0.1	$NdL_{5.3}$; NdL_{2}9.4; NdL_{3}12.6
Ni^{2+}	0	$NiL_{6.06}$; NiL_{2}10.77; NiL_{3}13.09
Pb^{2+}	0.1	$PbL_{4.2}$; PbL_{2}6.6
Pd^{2+}	0	$PdL_{16.7}$; PdL_{2}7.6
Pr^{3+}	0.1	$PrL_{5.27}$; PrL_{2}9.17; PrL_{3}12.7
Sc^{3+}	0	$ScL_{8.0}$; ScL_{2}15.2
Sm^{3+}	0.1	$SmL_{5.59}$; SmL_{2}10.05; SmL_{3}12.95
Tb^{3+}	0.1	$TbL_{6.02}$; TbL_{2}10.63; TbL_{3}14.04
Th^{4+}	0	$ThL_{8.8}$; ThL_{2}16.2; ThL_{3}22.5; ThL_{4}26.7
Tm^{3+}	0.1	$TmL_{6.09}$; TmL_{2}10.85; TmL_{3}14.33
U^{4+}	0.1	$UL_{8.6}$; UL_{2}17.0; UL_{3}23.4; UL_{4}29.5
UO_2^{2+}	0	$UO_2L_{7.66}$; UO_2L_{2}14.15
Y^{3+}	0	$YL_{6.4}$; YL_{2}11.1; YL_{3}13.9
Yb^{3+}	0.1	$YbL_{6.18}$; YbL_{2}11.04; YbL_{3}14.64
Zn^{2+}	0	$ZnL_{5.07}$; ZnL_{2}9.02
Zr^{4+}	0.1	$ZrL_{8.4}$; ZrL_{2}16.0; ZrL_{3}23.2; ZrL_{4}30.1
		三 乙 醇 胺
Ag^{+}	0.5	$AgL_{2.3}$; AgL_{2}3.64
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{2.7}$; CdL_{2}4.60; CdL_{3}5.21
Co^{2+}	0.5	$CoL_{1.73}$
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{3.9}$; CuL_{2}6.0
Fe^{3+}	0.43	$FeL_{2.27}$; FeL_{3}3.59
Fe^{3+}	0.1	$Fe(OH)_2L_{41.2}$
Hg^{2+}	0.5	$HgL_{6.9}$; HgL_{2}20.08
Ni^{2+}	0.5	$NiL_{2.27}$; NiL_{3}3.09
Zn^{2+}	0.5	$ZnL_{2.00}$
		邻 菲 啰 啉
Ag^{+}	0.1	$AgL_{5.02}$; AgL_{2}12.07
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{5.78}$; CdL_{2}10.82; CdL_{3}14.92
Co^{2+}	0.1	$CoL_{7.25}$; CoL_{2}13.95; CoL_{3}19.90
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{9.25}$; CuL_{2}16.00; CuL_{3}21.35
Fe^{2+}	0.1	$FeL_{5.86}$; FeL_{2}11.11; FeL_{3}21.14
Fe^{3+}	0.1	$FeL_{6.5}$; FeL_{2}11.4; FeL_{3}23.5

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Hg^{2+}	0.1	$HgL_1$1.65; $HgL_2$3.35
Mg^{2+}	0.1	MgL_1.?
Mn^{2+}	0.1	MnL_4.13; Mn7.61; $MnL_3$10.31
Ni^{2+}	0.1	$NiL_2$8.80; $NiL_3$17.10; $NiL_4$24.80
Pb^{2+}	0.1	$PbL_2$5.1; $PbL_3$7.5; $PbL_4$9.0
Tl^{3+}		$TlL_1$11.68; $TlL_2$18.48; $TlL_3$24.3
Vo^{2+}	0.08	$VoL_2$5.47; $VOL_3$9.69
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_2$6.55; $ZnL_3$12.35; $ZnL_4$17.55
		乙 醇 胺
Ag^{+}	0	$AgL_2$6.56
Cd^{2+}	0.1	$CdL_2$2.77; $CdL_3$4.09; $CdL_4$5.46
Co^{2+}	0.43	$CoL_2$2.42; $CoL_3$4.10; $CoL_4$5.37
Cu^{2+}	0.1	$CuL_2$5.7; $CuL_3$9.8; $CuL_4$13.0; $CuL_5$15.0
Fe^{2+}	0.43	FeL_1.90; $FeL_2$3.05
Hg^{2+}	0.1	$HgL_2$8.51; $HgL_4$17.32
Mn^{2+}	0.43	$MnL_1$0.87; $MnL_2$1.10
Ni^{2+}	0.1	NiL_2.98; $NiL_3$5.33; $NiL_4$7.33
Pb^{2+}	0.1	$PbL_3$7.56
Zn^{2+}	0.1	ZnL_3.7; $ZnL_4$6.0; $ZnL_5$7.9; $ZnL_6$9.1
		三 （氮乙基） 胺
Ag^{+}	0.1	$AgL_1$7.8
Cd^{2+}	0.1	$CdL_1$2.3
Co^{2+}	0.1	$CoL_1$2.8
Cu^{2+}	0.1	$CuL_1$9.1
Fe^{2+}	0.1	$FeL_1$3.8
Hg^{2+}	0.5	$HgL_1$25.8
Mn^{2+}	0.1	$MnL_1$5.8
Ni^{2+}	0.1	$NiL_1$14.8
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_1$14.65
		乙 二 胺
Ag^{+}	0.1	$AgL_1$4.7; $AgL_2$7.7; $Ag_2L_2$6.5; $Ag_2L_3$13.23
Cd^{2+}	0.5	$CdL_1$5.47; $CdL_2$10.0; $CdL_3$12.1
Co^{2+}	1	$CoL_1$5.89; $CoL_2$10.72; $CoL_3$13.82
Co^{3+}	1	$CoL_3$48.69
Cr^{2+}	0.1	$CrL_1$6.5; CrL_2~26

续表

金属离子	I	$\lg\beta_n$
Cu^{+}		CuL_2 10.8
Cu^{2+}	0.5	CuL 10.55; CuL_2 19.60
Fe^{2+}	0.1	FeL 4.28; FeL_2 7.53; FeL_3 9.62
Hg^{2+}	0.1	HgL 14.3; HgL_2 23.3
Mg^{2+}	0.1	MgL 0.37
Mn^{2+}	1	MnL 2.73; MnL_2 4.79; MnL_3 5.67
Ni^{2+}	1	NiL 7.66; NiL_2 14.66; NiL_3 18.61
Zn^{2+}	1	ZnL 5.71; ZnL_2 10.37; ZnL_3 12.09
		二乙撑三胺
Ag^{+}	0.1	AgL 6.1
Cd^{2+}	0.1	CdL 8.45; CdL_2 13.85
Co^{2+}	0.1	CuL 8.1; CoL_2 14.1
Cu^{2+}	0.1	CuL 16.0; CuL_2 21.3
Fe^{2+}	0.1	FeL 6.23; FeL_2 10.36
Hg^{2+}	0.1	HgL_2 25.06; HgL_2 24.0
Mn^{2+}	0.1	MnL 3.99; MnL_2 6.82
Ni^{2+}	0.1	NiL 10.7; NiL_2 18.9
Zn^{2+}	0.1	ZnL 8.9; ZnL_2 14.5
		三乙撑四胺
Ag^{+}	0.1	AgL 7.7; AgHL 15.72
Co^{2+}	0.1	CoL 11.0; CoHL 16.7
Cd^{2+}	0.1	CdL 10.75; CdHL 17.0
Cr^{3+}	0.1	CrL 7.71
Cu^{2+}	0.1	CuL 20.4; CuHL 23.9
Fe^{2+}	0.1	FeL 7.8
Fe^{3+}	0	FeL 21.94
Hg^{2+}	0.5	HgL 25.26; HgHL 30.8
Mn^{2+}	0.1	MnL 4.9
Ni^{2+}	0.1	NiL 14.0; NiHL 18.3
Pb^{2+}	0.1	PbL 10.4
Zn^{2+}	0.1	ZnL 12.1; ZnHL 17.2
		四乙撑五胺
Cd^{2+}	0.1	CdL 14.0
Co^{2+}	0.1	CoL 15.07
Cu^{2+}	0.15	CuL 24.25

续表

金属离子	I	$lg\beta_n$
Fe^{3+}		$FeL_{11.40}$
Hg^{2+}	0.1	$HgL_{27.7}$
Mn^{2+}	0.15	$MnL_{7.62}$
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{17.51}$
Pb^{2+}	0.1	$PbL_{10.5}$
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{15.4}$
		五乙撑六胺
Cd^{2+}	0.1	$CdL_{16.8}$; $CdHL_{23.3}$
Co^{2+}	0.1	$CoL_{15.75}$; $CoHL_{22.7}$
Cu^{2+}	0.1	$CuL_{22.44}$; $CuHL_{30.6}$; $CuH_2L_{33.7}$; $CuH_3L_{37.4}$
Fe^{2+}	0.1	$FeL_{11.2}$; $FeHL_{19.9}$
Hg^{2+}	0.1	$HgL_{29.59}$; $HgHL_{38.13}$; $HgH_2L_{43.6}$
Mn^{2+}	0.1	$MnL_{9.37}$
Ni^{2+}	0.1	$NiL_{19.30}$; $NiHL_{26.07}$; $NiH_2L_{30.5}$
Zn^{2+}	0.1	$ZnL_{16.24}$; $ZnHL_{24.4}$

表 3-7　　不同氨羧络合剂与金属离子络合物的稳定常数$\lg K_{MY}$（$I=0.1$）

离　子	NTA		DC_yTA	DTPA	EGTA	EEDTA	HEDTA	TTHA
Ag^{+}	5.16			8.70	7.06		6.71	8.67
Al^{3+}	9.5		17.6	18.51	13.90		14.4	19.7
Ba^{2+}	4.72		8.0	8.8	8.4	8.15	6.2	8.22
Be^{2+}	7.11							
Bi^{3+}			31.2	35.4	23.8			
Ca^{2+}	6.33		12.5	10.6	10.97	10.05	8.5	9.89
Cd^{2+}	9.8		19.2	19.0	16.1	16.2	13.0	18.65
Ce^{3+}	10.83	18.67	17.41	20.5	15.70	16.69	14.11	
Co^{2+}	10.4		18.9	19.0	12.28	15.27	14.4	17.1
Cu^{2+}	13.1		21.3	20.5	17.71	18.1	17.4	19.2
Dy^{3+}	11.74	21.15	19.69	22.82	17.42	18.21	15.34	
Er^{3+}	12.03	21.29	20.20	22.74	17.40	17.99	15.42	23.2
Eu^{3+}	11.52	20.07	18.77	22.39	17.10	18.31	15.35	
Fe^{2+}	8.8		18.2	16.0	11.81	14.3	12.2	
Fe^{3+}	15.87	24.3	29.3	27.5	20.5	24.7	19.8	26.8
Ga^{3+}	25.81		22.9	25.54		21.0	16.9	
Gd	11.54	20.80	18.80	22.46	16.94	18.13	15.22	
Hg^{2+}	14.6		24.3	27.0	23.2	23.09	20.1	26.8
Ho^{3+}	11.90	21.25	19.89	22.78	17.38	18.13	15.32	
La^{3+}	10.36	17.60	16.35	19.48	15.79	16.00	13.46	22.22
Lu^{3+}	12.49	21.91	20.91	22.44	17.81	17.75	15.88	

续表

离　子	NTA		DC,TA	DTPA	EGTA	EEDTA	HEDTA	TTHA
In^{3+}	24.4					26.5		
Mg^{2+}	5.36		10.3	9.3	5.2	8.32	7.0	8.10
Mn^{2+}	8.5		16.8	15.5	12.28	13.76	10.7	14.6
Nd^{3+}	11.26	19.73	17.69	21.60	16.28	17.67	14.80	22.82
Ni^{2+}	11.5		19.4	20.0	11.82	15.07	17.0	18.1
Pb^{2+}	11.39		19.7	18.9	11.8	15.03	15.5	17.1
Pr^{3+}	11.07	19.25	17.23	21.07	16.05	17.36	14.61	
Sm^{3+}	11.53	20.53	18.03	22.34	16.88	18.19	15.28	
Sr^{2+}	4.91		10.0	9.7		8.6	6.8	9.26
TiO^{2+}	12.3							
Tl^{+}	4.75		6.7	5.97	4.38	4.47		
Tl^{3+}	20.9	32.5	38.3	46.0		23.08	19.72	
Th^{4+}			23.2	28.78		24.9	18.5	31.9
Tm^{3+}	12.22	21.45	20.46	22.72	17.48	17.82	15.59	
Tb^{3+}	11.59	20.97	19.30	22.71	17.27	18.31	15.32	
UO_2^{2+}	9.56							
VO^{2+}			19.4					
Y^{3+}	11.48	20.43	14.91	22.05	16.82	17.54	14.65	
Yb^{3+}	12.40	21.69	20.80	22.62	17.78	17.85	15.88	
Zn^{2+}	10.66		18.7	18.0	12.91	15.3	14.5	16.65
Zr^{4+}	20.8		20.74	36.9		24.72		19.74

表 3-8　　金属—EDTA络合物的稳定常数$\lg K_{稳}$($\lg K_{MY}$)

（I＝0.1，20～25℃）

离　子	$\lg K_{稳}$	离　子	$\lg K_{稳}$
Ag^{+}	7.32	Lu^{3+}	19.83
Al^{3+}	16.13	Mg^{2+}	8.69
Ba^{2+}	7.86	Mn^{2+}	13.87
Be^{2+}	9.27	MoO_2^{+}	28
Bi^{3+}	27.94	Na^{+}	1.66
Ca^{2+}	10.69	Nd^{3+}	16.61
Cd^{2+}	16.46	Ni^{2+}	18.62
Ce^{3+}	15.98	Pb^{2+}	18.04
Co^{2+}	16.31	Pd^{2+}	18.5
Co^{3+}	36	Pm^{3+}	16.75
Cr^{3+}	23.4	Pr^{3+}	16.40
Cu^{2+}	18.8	Ra^{2+}	7.4
Dy^{3+}	18.30	Sc^{3+}	23.1
Er^{3+}	18.85	Sm^{3+}	17.14
Eu^{3+}	17.35	Sn^{2+}	22.11
Fe^{2+}	14.32	Sr^{2+}	8.73
Fe^{3+}	25.1	Tb^{3+}	17.67
Ga^{3+}	20.25	Th^{4+}	23.2
Gd^{3+}	17.37	Ti^{3+}	21.3
Hg^{2+}	21.7	TiO^{2+}	17.3
HfO^{2+}	19.1	Tl^{3+}	37.8
Ho^{3+}	18.74	Tm^{3+}	19.07
In^{3+}	24.95	UIV	25.8
La^{3+}	15.50	V^{3+}	12.7
Li^{+}	2.79	V^{2+}	25.9

续表

离　　子	$\lg K_{稳}$	离　　子	$\lg K_{稳}$
VO^{2+}	18.77	Yb^{3+}	19.57
VO_2^+	18.1	Zn^{2+}	16.50
Y^{3+}	18.09	ZrO^{2+}	29.5

表 3-9　　EDTA的酸效应系数$\lg\alpha_{Y(H)}$值

pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$
0.0	23.64	1.7	14.68	3.4	9.70
0.1	23.06	1.8	14.27	3.5	9.48
0.2	22.47	1.9	13.88	3.6	9.27
0.3	21.89	2.0	13.51	3.7	9.06
0.4	21.32	2.1	13.16	3.8	8.85
0.5	20.75	2.2	12.82	3.9	8.65
0.6	20.18	2.3	12.50	4.0	8.44
0.7	19.62	2.4	12.19	4.1	8.24
0.8	19.08	2.5	11.90	4.2	8.04
0.9	18.54	2.6	11.62	4.3	7.84
1.0	18.01	2.7	11.35	4.4	7.64
1.1	17.49	2.8	11.09	4.5	7.44
1.2	16.98	2.9	10.84	4.6	7.24
1.3	16.49	3.0	10.60	4.7	7.04
1.4	16.02	3.1	10.37	4.8	6.84
1.5	15.55	3.2	10.14	4.9	6.65
1.6	15.11	3.3	9.92	5.0	6.45

续表

pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$
5.1	6.26	7.6	2.68	10.1	0.39
5.2	6.07	7.7	2.57	10.2	0.33
5.3	5.88	7.8	2.47	10.3	0.28
5.4	5.69	7.9	2.37	10.4	0.24
5.5	5.51	8.0	2.27	10.5	0.20
5.6	5.33	8.1	2.17	10.6	0.16
5.7	5.15	8.2	2.07	10.7	0.13
5.8	4.98	8.3	1.97	10.8	0.11
5.9	4.81	8.4	1.87	10.9	0.09
6.0	4.65	8.5	1.77	11.0	0.07
6.1	4.49	8.6	1.67	11.1	0.06
6.2	4.34	8.7	1.57	11.2	0.05
6.3	4.20	8.8	1.48	11.3	0.04
6.4	4.06	8.9	1.38	11.4	0.03
6.5	3.92	9.0	1.28	11.5	0.02
6.6	3.79	9.1	1.19	11.6	0.02
6.7	3.67	9.2	1.10	11.7	0.02
6.8	3.55	9.3	1.01	11.8	0.01
6.9	3.43	9.4	0.92	11.9	0.01
7.0	3.32	9.5	0.83	12.0	0.01
7.1	3.21	9.6	0.75	12.1	0.01
7.2	3.10	9.7	0.67	12.2	0.005
7.3	2.99	9.8	0.59	13.0	0.0008
7.4	2.88	9.9	0.52	13.9	0.0001
7.5	2.78	10.0	0.45		

表 3-10　　常见氨羧络合剂的质子化常数

pH	NTA	EGTA	EEDTA
0	14.1	23.0	22.8
1	11.2	19.0	18.9
2	8.5	15.1	15.3
3	6.8	12.5	12.6
4	5.7	10.3	10.3
5	4.7	8.3	8.3
6	3.7	6.3	6.3
7	2.7	4.3	4.3
8	1.7	2.4	2.4
9	0.8	0.8	0.8
10	0.2	0.1	0.1
11			
12			
$\lg K_1^H$	9.73	9.46	9.47
$\lg K_2^H$	2.49	6.85	6.84
$\lg K_3^H$	1.83	2.55	2.76
$\lg K_4^H$		2.00	1.75
$\lg K_5^H$			
$\lg K_6^H$			

$\lg K_i^H$与酸效应系数$\lg\alpha_{Y(H)}$

DC_yTA	DTPA	HEDTA	TTHA
24.1	28.4	17.8	35.3
20.1	23.5	14.8	29.3
16.2	18.8	11.9	23.4
12.8	14.9	9.5	18.2
10.1	11.8	7.4	14.1
8.0	9.3	5.5	10.8
6.2	7.3	4.1	8.0
4.9	5.3	3.0	5.6
3.8	3.3	2.0	3.6
2.8	1.7	1.0	1.7
1.8	0.7	0	0.5
0.9	0.1		0.1
0.2			
11.78	10.56	10.0	10.19
6.20	8.69	5.4	8.40
3.60	4.37	2.4	6.16
2.51	2.87		4.16
	1.94		2.95
			2.42

表 3-11　　常见络合剂、缓冲剂、沉

名　　称	pH					
	0	1	2	3	4	5
磷酸盐	4.76	3.76	2.76	1.76	0.83	0.03
氟化物	3.17	2.17	1.17	0.40	0.06	
氯化物	9.3	8.3	7.3	6.3	5.3	4.3
硫化物	19.6	17.6	15.6	13.6	11.6	9.6
乙酰丙酮	8.9	7.9	6.9	5.9	4.9	3.9
碳酸盐	16.7	14.7	12.7	10.7	8.7	6.7
草酸盐	5.52	3.71	2.34	1.27	0.46	0.08
砷酸盐	21.7	18.7	15.9	13.6	11.5	9.5
焦磷酸盐	19.0	15.4	12.4	10.1	8.0	6.0
酒石酸盐	7.4	5.4	3.5	1.8	0.6	0.1
柠檬酸盐	14.2	11.2	8.2	5.4	3.2	1.6
甘氨酸	12.4	10.4	8.5	7.0	5.9	4.8
水杨酸盐	16.6	14.6	12.6	10.9	9.6	8.6
磺基水杨酸盐	14.2	12.2	10.3	8.8	7.7	6.7
苯二甲酸盐	8.3	6.3	4.4	2.7	1.4	0.5
氨	9.2	8.2	7.2	6.2	5.2	4.2
乙二胺	17.1	15.1	13.1	11.1	9.1	7.1
三乙醇胺	7.9	6.9	5.9	4.9	3.9	2.9
二乙撑三胺	23.4	20.4	17.4	14.4	11.6	9.2
三乙撑四胺	29.1	25.1	21.1	17.3	13.9	10.8
四乙撑五胺	35.3	30.3	25.3	20.5	16.2	12.1
五乙撑六胺	37.9	33.9	29.9	25.9	21.9	17.9

淀剂的酸效应系数$\lg\alpha_{L(H)}$

值							
6	7	8	9	10	11	12	13
3.3	2.3	1.3	0.5	0.08			
7.6	5.9	4.6	3.6	2.6	1.6	0.7	0.1
2.9	1.9	0.9	0.3				
4.8	3.4	2.3	1.3	0.5	0.1		
7.5	5.7	4.4	3.3	2.3	1.3	0.5	0.1
4.1	2.5	1.3	0.5	0.08			
0.5	0.10						
3.8	2.8	1.8	0.9	0.2			
7.6	6.6	5.6	4.6	3.6	2.6	1.6	0.7
5.7	4.7	3.7	2.7	1.7	0.8	0.2	
0.1							
3.2	2.2	1.2	0.4	0.1			
5.1	3.3	2.0	1.0	0.3			
1.9	1.0	0.3					
7.1	5.1	3.1	1.3	0.3			
7.9	5.3	3.1	1.3	0.3			
8.2	5.2	3.2	1.2	0.2			
13.9	9.9	6.0	2.6	0.6			

表 3-12　　各种金属配位体络合

金属和配位体	c_B / (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
Ag								
OH^-		0.1						
CN^-	0.1	0.1	0.8	2.7	4.7	6.7	8.7	10.7
S^{2-}	0.01	0.1	4.4	5.4	6.4	7.4	8.5	9.9
TU	0.1	0.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
NH_3	1	0.1						0.1
	0.1	0.1						
	0.01	0.1						
Trien	0.1	0.1						
EDTA	0.1	0.5					0.1	0.5
	0.01	0.1						0.1
En	0.1	0.1						
Den	0.1	0.1						
甘氨酸	0.1	0.1						
Cit	0.1	0.2	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Al								
OH^-		2						0.4
F^-	0.1	0.5	3.3	6.1	10.0	12.9	14.3	14.5
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5		2.4	5.6	8.5	10.7	11.5
Cit	0.1	0.5				1.8	5.2	8.6
HAA	0.01	0.1			0.1	0.6	2.2	4.3
EDTA	0.1	0.5			1.8	4.1	6.2	8.2
EDTA	0.01	0.1			1.5	3.4	5.5	7.6
DCyTA	0.01	0.1			0.2	2.8	5.5	7.6
Ba								
OH^-		0.1						
Cit	0.1	0.5						0.5
Tart	0.1	0.5				0.1	0.4	0.6
NTA	0.1	0.5						
	0.01	0.1						
EDTA	0.1	0.5						
	0.01	0.1						0.1
DCyTA	0.01	0.1						0.2
DTPA	0.01	0.1						

物的副反应系数 $\lg\alpha_{M(L)}$

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
					0.1	0.5	2.3	5.1
12.7	14.7	16.7	18.4	19.0	19.2	19.2	19.2	19.2
11.8	13.2	13.7	13.7	13.7	13.8	14.2	14.7	14.8
10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
0.8	2.6	4.6	6.4	7.2	7.4	7.4	7.4	7.4
0.1	0.8	2.6	4.4	5.2	5.4	5.4	5.4	5.6
	0.1	0.8	2.4	3.2	3.4	3.4	3.4	5.1
	1.2	3.4	5.2	6.4	6.7	6.7	6.7	6.7
1.5	2.6	3.7	4.7	5.5	5.9	6.0	6.0	6.0
0.9	1.9	3.0	4.0	4.8	5.2	5.3	5.3	5.5
	0.4	1.7	3.5	4.9	5.5	5.7	5.7	5.8
	0.3	1.8	3.6	4.7	5.1	5.1	5.1	5.4
	0.2	1.5	3.4	4.4	4.8	4.8	4.8	5.3
2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9	5.1
1.3	5.3	9.3	13.3	17.8	21.3	25.3	29.3	33.3
14.5	14.5	14.5	14.5	17.7	21.3	25.3	29.3	33.3
11.6	11.6	11.6	13.3	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
11.3	13.6	15.6	17.6	19.6	21.8	25.3	29.3	33.3
6.8	9.8	12.6	14.6	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
10.3	12.5	14.5	16.5	18.3	21.3	25.3	29.3	33.3
9.7	11.8	13.9	15.8	17.8	21.3	25.3	29.3	33.3
9.4	10.8	12.3	14.3	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
							0.1	0.5
1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8
0.2	0.8	1.7	2.6	3.3	3.4	3.4	3.4	3.4
	0.3	1.0	1.9	2.6	2.8	2.8	2.8	2.8
1.8	3.2	4.2	5.2	6.0	6.2	6.3	6.3	6.3
1.1	2.4	3.5	4.4	5.3	5.7	5.8	5.8	5.8
0.7	1.3	2.2	3.2	4.2	5.1	5.8	6.0	6.0
0.3	1.6	3.5	5.1	6.1	6.7	6.8	6.8	6.8

金属和配位体	c_B / (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
Be								
OH^-		3						
Cit	0.1	0.5				0.2	1.1	2.3
SSA	0.1	0.1			0.5	2.1	3.7	5.6
HAA	0.1	0.1			0.1	0.8	2.4	4.3
EDTA	0.1	0.5					0.1	1.6
	0.01	0.1						0.8
Bi OH^-		3		0.1	0.5	1.4	2.4	3.4
Cl^-	0.1	2	2.7	2.7	2.7	2.7	2.9	3.5
Br^-	0.1	2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
I^-	0.1	2	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8
Ca OH^-		0.1						
Ac^-	0.1	0.1						0.1
Tart	0.1	0.5				0.2	0.5	0.7
Cit	0.1	0.5				0.3	1.0	1.8
NTA	0.1	0.5					0.1	0.5
	0.01	0.1						0.2
EDTA	0.1	0.5				0.1	1.1	3.2
	0.01	0.1					0.4	2.1
DCyTA	0.01	0.1					0.5	2.5
DTPA	0.01	0.1					0.1	0.8
Cd OH^-		3						
I^-	0.1	0.1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CN^-	0.1	3					0.1	0.7
Ac^-	0.1	1					0.1	0.3
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5			0.2	1.8	2.2	2.6
NH_3	1	0.1						
Den	0.1	0.1						0.1
Trien	0.1	0.1						0.4
Cit	0.1	0.5				0.1	0.8	2.0
Tart	0.1	0.5				0.6	1.4	1.8
1.10Phen	0.01	0.1		0.3	1.4	3.5	6.3	8.4
吡啶羧酸	0.1	0.1			0.5	1.8	4.1	6.3
HAA	0.1	0.1						

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
						0.1	1.1	3.1
3.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5
7.6	9.6	11.6	13.6	15.6	17.4	18.6	18.8	18.8
6.3	8.3	10.1	11.5	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
3.3	4.7	5.7	6.7	7.5	7.7	7.8	7.8	7.8
2.5	3.9	5.0	5.9	6.8	7.2	7.3	7.3	7.3
4.4	5.4							
4.4	5.4							
4.8	5.5							
12.8	12.8							
							0.3	1.0
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	1.0
0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	1.2
2.2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
1.3	2.3	3.3	4.2	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0
0.7	1.6	2.6	3.5	4.2	4.4	4.4	4.4	4.4
4.7	6.1	7.1	8.1	8.9	9.1	9.2	9.2	9.2
3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.6	8.7	8.7	8.7
4.3	5.6	6.7	7.7	8.7	9.6	10.3	10.5	10.5
1.9	3.4	5.3	6.9	7.9	8.5	8.6	8.6	8.6
			0.1	0.5	2.0	4.5	8.1	12.0
2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.8	4.5	8.1	12.0
2.9	6.2	10.1	13.3	14.8	14.9	14.9	14.9	14.9
0.4	0.5	0.5	0.5	0.7	2.0	4.5	8.1	12.0
2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	4.5	8.1	12.0
0.1	0.5	2.3	5.1	6.7	7.1	7.1	8.1	12.0
1.3	3.7	5.5	9.1	11.3	11.9	11.9	11.9	12.3
2.2	4.4	6.5	8.3	9.5	9.8	9.8	9.8	12.0
2.7	3.0	3.1	3.5	4.3	5.3	6.3	8.2	12.0
1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.2	4.5	8.1	12.0
9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	
7.5	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	8.3	12.6
0.1	0.9	2.3	3.6	4.0	4.0	4.6	8.1	12.0

金属和配位体		c_B (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
Cd	TEA	0.25	0.2						
	NTA	0.1	0.5			0.4	1.9	3.0	4.0
		0.01	0.1				1.2	2.3	3.3
	EDTA	0.1	0.5		0.3	2.7	4.8	6.8	8.8
		0.01	0.1			1.8	4.0	5.9	7.9
	EGTA	0.01	0.1			0.1	1.5	3.3	5.1
	DCyTA	0.01	0.1		0.1	2.2	4.8	7.1	9.2
	DTPA	0.01	0.1			0.4	3.1	5.5	7.6
Ce(IV)	OH^-		1～2	0.1	1.2	3.1	5.1	7.1	9.1
	SO_4^{2-}	0.1	2	2.5	4.8	6.8	7.4	7.6	9.1
Co	OH^-		0.1						
	NH_3	1	0.1						
		0.1	0.1						
	$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	0.1	0.5	1.0	2.0	3.2	3.8
	Tart	0.1	0.5				0.2	0.8	1.1
	Cit	0.1	0.5				0.5	1.5	2.5
	1.10Phen	0.1	0.1	0.4	2.1	4.8	7.6	10.8	12.9
	Den	0.1	0.1						
	Trien	0.1	0.1						0.3
	Tetren	0.1	0.1						1.3
	吡啶羧酸	0.1	0.1		0.6	2.0	4.3	7.2	9.6
	HAA	0.1	0.1						0.4
	SSA	0.1	0.1						
	NTA	0.1	0.5			0.8	2.4	3.5	4.5
		0.01	0.1			0.3	1.7	2.8	3.8
	EDTA	0.1	0.5		0.2	2.6	4.7	6.6	8.6
		0.01	0.1			1.7	3.5	5.7	7.7
	EGTA	0.01	0.1					0.3	1.9
	DCyTA	0.01	0.1			1.8	4.4	6.8	8.9
	DTPA	0.01	0.1			1.0	3.8	6.0	7.8
Cu	OH^-		0.1						
	Ac^-	0.1	0.1					0.3	0.9
	$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	0.5	1.1	3.1	4.9	6.3	6.9
	$P_2O_7^{4-}$	0.1	1					0.1	1.1

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
		1.9	2.2	2.8	3.7	4.5	8.1	12.0
5.3	6.9	8.9	11.7	12.1	12.3	12.3	12.3	12.5
4.3	5.4	7.0	8.7	10.1	10.5	10.5	10.5	12.0
10.5	11.9	12.9	13.9	14.7	14.9	15.0	15.0	15.0
9.7	11.1	12.2	13.2	14.0	14.4	14.5	14.5	14.5
7.7	9.1	11.1	12.7	13.5	13.6	13.6	13.6	13.6
11.0	12.3	13.4	14.4	15.4	16.3	17.0	17.2	17.2
9.7	11.7	13.6	15.2	16.3	16.9	17.0	17.0	17.0
11.1	13.1							
11.1	13.1							
		0.1	0.4	1.1	2.2	4.2	7.2	10.2
	0.2	1.2	3.7	5.3	5.7	5.8	7.2	10.2
		0.2	1.0	1.8	2.9	4.9	7.2	10.2
3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	4.3	7.2	10.2
1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.2	4.2	7.2	10.2
3.1	3.4	3.8	4.5	5.5	6.7	7.5	8.5	10.3
13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
0.2	2.1	5.7	9.3	11.5	12.1	12.1	12.1	12.1
2.1	4.5	6.7	8.5	9.7	10.0	10.0	10.0	10.4
4.6	7.6	10.4	12.7	13.7	14.1	14.1	14.1	14.1
10.8	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
1.6	3.3	5.1	6.5	6.9	6.9	6.9	7.4	10.2
0.1	0.5	1.5	2.8	4.6	6.4	7.6	7.9	10.2
5.6	7.1	9.0	10.8	12.2	12.4	12.4	12.4	12.4
4.8	5.9	7.2	8.8	10.2	10.6	10.6	10.6	10.8
10.3	11.7	12.7	13.7	14.5	14.7	14.8	14.8	14.8
9.5	10.9	12.0	13.0	13.8	14.2	14.3	14.3	14.3
3.9	5.9	7.9	9.5	10.2	10.3	10.3	10.3	10.6
10.7	12.0	13.1	14.1	15.1	16.0	16.7	16.9	16.9
9.7	11.7	13.6	15.2	16.3	16.9	17.0	17.0	17.0
		0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7
1.1	1.1	1.1	1.3	1.8	2.7	3.7	4.7	5.7
6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
2.8	4.3	5.9	6.8	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

金属和配位体		c_0 / (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
Cu	Tart	0.1	1			0.1	1.0	2.5	3.1
	1.10Phen	0.01	0.1	2.1	3.5	5.9	8.8	11.8	13.9
	Cit	0.1	0.5			0.2	0.8	2.9	5.1
	SSA	0.1	0.1				0.2	1.0	2.0
	吡啶羧酸	0.1	0.1	2.4	4.4	6.4	8.4	10.4	12.0
	NH_3	1	0.1						0.2
		0.1	0.1						
		0.01	0.1						
	Den	0.1	0.1				0.5	3.2	5.7
	Tren	0.1	0.1					1.1	4.1
	Trien	0.1	0.1			0.1	2.6	5.4	8.4
	Tetren	0.1	0.1			2.8	6.3	9.4	12.0
	TEA	0.1	0.1					0.1	0.7
	HAA	0.01	0.1				0.3	1.2	2.8
	NTA	0.1	0.5		0.3	2.6	4.3	5.5	6.5
		0.01	0.1		0.1	2.0	3.7	4.9	5.9
	EDTA	0.1	0.5		1.9	4.6	6.8	8.7	10.7
		0.01	0.1		1.5	4.2	6.3	8.2	10.2
	EGTA	0.01	0.1		0.1	1.8	3.7	5.1	6.5
	DCyTA	0.01	0.1		1.5	4.4	6.9	9.2	11.3
	DTPA	0.01	0.1			2.8	5.7	7.8	9.5
Fe(II)	OH^-		1						
	Cit	0.1	0.5					0.5	2.6
	Den	0.1	1						
	Tren	0.1	0.1						
	Trien	0.1	0.1						
	Tetren	0.1	0.1						
	吡啶羧酸	0.1	0.1		0.1	0.9	2.7	5.4	7.8
	HAA	0.01	0.1						
	NTA	0.1	0.5				0.7	1.7	2.7
		0.01	0.1				0.3	1.0	2.0
	EDTA	0.1	0.5			0.8	2.6	4.6	6.6
		0.01	0.1			0.1	1.8	3.7	5.7
	DCyTA	0.01	0.1			0.5	3.4	6.1	8.2

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.8	4.7	5.7
14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8
6.7	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0
3.4	5.3	7.3	9.3	11.3	13.1	14.3	14.5	14.5
12.8	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
1.2	3.6	7.1	10.6	12.2	12.7	12.7	12.7	12.7
0.2	1.2	3.6	6.7	8.2	8.6	8.6	8.6	8.6
	0.2	1.2	3.3	4.5	4.9	4.9	5.1	5.8
7.8	9.8	12.9	16.5	18.7	19.3	19.3	19.3	19.3
7.1	10.1	13.0	15.6	17.1	17.7	17.8	17.8	17.8
11.3	13.9	16.1	17.9	19.1	19.4	19.4	19.4	19.4
14.8	17.6	20.3	22.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3
1.9	3.7	6.0	8.1	10.1	12.3	15.0	17.9	20.9
4.7	6.7	8.5	9.9	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
7.5	8.8	10.5	12.3	13.9	14.1	14.3	15.1	16.1
6.8	7.9	9.1	10.6	12.0	12.6	13.4	14.4	15.4
12.5	13.9	15.0	16.0	16.8	17.3	18.0	18.9	19.9
12.0	13.4	14.5	15.5	16.3	16.8	17.5	18.4	19.4
8.5	10.5	12.5	14.1	14.9	15.0	15.0	15.0	15.0
13.1	14.4	15.5	16.7	17.5	18.4	19.1	19.3	19.3
11.2	13.2	15.1	16.7	17.8	18.4	18.5	18.5	18.5
			0.1	0.6	1.5	2.5	3.5	4.5
4.2	6.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.5	12.5
	0.3	2.3	5.6	7.8	8.4	8.4	8.4	8.4
	0.4	3.0	5.6	7.1	7.7	7.8	7.8	7.8
	1.3	3.5	5.3	6.5	6.8	6.8	6.8	6.8
1.0	3.9	6.7	9.0	10.0	10.4	10.4	10.4	10.4
9.0	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
0.3	1.1	2.3	3.6	4.0	4.0	4.0	4.1	4.6
3.7	4.7	5.7	6.6	7.4	7.9	8.8	9.6	10.8
3.0	4.0	5.0	5.9	6.7	7.3	8.1	9.1	10.1
8.3	9.7	10.7	11.7	12.5	12.7	12.8	12.8	12.8
7.5	8.9	10.0	11.0	11.8	12.2	12.3	12.3	12.3
10.0	11.3	12.4	13.4	14.4	15.3	16.0	16.2	16.2

金属和配位体		c_B (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
Fe(Ⅱ)	DTPA	0.01	0.1				1.6	3.7	5.2
Fe(Ⅲ)	OH^-		3				0.4	1.8	3.7
	F^-	0.1	0.5	1.4	3.3	5.7	7.9	8.7	8.9
	CNS^-	0.1	0.1	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.8
	Ac^-	0.1	0.1			0.2	1.3	3.5	5.2
	$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	2.5	6.0	9.8	12.5	14.6	15.5
	$P_2O_7^{4-}$	0.1	不定	0.4	6.0	10.6	13.8	16.0	18.0
	Cit	0.1	0.5		0.3	3.0	6.4	9.5	12.0
	SA	0.1	3		0.9	2.7	5.1	7.3	9.3
	SSA	0.1	3	0.1	1.2	3.2	5.8	8.0	10.1
	TEA	0.1	0.1						
	NTA	0.1	0.5	0.4	3.2	5.8	8.2	10.3	12.3
	EDTA	0.1	0.5	3.8	7.0	10.3	13.0	15.2	17.2
		0.01	0.1	3.1	6.2	9.5	12.3	14.5	16.5
	DCyTA	0.01	0.1	3.2	7.2	11.1	11.5	17.2	19.3
	DTPA	0.01	0.1	0.6	2.5	6.5	10.5	13.8	16.2
Hg^{++}	OH^-		0.1				0.5	1.9	3.9
	I^-	0.1	0.5	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8
	CN^-	0.1	0.1	14.3	16.3	18.3	20.3	22.3	24.3
	CNS^-	0.1	1	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9
	TU	0.1	1	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
	NH_3	1	0.1		0.9	2.7	4.7	6.7	8.7
		0.1	0.1			0.9	2.7	4.7	6.7
		0.01	0.1				0.9	2.7	4.7
	Den	0.1	0.1		0.4	3.1	6.1	9.0	11.7
	Tren	0.1	0.1				2.1	5.1	8.1
	Trien	0.1	0.1	0.6	3.5	6.5	9.4	11.8	14.0
	1.10Phen	0.01	0.1	5.0	7.0	9.0	11.0	13.0	14.4
	吡啶羧酸	0.1	0.1	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0	12.6
	EDTA	0.1	0.5	2.4	5.4	8.1	10.2	12.1	14.1
		0.01	0.1	1.5	4.5	7.2	9.4	11.2	13.2
	EGTA	0.1	0.1	1.0	3.9	6.6	8.8	10.8	12.8
	DCyTA	0.01	0.1	1.5	4.5	7.4	9.9	12.3	14.3
	DTPA	0.01	0.1	0.4	4.2	7.9	10.9	13.4	15.6

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
6.8	8.7	10.7	12.6	14.3	15.9	17.0	18.0	19.0
5.7	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
8.9	8.9	9.8	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
5.7	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
6.0	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.9	17.7	19.7	21.7
19.4	20.0							
13.7	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0
11.5	14.1	17.1	20.0	23.0	26.0	29.0	31.4	32.3
12.5	15.4	18.4	21.4	24.4	27.1	28.9	29.2	29.2
				24.2	28.2	32.2	36.2	40.2
14.3	16.3	18.3	20.1	21.5	21.8	22.4	23.3	24.3
18.9	20.4	22.0	24.0	26.4	28.5	30.6	32.6	34.6
18.3	19.8	21.4	23.3	25.7	28.0	30.1	32.1	34.1
21.1	22.4	23.5	24.7	26.3	28.1	29.8	31.0	32.0
18.2	20.2	22.2	23.9	25.2	26.5	27.6	28.6	29.6
5.9	7.9	9.9	11.9	13.9	15.9	17.9	19.9	21.9
25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8
26.4	29.2	32.8	35.9	37.1	37.5	37.5	37.5	37.5
16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	17.9	19.9	21.9
22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
10.7	12.7	14.9	17.6	19.1	19.4	19.4	20.0	21.9
8.7	10.7	12.7	14.6	15.7	16.2	17.9	19.9	21.9
6.7	8.7	10.7	12.5	14.0	15.9	17.9	19.9	21.9
13.6	15.6	17.6	19.4	20.5	20.8	20.8	20.8	21.9
11.1	14.1	17.0	19.6	21.2	21.7	21.8	21.8	22.2
16.3	18.8	21.0	22.8	24.0	24.3	24.3	24.3	24.3
15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.9	17.9	19.9	21.9
13.4	13.6	13.6	13.6	14.1	15.9	17.9	19.9	21.9
15.8	17.2	18.2	19.5	21.0	22.2	23.3	24.3	25.3
15.0	16.4	17.5	18.8	20.3	21.6	22.7	23.7	24.7
14.8	16.8	18.8	20.4	21.1	21.2	21.2	21.2	22.0
16.1	17.4	18.5	19.5	20.7	21.9	23.6	24.8	25.8
17.7	19.7	21.6	23.2	24.3	24.9	25.0	25.0	25.0

金属和配位体		c_B / (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
In	OH^-		3						
La	OH^-		3						
	HAA	0.01	0.1						
	NTA	0.1	0.5			0.5	2.3	4.2	6.1
		0.01	0.1			0.2	1.5	2.9	4.6
	EDTA	0.1	0.5			0.8	3.5	5.7	7.7
		0.01	0.1			0.2	2.6	4.8	6.8
	DCyTA	0.01	0.1				1.7	4.2	6.3
Mg	OH^-		0.1						
	Cit	0.1	0.5					0.2	0.9
	Tart	0.1	0.5				0.1	0.3	0.4
	甘氨酸	0.1	0.1						
	NTA	0.1	0.5						0.1
	NTA	0.01	0.1						
	EDTA	0.1	0.5						0.7
		0.01	0.1						0.4
	DCyTA	0.01	0.1						0.4
	DTPA	0.01	0.1						0.3
Mn	OH^-		0.1						
	$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5				0.2	0.6	1.8
	Cit	0.1	0.5					0.1	0.7
	En	0.1	0.1						
	Tren	0.1	0.1						
	Tetren	0.1	0.1						
	HAA	0.1	0.1						
	NTA	0.1	0.5				0.1	0.5	1.3
		0.01	0.1					0.2	0.7
	EDTA	0.1	0.5			0.5	2.4	4.3	6.3
		0.01	0.1			0.1	1.6	3.5	5.4
Ni	OH^-		0.1						
	CN^-	0.1	0.1				2.5	6.5	10.5
	$C_2O_4^{2-}$	0.1	1		0.2	1.6	3.3	4.9	5.7
	Ac^-	0.1	1						0.1
	NH_3	1	0.1						

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
	0.3	1.0	2.0	3.6	4.0	5.0	6.0	7.0
				0.3	1.0	1.9	2.9	3.9
0.2	1.0	2.5	4.3	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
8.1	10.1	12.1	13.9	15.3	15.5	15.5	15.5	15.5
6.5	8.5	10.5	12.3	13.7	14.1	14.1	14.1	14.1
9.4	10.8	11.8	12.8	13.6	13.8	13.9	13.9	13.9
8.6	10.0	11.1	12.0	12.9	13.3	13.4	13.4	13.4
8.1	9.4	10.5	11.5	12.5	13.4	14.1	14.3	14.3
					0.1	0.5	1.3	2.3
1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	2.4
0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	1.3	2.3
	0.1	1.0	2.6	3.8	4.1	4.1	4.1	4.1
0.4	1.2	2.2	3.1	3.8	4.0	4.0	4.0	4.0
0.1	0.7	1.6	2.5	3.2	3.4	3.4	3.4	3.4
2.4	3.8	4.9	5.8	6.7	7.1	7.2	7.2	7.2
1.9	3.3	4.4	5.3	6.2	6.6	6.7	6.7	6.7
2.1	3.4	4.5	5.5	6.5	7.4	8.1	8.3	8.3
1.0	2.3	4.0	5.6	6.6	7.2	7.3	7.3	7.3
				0.1	0.5	1.4	2.4	3.4
2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.6	3.4
1.5	2.1	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.7	3.4
		0.1	1.0	2.2	2.8	3.1	3.2	3.5
		0.3	2.5	4.1	4.7	4.8	4.8	4.8
	1.0	3.6	5.6	6.5	6.6	6.6	6.6	6.6
0.3	1.3	2.9	4.2	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
2.3	3.3	4.3	5.2	5.9	6.0	6.0	6.0	6.0
1.6	2.6	3.6	4.5	5.2	5.4	5.4	5.4	5.4
8.0	9.4	10.4	11.4	12.2	12.4	12.4	12.4	12.4
7.2	8.6	9.7	10.6	11.5	11.9	12.0	12.0	12.0
			0.1	0.7	1.6	2.6	3.6	4.6
14.5	18.5	22.5	25.7	26.9	27.3	27.3	27.3	27.3
5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
0.2	0.2	0.2	0.3	0.7	1.6			
0.1	0.6	2.8	6.3	8.3	8.8	8.8	8.8	8.8

金属和配位体		c_B / (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
Ni	Den	0.1	0.1						0.5
	Tren	0.1	0.1						0.4
	Trien	0.1	0.1					0.3	2.3
	Tetren	0.1	0.1					0.3	3.8
	1.10Phen	0.01	0.1	3.4	6.3	9.3	12.3	15.3	17.4
	Cit	0.1	0.5			0.2	0.5	1.7	2.9
	SSA	0.1	0.1						
	吡啶羧酸	0.1	0.1	0.6	2.2	4.5	7.3	10.3	12.7
	HAA	0.1	0.1					0.2	0.9
	TEA	0.1	0.1						
	NTA	0.1	0.5			1.4	3.1	4.2	5.2
		0.01	0.1			0.7	2.4	3.5	4.5
	EDTA	0.1	0.5	0.1	2.4	5.1	7.1	9.0	10.9
		0.01	0.1		1.5	4.2	6.3	8.1	10.0
	EGTA	0.01	0.1				0.5	1.5	2.5
	DTPA	0.01	0.1		0.1	2.9	5.8	7.9	9.4
Pb	OH⁻		0.1						
	Ac⁻	0.1	0.5				0.1	0.6	1.2
	Cit	0.1	0.5			1.0	2.6	3.7	4.2
	Tart	0.1	0.5			0.2	1.4	2.4	2.8
	吡啶羧酸	0.1	0.1			0.5	1.6	3.3	4.9
	TEA	0.1	0.1						
	NTA	0.1	0.5		0.1	1.9	3.6	4.7	5.7
		0.01	0.1			1.1	3.9	4.0	5.0
	EDTA	0.1	0.5		1.4	4.2	6.3	8.2	10.2
		0.01	0.1		0.6	3.3	5.5	7.4	9.4
	EGTA	0.01	0.1				0.5	1.8	3.0
	DCyTA	0.01	0.1		0.1	2.6	5.2	7.6	9.7
	DTPA	0.01	0.1			0.8	3.6	5.8	7.6
Sc	OH⁻		1					0.1	0.6
Sr	OH⁻		0.1						
	Cit	0.1	0.5					0.1	0.9
	Tart	0.1	0.5					0.3	0.5

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
	0.1	0.6	2.5	3.8	4.5	4.5	4.5	4.5
2.8	6.5	10.5	14.1	16.3	16.9	16.9	16.9	16.9
3.1	6.0	9.0	11.6	13.1	13.7	13.8	13.8	13.8
4.9	7.5	10.8	14.2	16.6	17.4	17.4	17.4	17.4
7.1	10.1	12.9	15.2	16.2	16.6	16.6	16.6	16.6
18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3
3.6	4.4	5.3	6.3	7.3	8.3	9.3	10.3	11.3
0.2	0.8	1.8	3.2	5.0	6.8	8.0	8.0	8.0
13.9	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2
2.3	4.3	6.4	8.4	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
0.3	0.9	1.6	2.2	3.0	4.0	5.1	6.7	9.0
6.5	8.2	10.2	12.0	13.4	13.6	13.6	13.6	13.6
5.5	6.7	8.3	10.0	11.4	11.8	11.8	11.8	11.8
12.6	14.0	15.0	16.0	16.8	17.0	17.1	17.1	17.1
11.8	13.2	14.3	15.3	16.1	16.5	16.6	16.6	16.6
3.8	5.5	7.5	9.1	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0
10.7	12.7	14.6	16.2	17.3	17.9	18.0	18.0	18.0
	0.1	0.5	1.4	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
1.5	1.5	1.5	1.8	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
4.2	4.2	4.2	4.5	5.3	6.3	7.7	10.4	13.4
2.8	2.8	2.8	2.8	3.0	4.7	7.4	10.4	13.4
5.7	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	7.4	10.4	13.4
		3.0	4.5	7.0	10.0	13.9	17.5	
6.7	7.7	8.7	9.6	10.3	10.4	10.4	10.7	13.4
6.0	7.0	8.0	8.9	9.6	9.8	9.8	10.5	13.4
12.0	12.4	14.4	15.4	16.2	16.4	16.5	16.5	16.5
11.2	12.6	13.7	14.7	15.5	15.9	16.0	16.0	16.9
4.6	6.5	8.5	10.1	10.9	11.0	11.0	11.1	13.4
11.5	12.8	13.9	14.9	15.9	16.8	17.5	17.7	17.7
9.6	11.6	13.5	15.1	16.2	16.8	16.9	16.9	16.9
2.2	4.2	6.2	8.2	10.2	12.2	14.2	16.2	18.2
							0.1	0.6
1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6

金属和配位体		c_B (mol/L)	I	0	1	2	3	4	5
Sr	NTA	0.1	0.5						
		0.01	0.1						
	EDTA	0.1	0.5					0.1	1.0
		0.01	0.1						0.3
	DTPA	0.01	0.1						
	EGTA	0.01	0.1						
Th	OH^-	0.1	1					0.2	0.8
	F^-	0.1	0.5	6.0	8.9	11.7	14.1	14.9	15.0
	$C_2O_4^{2-}$	0.01	0.5	0.1	6.5	12.1	15.7	18.5	19.7
	HAA	0.1	0.1			0.1	0.7	1.9	3.7
	EDTA	0.1	0.5	0.5	4.3	8.0	10.8	13.0	15.0
		0.01	0.1	0.2	3.8	7.5	10.4	12.6	14.6
Zn	OH^-		0.1						
	CN^-	0.1	0.1						
	$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	0.1	0.6	1.2	2.1	3.4	4.0
	Ac^-	0.1	0.1					0.1	0.5
	Tart	0.1	0.5			0.2	1.4	2.4	2.8
	Cit	0.1	0.5				0.3	1.4	2.6
	吡啶羧酸	0.1	0.1		0.3	1.3	3.3	6.0	8.4
	NH_3	1	0.1						
		0.1	0.1						
	En	0.01	0.1						
	Den	0.1	0.1						
	Tren	0.1	0.1						0.3
	Trien	0.1	0.1						0.6
	Tetren	0.1	0.1						1.6
	HAA	0.01	0.1						
	NTA	0.1	0.5			0.7	2.3	3.4	4.4
		0.01	0.1			0.2	1.6	2.7	3.7
	EDTA	0.1	0.5		0.3	2.8	4.9	6.8	8.8
		0.01	0.1		0.1	1.9	4.0	6.0	7.9
	EGTA	0.01	0.1					0.5	2.4
	DC_2TA	0.01	0.1			1.6	4.2	6.6	8.7
	DTPA	0.01	0.1			1.0	3.8	5.9	7.4

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
0.3	1.0	1.9	2.8	3.5	3.6	3.6	3.6	3.6
0.1	0.4	1.2	2.1	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0
2.6	4.0	5.0	6.0	6.8	7.0	7.1	7.1	7.1
1.8	3.2	4.3	5.2	6.1	6.5	6.6	6.6	6.6
0.6	2.4	4.3	5.9	7.0	7.6	7.7	7.7	7.7
0.4	2.1	4.1	5.7	6.4	6.4	6.5	6.5	6.5
1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
6.2	9.9	13.5	16.3	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
16.7	18.5	20.2	22.2	24.0	25.2	26.3	27.3	28.3
16.4	18.1	19.9	21.8	23.7	25.1	26.2	27.2	28.2
			0.2	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5
0.1	3.5	7.5	10.7	12.3	12.7	12.7	12.8	15.5
4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.4	8.5	11.8	15.5
0.6	0.6	0.6	0.7	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5
2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	5.4	8.8	11.8	15.5
3.2	3.5	3.8	4.4	5.4	6.4	8.5	11.8	15.5
9.6	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	11.8	15.5
	0.4	3.6	7.1	8.7	9.1	9.2	11.8	15.5
		0.4	3.2	4.7	5.6	8.5	11.5	15.5
0.2	0.8	2.3	4.2	5.7	6.3	8.5	11.5	15.5
0.8	2.8	6.1	9.7	11.9	12.5	12.5	12.6	15.5
3.0	6.0	8.9	11.5	13.0	13.6	13.7	13.7	15.5
3.1	5.6	7.8	9.6	10.8	11.1	11.1	11.9	15.5
4.9	7.9	10.7	13.0	14.0	14.4	14.4	14.4	15.5
0.2	1.1	2.5	3.8	4.2	5.4	8.5	11.8	15.5
5.4	6.4	7.4	8.3	9.0	9.1	9.2	11.8	15.5
4.7	5.7	6.7	7.6	8.3	8.5	8.8	11.8	15.5
10.5	11.9	12.9	13.9	14.7	14.9	15.0	15.0	15.6
9.7	11.1	12.2	13.2	14.0	14.4	14.5	14.5	15.5
4.4	6.4	8.4	10.0	10.7	10.8	10.8	11.9	15.5
10.5	11.8	12.9	13.9	14.9	15.8	16.5	16.7	16.7
8.9	10.7	12.6	14.2	15.3	15.9	16.0	16.0	16.1

表 3-13　　MY与H^+形成MHY络合物的稳定常数$\lg K^{H}_{MHY}$

离　子	EDTA	EGTA	DCyTA	DTPA
Ag^+	6.0			
Al^{3+}	2.5		2	5.3
Ba^{2+}	4.6	5.4	6.7	
Ca^{2+}	3.1	3.8		6.4
Cd^{2+}	2.9	3.5	3.0	3.9
Co^{2+}	3.1		2.9	4.8
Co^{3+}	1.3			
Cr^{3+}	2.3			
Cu^{2+}	3.0	4.4	3.1	5.0
Fe^{2+}	2.8			5.4
Fe^{3+}	1.4			3.4
Ga^{3+}	1.7			
Hg^{2+}	3.1	3.0	3.1	3.6
La^{3+}	2.0		2.6	
Mg^{2+}	3.9	7.7		6.9
Mn^{2+}	3.1	5.0	2.8	4.5
Ni^{2+}	3.2	6.0		5.6
Pb^{2+}	2.8	5.3	2.8	4.5
Sr^{2+}	3.9	5.4		5.4
VO^{2+}	3.6			
Zn^{2+}	3.0	5.2	3.0	5.6

表 3-14 MY与OH^-形成M(OH)Y络合物的稳定常数$\lg K^{\circ}_{M(OH)Y}$

NTA		EDTA		HEDTA		DCyTA		DTPA	
Al^{3+}	8.5	Al^{3+}	8.1	Fe^{3+}	5.0	Al^{3+}	6.4	Fe^{3+}	5.0
Cu^{2+}	4.7	Cr^{3+}	6.6	Fe^{2+}	10.1	Fe^{3+}	4.7	Fe^{2+}	4.1
Fe^{3+}	3.4	Cu^{2+}	2.5	Th^{4+}	8.6	Hg^{2+}	3.5	Th^{4+}	5.1
Fe^{2+}	9.9	Fe^{2+}	6.5	La^{3+}	3.46	Th^{4+}	6.4		
				Pr^{3+}	3.69				
Hg^{2+}	8.6	Hg^{2+}	4.9	Nd^{3+}	3.69				
				Sm^{3+}	3.70				
		Sc^{3+}	3.5	Eu^{3+}	4.03				
				Gd^{3+}	3.98				
		Th^{4+}	7.0	Tb^{3+}	4.52				
				Dy^{3+}	4.88				
				Ho^{3+}	5.12				
				Er^{3+}	5.14				
				Tm^{3+}	5.11				
				Yb^{3+}	5.21				
				Lu^{3+}	5.13				

表 3-15　　校正酸效应、水解效应及生成酸式或碱式络合物效应后的条件稳定常数

金属离子	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag^{+}					0.7	1.7	2.8	3.9	5.0	5.9	6.8	7.1	6.8	5.0	2.2
Al^{3+}			3.0	5.4	7.5	9.6	10.4	8.5	6.6	4.5	2.4				
Ba^{2+}						1.3	3.0	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.7	7.3
Bi^{3+}	1.4	5.3	8.6	10.6	11.8	12.6	13.6	14.0	14.1	14.0	13.9	13.3	12.4	11.4	10.4
Ca^{2+}					2.2	4.1	5.9	7.3	8.4	8.3	10.2	10.6	10.7	10.4	9.7
Cd^{2+}		1.0	3.8	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	15.0	15.5	14.4	12.0	8.4	4.5
Co^{2+}		1.0	3.7	5.9	7.8	9.7	11.5	12.9	13.9	14.5	14.7	14.1	12.1		
Cu^{2+}		3.4	6.1	8.3	10.2	12.2	14.0	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6
Fe^{2+}			1.5	3.7	5.7	7.7	9.5	10.9	12.0	12.8	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Fe^{3+}	5.1	8.2	11.5	13.9	14.7	14.8	14.6	14.1	13.7	13.6	14.0	14.3	14.4	14.4	14.4
Hg^{2+}	3.5	6.5	9.2	11.1	11.3	11.3	11.1	10.5	9.6	8.8	8.4	7.7	6.8	5.8	4.8
La^{3+}			1.7	4.0	6.8	8.8	10.6	12.0	13.1	14.0	14.6	14.3	13.5	12.5	11.5
Mg^{2+}						2.1	3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.5	8.2	7.4	
Mn^{2+}			1.4	3.6	5.5	7.4	9.2	10.6	11.7	12.6	13.4	13.4	12.6	11.6	10.6
Ni^{2+}		3.4	6.1	8.2	10.1	12.0	13.8	15.2	16.3	17.1	17.4	16.9			
Pb^{2+}		2.4	5.2	7.4	9.4	11.4	13.2	14.5	15.2	15.2	14.8	13.9	10.6	7.6	4.6
Sr^{2+}						2.0	3.8	5.2	6.3	7.2	8.1	8.5	8.6	8.5	8.9
Th^{4+}	1.8	5.8	9.5	12.4	14.5	15.8	16.7	17.4	18.2	19.1	20.0	20.4	20.5	20.5	20.5
Zn^{2+}		1.1	3.8	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	14.9	13.6	11.0	8.0	4.7	1.0

表 3-16　　金属指示剂的质子化常数lgK_i^H

名　　称	lgK_1^H	lgK_2^H	lgK_3^H	lgK_4^H	lgK_5^H
ACBK	14.6	10.2	6.7		
ACDB	12.4	9.30	7.56		
APA NS	11.8	8.3	3.7		
BPHA	8.15				
BPR	11.48	9.15	5.21		
CAS	11.5	4.9	2.3		
DHAB	11.5	7.8			
EBA	13.0	6.2			
EBB	12.5	6.7			
EBR	13.5	7.0			
EBT	13.55	6.35	3.9		
ECR	11.8	5.7	1.6		
EHPG	11.85	10.56	8.78	6.49	
Ferron	7.1	2.5			
GCR	12.4	10.8	7.1	4.9	2.5
GGNA	12.9	8.9			
HBN	12.4	7.7			
HBR	12.2	8.7	6.7		
H,Dz	4.7				
HDNPAZOXS	11.74	8.1	3.0		
HBANS-3,6	11.9	8.4			
HBANS-5,7	11.6	7.4			
HEDO	13.9	10.7			
HNA-2	12.5	2.5			
8-HOX	9.9	5.0			
	9.89	5.13			
HPBN	11.8	8.0			

续表

名　　称	lgK_1^H	lgK_2^H	lgK_3^H	……	lgK_n^H	
HPBR	11.4	8.1	6.7			
MAAR	12.1	5.2				
Morin	8.74	5.3				
MTB	13.4	11.2	7.2	4.5		
MTAHA	7.98					
MX	10.9	9.2				
NA-6S	7.4	3.1				
PAC	9.15	2.60				
PAMA	4.5	2.0				
O-PAN	11.2	2.9				
P-PAN	9.1	3.0				
PC	12.0	11.4	7.8	7.0	2.9	2.2
PR	14	10	6.5			
PV	11.7	9.8	7.8			
SNAZOXS	7.0	3.0				
TAM	8.65	3.13				
TAN	9.1	0.9				
TAR	9.8	6.0	1.0			
Tiron	12.6	7.7				
XO	12.3	10.4	6.4	3.2	2.6	
偶氮胂 I	12.0	10.5	7.9	2.7	1.0	0.1
铬变酸2R	9.3					
铬黑PV	11	7.0	4.1			
铬蓝SE	11.9	10.5	8.0			
钙镁试剂	12.4	8.1				
邻甲基水杨酸	14.6	2.94				

表 3-17　　金属指示剂的酸效应系数 $\lg\alpha_{In(H)}$

名　　称	pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ACBK	28.5	25.5	22.5	19.5	16.5	13.5	11.0	8.8	6.8	5.0	3.6	2.6	1.6	0.7
ACDB	26.3	23.3	20.3	17.3	14.3	11.3	8.3	5.8	3.9	2.4	1.4	0.6		
APANS			14.9	12.3	10.1	8.1	6.1	4.3	2.9	1.8	0.9	0.2		
ARS		12.5	10.5	8.5	6.6	5.1	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3			
BPR	21.8	18.8	15.8	12.9	10.4	8.4	6.4	4.4	2.6	1.3	0.5	0.1		
BPHA	7.2	6.2	5.2	4.2	3.2	2.2	1.2	0.4						
CAS	15.7	12.9	10.4	8.4	6.8	5.5	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1		
DHAB	17.3	15.3	13.3	11.3	9.3	7.3	5.3	3.7	2.5	1.5	0.6			
DSNADNS	25.4	20.6	16.0	12.1	8.7	6.1	4.2	2.9	1.9	1.0	0.3			
EBA				11.2	9.2	7.4	6.1	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3	
EBB				10.7	8.7	6.9	5.5	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1	
EBR				12.5	10.5	8.5	6.8	5.6	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	
EBT				10.2	7.9	6.0	4.6	3.6	2.6	1.6	0.7	0.1		
ECR	16.3	13.8	11.6	9.6	7.6	6.0	4.8	3.8	2.8	1.8	0.9	0.2		
EHPG	33.7	29.7	25.7	21.7	17.7	13.8	10.3	7.3	4.7	2.5	1.0	0.3		

续表

名　　称	pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ferron	7.9	6.0	4.4	3.4	2.4	1.4	0.5	0.1						
GCR	32.7	27.8	23.2	19.2	15.6	12.3	9.6	7.2	5.2	3.2	1.6	0.5	0.1	
GGNA		17.8	15.8	13.8	11.8	9.8	7.8	5.8	4.2	2.9	1.9	1.0	0.3	
HBN	18.1	16.1	14.1	12.1	10.1	8.1	6.2	4.6	3.4	2.4	1.4	0.5	0.1	
HBR	24.5	21.5	18.5	15.5	12.5	9.5	7.1	5.0	3.2	2.2	1.2	0.4		
H_4Dz	3.7	2.7	1.7	0.8	0.2									
HBANS-3,6				12.3	10.3	8.3	6.3	4.4	3.0	1.9	1.0	0.3		
HBANS-5,7				11.0	9.0	7.0	5.1	3.7	2.6	1.6	0.7	0.1		
HDNPAZOXS	19.8	16.8	14.1	11.8	9.8	7.8	5.8	4.1	2.7	1.7	0.8	0.2		
HEDO	22.6	20.6	18.6	16.6	14.6	12.6	10.6	8.6	6.6	4.6	3.1	1.9	1.0	0.3
HNA-2	13.0	11.1	9.6	8.5	7.5	6.5	5.5	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1	
8-HOx	12.9	10.9	8.9	6.9	5.2	3.9	2.9	1.9	1.0	0.3				
HPBN	17.8	15.8	13.8	11.8	9.8	7.8	5.8	4.1	2.8	1.8	0.9	0.2		
HPBR	23.2	20.2	17.2	14.2	11.2	8.2	5.7	3.8	2.4	1.4	0.6			
MAAR	15.3	13.3	11.3	9.3	7.5	6.1	5.1	4.1	3.1	2.1	1.1	0.4		

Morin	12.0	10.0	8.0	6.0	4.2	2.8	1.7	0.8	0.2					
MTB			24.3	20.3	16.9	13.8	11.0	8.6	6.6	4.6	2.8	1.4	0.5	0.1
MTAHA	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3						
MX						7.7	5.7	3.7	1.9	0.7	0.1			
NA			4.8	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1						
NA-6S	8.5	6.5	4.8	3.5	2.4	1.4	0.6	0.1						
NRS			4.1	3.1	2.1	1.1	0.4							
PAC	9.8	7.8	6.3	5.2	4.2	3.2	2.2	1.2	0.4	0.1				
O-PAN			9.2	8.2	7.2	6.2	5.2	4.2	3.2	2.2	1.2	0.4		
P-PAN	10.1	8.1	6.4	5.1	4.1	3.1	2.1	1.1	0.4					
PAR	14.0	11.0	9.3	8.0	6.9	5.9	4.9	3.9	2.9	1.9	1.0	0.3		
PAMA	4.5	2.8	1.5	0.6	0.1									
PC	37.3	31.5	26.5	22.2	18.2	14.2	10.5	7.6	5.4	3.4	1.5	0.3		
PR	26.5	22.5	19.1	16.0	13.0	10.3	7.7	5.7	3.7	2.1	1.0	0.3		
PV	26.3	23.3	20.3	17.3	14.3	11.3	8.3	5.7	3.5	1.9	0.8	0.2		
SNAZOXS	8.0	6.0	4.3	3.0	2.0	1.0	0.3							
TAN	8.4	7.1	6.1	5.1	4.1	3.1	2.1	1.1	0.4					
TAN-6S	6.9	5.9	4.9	3.9	2.9	1.9	1.0	0.1						
TAM	9.8	7.8	6.0	4.7	3.7	2.7	1.0	0.7	0.2					

续表

名　　称	pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TAR	14.3	12.0	10.0	8.0	6.0	4.2	2.9	1.8	0.9	0.1				
TBC					9.7	7.7	5.9	4.3	3.3	2.3	1.3	0.5		
Tiron	18.3	16.3	14.3	12.3	10.3	8.3	6.3	4.8	3.6	2.6	1.6	0.7	0.1	
XO	29.9	25.0	20.5	17.1	14.1	11.1	8.8	6.7	4.7	2.9	1.3	0.5		
二苯氨基脲	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3						
曲　　酸	6.8	5.8	4.8	3.8	2.8	1.8	0.9	0.1						
邻甲基水杨酸	15.5	13.5	11.9	10.6	9.6	8.6	7.6	6.6	5.6	4.6	3.6	2.6	1.6	0.7
偶氮胂 I	29.5	25.1	21.6	18.4	15.4	12.4	9.4	6.8	4.5	2.6	1.1	0.3		
铬蓝 SE	27.4	24.4	21.4	18.4	15.4	12.4	9.4	6.7	4.4	2.4	1.1	0.2		
铬变酸2R	8.3	7.3	6.3	5.3	4.3	3.3	2.3	1.3	0.5					
铬黑 PV	19.1	16.1	13.1	10.4	8.0	6.0	4.3	3.0	2.0	1.0	0.3			
酸性茜素黑R	22.1	19.1	16.1	13.5	11.3	9.2	7.2	5.2	3.2	1.3	0.2			
钙镁试剂	18.5	16.5	14.5	12.5	10.5	8.5	6.5	4.8	3.4	2.4	1.4	0.5		
铅 试 剂	22.3	19.3	16.3	13.3	10.6	8.2	6.2	4.3	2.8	1.7	0.8	0.2		
锌 试 剂				4.9	3.4	2.3	1.3	0.5	0.1					

表 3-18　　常见金属—指示剂络合物的累积稳定常数$\lg\beta_n$

指示剂	络合物组成	$\lg\beta_n$	指示剂	络合物组成	$\lg\beta_n$
EBA	CaIn	5.3	ECR	Fe_2In	22.5
	MgIn	7.2		Fe_2In_4	37.9
EBB	CaIn	5.7		GaIn	4.5
	MgIn	7.4		In(In)	5.2
	ZnIn	12.5	CAS	AlIn	4.32
EBR	CaIn	5.3		FeIn	4.7
	MgIn	7.6		CuIn	4.1
	ZnIn	12.5		Cu_2In	13.7
EBT	BaIn	3.0		DyIn	4.2
	CaIn	5.4		EuIn	4.2
	CdIn	12.74		FeIn	15.6
	CoIn	20.00		Fe_2In	20.2
	CuIn	21.38		Fe_2In_4	36.2
	MgIn	7.0		GaIn	4.5
	MnIn	9.6		GdIn	4.4
	$MnIn_4$	17.6		HoIn	4.3
	PbIn	13.19		In(In)	4.4
	ZnIn	12.9		LaIn	4.8
	$ZnIn_2$	20.0		NiIn	9.3
ECR	Be_2In_2	28.3		MgIn	11.1
	FeIn	17.9		PdIn	13.5
				ScIn	12.6
				ThIn	12.3
				TiIn	12.3

续表

指示剂	络合物组成	lgβ。	指示剂	络合物组成	lgβ。
CAS	UO, In	11.7	APANS	MnIn	8.96
	YIn	10.2		NiIn	13.86
	ZrIn	16.3		PbIn	9.02
				PdIn	4.4
ACBK	BaIn,	6.2		ScIn	9
	CaIn,	9.28		SrIn	4.3
	MgIn,	6.5		TbIn	8.9
	SrIn,	7.11		ThIn	9.8
	ZnIn,	10.5		UO, In	15.0
				YbIn	9.6
APANS	AlIn	10.5		YIn	8.7
	BaIn	3.4		ZnIn	11.35
	BeIn	15.68			
	CaIn	5.5	ARS	AlIn,	7.4
	CeIn	8.7		BeIn	10.96
	CdIn	8.97		CuIn	4.1
	CoIn	12.48		GdIn	8.6
	CuIn	15.31		HfIn,	10.4
	EuIn	8.2		LuIn	9.2
	GaIn	9.0		MoIn,	9.6
	HfIn	8.2		PbIn	6.0
	In(In)	9.9		ScIn	9.2
	LaIn	10.1		TbIn	9.1
	LuIn	9.7		ThIn	8.23
	MgIn	5.9		UO, In	4.22

续表

指示剂	络合物组成	$\lg\beta_n$	指示剂	络合物组成	$\lg\beta_n$
ARS	$V^{V}In_2$	8.0	PAR	BiIn	17.2
	$W^{VI}In_2$	7.8		CdIn	21.6
	YIn_2	9.6		CoIn	10.0
	YbIn	8.7		$CoIn_2$	17.1
	$Zr(OH)_2In$	49.0		CuIn	10.3
				$CuIn_2$	38.2
PAN	CoIn	12.15		DyIn	10.6
	$CoIn_2$	24.16		ErIn	10.1
	CuIn	16		$GaIn_2$	30.3
	EuIn	12.39		In(In)	9.6
	$EuIn_2$	23.80		$In(In_2)$	19.2
	$EuIn_3$	34.23		LaIn	9.2
	$EuIn_4$	43.68		MnIn	9.7
	HoIn	12.76		$MnIn_2$	18.9
	$HoIn_2$	24.36		NdIn	9.8
	$HoIn_3$	34.80		NiIn	13.2
	$HoIn_4$	44.08		$NiIn_2$	26.9
	MnIn	8.5		$PbIn_2$	26.6
	$MnIn_2$	16.4		PrIn	9.3
	NiIn	12.7		SmIn	10.1
	$NiIn_2$	25.3		TiIn	9.8
	ZnIn	11.2		$TiIn_2$	19.6
	$ZnIn_2$	21.7		UO_2In	12.5
				UO_2In_2	20.9
PAR	AlIn	11.5		VOIn	16.49

续表

指示剂	络合物组成	lgβ。	指示剂	络合物组成	lgβ。
PAR	YIn	9.1	PV	$ZnIn_4$	16.62
	YbIn	10.2		ZrIn	27.40
	ZnIn	11.9		$ZrIn_2$	31.58
	$ZnIn_2$	25.3			
			TAN	AgIn	8.67
PV	AlIn	19.13		CdIn	9.18
	$AlIn_2$	24.08		$CdIn_2$	17.88
	$BiIn_2$	32.32		CoIn	9.50
	BiIn	27.07		$CoIn_2$	19.00
	CdIn	8.13		CuIn	10.92
	CoIn	9.01		$CuIn_2$	22.52
	CuIn	16.47		EuIn	9.56
	GaIn	22.18		$EuIn_2$	18.76
	$GaIn_2$	26.83		$EuIn_3$	27.60
	In(In)	18.10		$EuIn_4$	36.08
	$In(In)_2$	22.91		HoIn	12.76
	MgIn	4.42		$HoIn_2$	24.36
	$MgIn_2$	9.02		$HoIn_3$	34.80
	MnIn	7.13		$HoIn_4$	44.08
	NiIn	9.35		YbIn	9.81
	$NiIn_2$	13.73		$YbIn_2$	19.32
	PbIn	13.25		$YbIn_3$	28.53
	ThIn	23.36		$YbIn_4$	37.44
	$ThIn_2$	27.78		ZnIn	9.87
	ZnIn	10.41		$ZnIn_2$	19.74

续表

指示剂	络合物组成	$\lg\beta_n$	指示剂	络合物组成	$\lg\beta_n$
XO	BeIn	3.92	XO	YIn	5.5
	BiIn	5.52		Yb_2In_2	45.7
	Bi_2In_2	75.6		ZnIn	6.15
	CdIn	16.36		ZrIn	7.60
	CeIn	5.5	亚硝基R盐	CdIn	3.4
	FeIn(Ⅱ)	5.7		$CdIn_2$	6.0
	Fe,In(Ⅲ)	39.80		CuIn	7.7
	GaIn	4.8		$CuIn_2$	15.0
	Gd_2In_2	43.1		LaIn	4.57
	HfIn	6.51		$LaIn_2$	7.83
	In(In)	5.0		$LaIn_3$	11.24
	LaIn	5.8		MnIn	2.7
	NbIn	4.7		NiIn	6.9
	NdIn	6.0		$NiIn_2$	12.5
	PdIn	10.3		$NiIn_3$	17.3
	ScIn	5.95		PbIn	4.64
	Sc_2In_2	61.2		$PbIn_2$	7.37
	Sm_2In_2	47.0		YIn	4.48
	TlIn	4.8		YIn_2	7.83
	UO_2In	11.46		YIn_3	11.29
	$(UO_2)_2In_2$	38.57		ZnIn	4.5
	$(VO_2)_2In_2$	63.1		$ZnIn_2$	7.1

表 3-19　　金属—指示剂颜色转变点时金

金属元素	指　示　剂	pH				
		1	2	3	4	5
Ag	TAN	0.3	1.6	2.6	3.6	4.6
Al	EVB				6.4	8.4
	CAS			2.4	4.4	6.1
	PV			1.9	3.4	5.2
Ba	ACDB					
	EBT					
	金 属 酸					
	MTB					
Bi	PAR	4.2	6.2	8.2	10.2	
	TAR	7.6	8.9	9.9	10.9	11.9
	PV	3.0	4.5	6.8	9.8	12.8
	XO	4.0	5.4	6.8		
Ca	HBR					
	HPBR					
	钙镁指示剂					
	EBSE					
	EVB					
	HBANS-3,6					
	HBANS-5,7					
	HBN					
	HPBN					
	EBA					
	EBT					
	EBB					
	EBR					
	GGNA					
	金 属 酸					
	MTB					
	MX					
Cd	PAR			1.5	3.5	5.5
	TAR	1.5	2.8	3.8	4.8	5.8
	NA-6S			1.5	2.8	3.9
	SNAZOXS		0.3	1.5	2.8	3.8
	CAS					
	MTB					2.5

离子浓度的负对数pM_{trans}

pH

6	7	8	9	10	11	12	13	14
5.6	6.6	7.6	8.3	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
10.8	14.0	16.6	18.6	20.6	22.6	24.6	26.0	26.6
7.4	8.4	9.4	10.4	11.4	12.3	12.8	12.9	12.9
8.0	11.0	13.6	15.8	17.4	18.5	19.1		
							1.2	1.2
			0.4	1.4	2.3	2.9	3.0	3.0
				2.6	4.6			
				3.0	4.5			
12.7	13.0							
15.8	18.8	21.4	23.6	25.2	26.2	26.9	27.1	27.1
			0.2	1.2	2.2	3.0	3.4	3.4
			0.7	1.7	2.5	3.1	3.1	3.1
		1.3	2.7	3.7	4.7	5.6	6.1	6.1
			0.6	2.6	3.9	4.8	5.0	5.0
	0.3	1.6	2.6	3.6	4.6	5.6	6.3	6.6
			1.4	2.5	3.4	4.1	4.4	4.4
		1.0	2.1	3.1	4.0	4.6	4.7	4.7
		0.1	1.3	2.3	3.3	4.2	4.6	4.7
			0.8	1.8	2.7	3.4	3.6	3.6
		0.3	1.3	2.3	3.3	4.3	5.0	5.3
	0.8	1.8	2.8	3.8	4.7	5.3	5.4	5.4
	0.2	1.2	2.2	3.2	4.2	5.1	5.6	5.7
			0.8	1.8	2.8	3.8	4.7	5.3
		1.7	3.3	4.6	5.6	6.5	7.2	7.5
			3.4	4.5	6.2			
		3.0	4.0	5.5	7.0	7.5		
	2.6	2.8	3.4	4.0	4.6	5.0	5.0	5.0
7.5								
6.6	6.9	7.0						
4.9	5.7	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
4.8	5.5	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
			0.8	2.8	4.6	5.6	5.8	5.8
4.1	5.6							

金属元素	指　示　剂	1	2	3	4	5
Cd	PV					4.5
	XO					7.6
	H,Dz		2.6	4.6	6.4	3.2
Co	PAMA		0.5	1.8	2.7	4.8
	O-PAN			2.8	3.8	
	PV					11.8
Cu	EVB				9.8	9.5
	PAC	3.9	5.9	7.4	8.5	5.1
	PAMA	0.7	2.4	3.7	4.6	11.5
	PAR	3.5	5.5	7.5	9.5	6.8
	MTAHA	2.8	3.8	4.8	5.8	10.4
	TAR	6.4	7.4	8.4	9.4	10.7
	EBR				8.7	8.8
	O-PAR			6.8	7.8	6.8
	P-PAR			2.2	4.8	9.6
	NA-6S		3.9	5.6	7.5	9.8
	SNAZOXS	2.0	4.0	5.8	7.9	9.3
	TAN	2.5	3.9	5.4	7.3	2.6
	CAS				1.0	3.6
	PV				1.6	
	MX					6.4
	亚硝基R			4.4	5.4	9.1
Fe(Ⅲ)	CAS	2.3	3.6	5.5	7.5	10.3
	ECR	1.6	4.3	6.3	8.3	2.1
	BPHA				1.1	8.5
	邻甲基水杨酸	2.6	4.6	6.2	7.5	16.2
	EHPG		4.2	8.2	12.2	7.9
Ga	PV			3.2	5.0	17.2
	BPHA	5.9	8.2	11.2	14.0	5.0
Hg	PAMA	0.6	2.3	3.6	4.5	12.7
	MTB				11.4	7.4
	XO					16.9
	H,Dz	9.9	11.9	13.9	15.7	6.4
In	CAS		0.2	2.8	4.8	4.3
	PV			1.3	2.8	

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
	2.3	3.9	5.2	6.2	7.3	7.9	8.1	8.1
5.5	6.8							
8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
3.3	3.3	3.3						
5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.6	12.0	12.0
	2.9	4.5	5.9	7.1	8.2	8.8	9.0	9.0
13.8	15.5	16.8	17.8	18.8	19.8	20.8	21.5	21.8
10.8	12.6	14.6	16.2	16.8	17.0	17.0	17.0	17.0
5.2	5.2	5.2	5.2	5.2				
7.8	6.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
11.2	11.5	12.0	12.7	13.5	13.6	13.6	13.6	13.6
12.7	14.4	15.6	16.7	17.7	18.7	19.7	20.6	21.2
9.8	10.8	11.8	12.8	13.8	14.8	15.6	16.0	16.0
8.8	10.8	12.8	14.2	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
11.6	13.2	14.2	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
11.8	13.2	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
11.3	13.3	15.3	16.7	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.8	9.3	9.4	9.4
5.7	8.2	10.8	13.0	14.6	15.7	16.3	16.5	16.5
6.4	8.2	10.2	12.2	13.6	15.8	17.9		
7.7	8.9	9.3	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
10.4	11.4	12.4	13.4	14.40	15.3	15.8	15.9	15.9
11.9	13.1	14.1	15.1	16.1	17.0	17.7	17.9	17.9
3.1	4.1	4.9	5.3	5.3	5.3			
9.5	10.5	11.5	12.5	13.5	14.5	15.5	16.5	17.4
20.1	23.6	26.6	29.2	31.4	32.9	33.6	33.9	33.9
10.9	13.9	16.5	18.7	20.3	21.4	22.0	22.2	22.2
20.2	23.2	25.6	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8
5.1	5.1	5.1						
14.0								
9.0								
17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
7.7	8.7	9.7	10.7	11.7	12.6	13.1	13.2	13.2
6.8	9.8	12.4	14.6	16.2	17.3	17.9	18.1	18.1

金属元素	指　示　剂	1	2	3	4	5
La	Thoron					3.1
	MTB					4.4
	XO					4.5
Mg	DHAB					
	HBR					
	HPBR					
	ACBK					
	ACDB					
	钙镁试剂					
	EVB					
	HBANS-3,6					
	HBANS-5,7					
	HBN					
	HPBN					
	EBA					
	EBT					
	EBB					
	EBR					
	GGNA					
	金 属 蓝					
	CAS					
	MTB					
	PV					
Mn	EBT					1.5
	O-PAN					1.3
	MTB					
	PV					
Ni	EVB				3.9	5.9
	PAC		1.5	4.5	6.7	8.7
	PAMA		1.4	2.7	3.6	4.1
	O-PAN			3.5	4.5	6.0
	P-PAN		1.8	5.2	7.8	9.8
	PV					
	亚硝基R盐			2.8	3.8	4.8
	MX					

续表

pH								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
7.1	11.1	14.7	17.5	19.7	21.5	22.9	23.3	23.3
5.4								
5.6								
	1.1	2.7	3.9	4.9	5.8	6.4	6.4	6.4
			1.5	2.5	3.5	4.3	4.7	4.7
		1.3	2.7	3.7	4.5	5.1	5.1	5.1
				0.8	3.6	5.6	7.6	9.4
					0.7	2.3	3.5	3.5
	1.6	3.3	4.7	5.7	6.7	7.6	8.1	8.1
0.6	2.3	3.6	4.6	5.6	6.6	7.6	8.5	8.9
		1.3	2.7	3.8	4.7	5.4	5.7	5.7
	1.0	2.4	3.5	4.5	5.4	6.0	6.1	6.1
	0.8	2.4	3.6	4.6	5.6	6.5	6.9	7.0
	0.3	2.0	3.3	4.3	5.2	5.9	6.1	6.1
	1.1	2.2	3.2	4.2	5.2	6.2	6.9	7.2
1.0	2.4	3.4	4.4	5.4	6.3	6.9	7.0	7.0
0.5	1.9	2.9	3.9	4.9	5.9	6.8	7.3	7.4
	0.8	2.0	3.1	4.1	5.1	6.1	7.0	7.6
		1.8	3.4	4.7	5.7	6.6	7.3	7.6
			3.6	4.7	7.3			
			1.1	3.1	4.9	5.9	6.1	6.1
			3.8	5.2	6.6			
			2.9	3.5	3.9	4.2	4.4	4.4
3.6	5.0	6.1	7.5	9.4	11.2	12.4	12.6	12.6
2.3	3.3	4.3	5.5	7.0	9.0	10.6	11.4	11.4
		6.0	7.0	8.0	8.8			
	1.8	3.4	4.6	5.5	6.3	6.9	7.1	7.1
7.9	9.6	11.5	13.4	15.4	17.4	19.4	20.8	21.4
10.7	12.7	14.7	16.3	16.9	17.1	17.1	17.1	17.1
4.2	4.2	4.2	4.2					
7.9	9.9	11.9	13.9	15.9	17.9	19.5	20.3	20.3
11.8	13.8	15.8	17.2	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	3.3	4.9	6.3	7.5	8.6	9.2	9.4	9.4
5.9	6.9	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
4.6	5.2	6.2	7.8	9.3	10.3	11.3		

金属元素	指示剂	1	2	3	4	5
Pb	EVB				0.5	2.5
	PAR		0.9	2.9	4.9	6.9
	TAR	2.8	4.1	5.1	6.1	7.1
	MTB				4.3	5.9
	PV					
	XO			4.2	4.8	7.0
	亚硝基R盐					2.5
Sc	PAR			3.8	5.8	8.8
	CAS			2.2	4.2	5.8
Sr	ACDB					
Tb	CAS			1.9	3.9	5.5
	PV		2.3	3.8	6.1	9.1
	XO	3.6	4.9	6.3		
	BPIIA	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4
	钙镁试剂				3.2	7.2
Zn	ACDB					
	EVB				1.5	3.5
	EBT				2.7	5.0
	EBR					2.0
	MTB					4.5
	MTAHA			0.9	1.9	2.9
	NA-6S		0.7	2.4	3.7	4.8
	H_2Dz			2.4	4.2	5.4
	O-PAN			2.0	3.0	4.0
	P-PAN			1.6	4.2	6.2
	PAC		0.6	2.1	3.2	4.2
	PAR		0.6	2.6	4.6	6.6
	PV					
	TAN	1.5	2.8	3.8	5.0	6.5
	TAR	1.7	3.0	4.0	5.0	6.0
	XO					4.5
	SNAZOXS		0.9	2.6	3.9	4.9
	Zincon					0.6
	亚硝基R盐				1.2	2.2
Zr	CAS	0.6	3.4	5.9	7.9	9.5
	PV	2.7	4.4	7.1	10.1	13.1

续表

pH

6	7	8	9	10	11	12	13	14
4.5	6.3	7.5	8.5	9.5	10.5	11.5	12.5	13.0
8.9								
7.9	8.2	8.3						
7.0								
4.7	6.7	8.4	9.8	11.4	12.5	13.1	13.3	13.3
8.2								
3.5	4.2	4.6	4.6	4.6	4.6			
11.8								
7.1	8.1	9.1	10.1	11.1	12.0	12.5	12.6	12.6
						0.9	2.1	2.1
6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.2	12.3	13.3
12.1	15.1	17.7	19.9	21.5	22.6	23.2	23.4	23.4
8.4	11.6	14.8	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
11.2	15.2	18.6	21.4	23.4	25.4	27.2	28.2	28.2
				0.7	2.7	4.3	5.5	5.5
5.5	7.2	8.5	9.5	10.5	12.0	13.9	15.3	15.9
6.9	8.3	9.3	10.4	11.9	13.6	14.8	15.0	15.0
4.0	5.7	6.9	8.0	9.0	10.0	11.0	11.9	12.5
6.0								
3.9	4.9	5.6	5.9	5.9	5.9	5.9		
5.8	6.6	7.1	7.2	7.2	7.2	7.2		
5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8		
5.0	6.5	8.3	10.3	12.3	14.3	15.9	16.7	16.7
8.2	10.2	12.2	13.6	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
5.6	7.3	9.3	10.9	11.5	11.7	11.7	11.7	11.7
8.6								
	3.6	5.3	6.9	8.5	9.6	10.2	10.4	10.4
8.5	10.5	12.5	13.9	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
6.8	7.1	7.2						
6.5	8.0							
5.9	6.6	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9		
2.7	4.7	6.5	7.9	9.0				
3.2	3.9	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3		
10.8	11.8	12.8	13.8	14.6	15.7	16.2	16.3	16.3
16.1	19.1	21.7	23.9	25.5	26.6	27.2	27.4	27.4

表 3-20　　各种掩蔽剂对金属元素水解沉淀掩蔽能力顺序表

元素	掩　蔽　能　力　顺　序
Al	柠檬酸>酒石酸>磺基水杨酸>EDTA>水杨酸钠
Be	六偏磷酸钠>邻苯二酚二磺酸、柠檬酸>苹果酸、焦磷酸>磺基水杨酸>酒石酸>氟化钠、NTA>EDTA、半胱氨酸
Bi	邻苯二酚二磺酸>酒石酸、半胱氨酸>柠檬酸>EDTA>二巯基丙醇>磺基水杨酸>硫代硫酸钠>碘化钾>硫脲>硫氰酸钾
Ce(Ⅲ)	邻苯二酚二磺酸CyDTA>EDTA、NTA>六偏磷酸钠、柠檬酸>甘露醇>磺基水杨酸
Ce(Ⅳ)	CyDTA、柠檬酸、邻苯二酚二磺酸>EDTA、NTA>酒石酸>磺基水杨酸>硫氰酸>肌糖、甘露醇
Co	邻苯二酚二磺酸、六偏磷酸钠>EDTA、NTA>柠檬酸>焦磷酸>磺基水杨酸>半胱氨酸>苦杏仁酸>硫氰酸>酒石酸
Cr	柠檬酸>NTA>六偏磷酸钠、EDTA>磺基水杨酸>苹果酸、酒石酸，甘氨酸>半胱氨酸>邻苯二酚二磺酸>邻菲啰啉
Cu	酒石酸>柠檬酸>邻苯二酚二磺酸>苹果酸>磺基水杨酸>苦杏仁酸>水杨酸钠>EDTA>盐酸氨基脲>硫脲>硫代硫酸钠
Ga	柠檬酸>EDTA>磺基水杨酸、酒石酸>草酸>水杨酸钠
La	邻苯二酚二磺酸、EDTA>六偏磷酸钠>CyDTA、NTA、磺基水杨酸>焦磷酸>柠檬酸>甘露醇>肌糖
Mg	六偏磷酸钠>邻苯二酚二磺酸>柠檬酸>EDTA、酒石酸>NTA>水杨酸、磺基水杨酸、苦杏仁酸、苹果酸>半胱氨酸
Mn	邻苯二酚二磺酸>柠檬酸>酒石酸>EDTA>草酸
Pb	六偏磷酸钠>邻苯二酚二磺酸>NTA>EDTA>柠檬酸>酒石酸>焦磷酸>硫脲>苦杏仁酸>甘氨酸>苹果酸、磺基水杨酸
Tl	EDTA>草酸>酒石酸
ZrO_3^{+}	邻苯二酚二磺酸>柠檬酸>酒石酸>EDTA>苹果酸>磺基水杨酸>碳酸钠>氟化钠>邻苯二酚，肌醇>水杨酸钠>半胱氨酸>草酸

表 3-21　　指 数 加 法 表　$10^a+10^b=10^{a+x}$（$a\geqslant b$）

x / A / A	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.301	0.296	0.291	0.286	0.281	0.277	0.272	0.267	0.262	0.258
0.1	0.254	0.249	0.245	0.241	0.237	0.232	0.228	0.224	0.220	0.216
0.2	0.212	0.209	0.205	0.201	0.197	0.194	0.190	0.187	0.183	0.180
0.3	0.176	0.173	0.170	0.167	0.163	0.160	0.157	0.154	0.151	0.148
0.4	0.146	0.143	0.140	0.137	0.135	0.132	0.129	0.127	0.124	0.122
0.5	0.119	0.117	0.115	0.112	0.110	0.108	0.106	0.104	0.101	0.099
0.6	0.097	0.095	0.093	0.091	0.090	0.088	0.086	0.084	0.082	0.081
0.7	0.079	0.077	0.076	0.074	0.073	0.071	0.070	0.068	0.067	0.065
0.8	0.064	0.063	0.061	0.060	0.059	0.057	0.056	0.055	0.054	0.053
0.9	0.051	0.050	0.049	0.048	0.047	0.046	0.045	0.044	0.043	0.042
1.0	0.041	0.040	0.040	0.039	0.038	0.037	0.036	0.035	0.035	0.034
1.1	0.033	0.032	0.032	0.031	0.030	0.030	0.029	0.028	0.028	0.027
1.2	0.027	0.026	0.025	0.025	0.024	0.024	0.023	0.023	0.022	0.022
1.3	0.021	0.021	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018	0.018	0.017
1.4	0.017	0.017	0.016	0.016	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.014
1.5	0.014	0.013	0.013	0.013	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011
1.6	0.011	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009
1.7	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007
1.8	0.007	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
1.9	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004
2.0	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004

注　表中$A-A$为$(a-b)$数值，$x=f(a-b)$。

表 3-22　　指 数 减 法 表

A \ y	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	—	1.043	1.347	1.176	1.056	0.964	0.889	0.827	0.774	0.728
0.1	0.687	0.650	0.617	0.587	0.560	0.535	0.511	0.490	0.469	0.451
0.2	0.433	0.416	0.401	0.386	0.372	0.359	0.346	0.334	0.323	0.312
0.3	0.302	0.292	0.283	0.274	0.265	0.257	0.249	0.242	0.234	0.227
0.4	0.220	0.214	0.208	0.202	0.196	0.190	0.185	0.180	0.175	0.170
0.5	0.165	0.160	0.156	0.152	0.148	0.144	0.140	0.136	0.133	0.129
0.6	0.126	0.122	0.119	0.116	0.113	0.110	0.107	0.104	0.102	0.099
0.7	0.097	0.094	0.092	0.089	0.087	0.085	0.083	0.081	0.079	0.077
0.8	0.075	0.073	0.071	0.070	0.068	0.066	0.065	0.063	0.061	0.060
0.9	0.058	0.057	0.056	0.054	0.053	0.052	0.050	0.049	0.048	0.047
1.0	0.046	0.045	0.044	0.043	0.042	0.041	0.040	0.039	0.038	0.037
1.1	0.036	0.035	0.034	0.033	0.033	0.032	0.031	0.030	0.030	0.029
1.2	0.028	0.028	0.027	0.026	0.026	0.025	0.025	0.024	0.023	0.023
1.3	0.022	0.022	0.021	0.021	0.020	0.020	0.019	0.019	0.018	0.018
1.4	0.018	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.015	0.015	0.015	0.014
1.5	0.014	0.014	0.013	0.013	0.013	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011
1.6	0.011	0.011	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009
1.7	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007
1.8	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
1.9	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004

A	2.00～2.08	2.09～2.24	2.25～2.46	2.47～2.94
y	0.004	0.003	0.002	0.001

注　1.表中A-A为$(a-b)$数值，$y=f(a-b)$。

$2.10^a-10^b=10^c$，$c=a-y$，$a\geqslant b$。

表 3-23　　ΔpM与$f(=10^{\Delta pM}-10^{-\Delta pM})$的换算表

f \ ΔpM	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.00	0.000	0.046	0.092	0.138	0.184	0.231	0.277	0.324	0.371	0.417
0.10	0.465	0.512	0.560	0.608	0.656	0.705	0.754	0.803	0.853	0.903
0.20	0.954	1.01	1.06	1.11	1.16	1.22	1.27	1.33	1.38	1.44
0.30	1.49	1.55	1.61	1.67	1.73	1.79	1.85	1.92	1.98	2.05
0.40	2.11	2.18	2.25	2.32	2.39	2.46	2.54	2.61	2.69	2.77
0.50	2.85	2.93	3.01	3.09	3.18	3.27	3.36	3.45	3.54	3.63
0.60	3.73	3.83	3.93	4.03	4.14	4.24	4.35	4.46	4.58	4.69
0.70	4.81	4.93	5.06	5.18	5.31	5.45	5.58	5.72	5.86	6.00
0.80	6.15	6.30	6.46	6.61	6.77	6.94	7.11	7.28	7.45	7.63
0.90	7.82	8.01	8.20	8.39	8.59	8.79	9.01	9.23	9.45	9.67
1.00	9.90	10.1	10.4	10.6	10.9	11.1	11.4	11.7	11.9	12.2
1.10	12.5	12.8	13.1	13.4	13.7	14.1	14.4	14.7	15.1	15.4
1.20	15.8	16.2	16.5	16.9	17.3	17.7	18.1	18.6	19.0	19.5
1.30	19.9	20.4	20.9	21.3	21.8	22.3	22.9	23.4	24.0	24.5
1.40	25.1	25.7	26.3	26.9	27.5	28.2	28.8	29.5	30.2	30.9
1.50	31.6	32.3	33.1	33.9	34.6	35.5	36.3	37.1	38.0	38.9

第4章　氧化还原平衡与滴定

4.1　氧化还原电对与能斯特方程式

4.1.1　氧化还原电对

氧化还原反应是指在反应过程中，反应物之间发生电子转移的反应。例如常见的重铬酸根离子氧化亚铁离子的反应，就是氧化还原反应。

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=\!=\!=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

在氧化还原反应中，氧化数高的物质（如$Cr_2O_7^{2-}$）叫氧化态物质，氧化数低的物质（如Cr^{3+}）叫还原态物质。任何一种物质的氧化态（Ox）与还原态（Red）都可组成氧化还原电对，用Ox/Red表示。

4.1.2　标准电极电位

目前单个氧化还原电对的电极电位的绝对值是无法测量的，只有通过与一个标准电极（如标准氢电极）组成原电池来测量其电极电位的相对数值。规定标准氢电极的电位为零，即

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2,\quad E^0 = 0.0000V$$

当溶液温度为25℃，氧化还原电对的氧化态与还原态离子活度均为1mol/L时，所构成的电极（或金属离子活度为1mol/L与金属所构成的电极）和标准氢电极组成电池，该电池的电动势就是氧化还原电极的标准电极电位（E^0）。

如　　$Fe^{3+}+e \rightleftharpoons Fe^{2+}\quad E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.771V$

$$Zn^{2+}+2e \rightleftharpoons Zn\quad E^0_{Zn^{2+}/Zn}=-0.7628V$$

关于电位的叫法，目前保留标准电极电位与氧化电位两种叫法，它们的电位值相同，符号相反。但使用较多的仍是前者，即标准电极电位或简称标准电位。

4.1.3 能斯特方程式

可逆氧化还原电对的电位，可用能斯特方程式表示。

例如

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red$$

$$E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (4\text{-}1)$$

式中 $E^{\circ}_{Ox/Red}$——氧化还原电对的标准电位，V；

a_{Ox}——氧化态离子活度；

a_{Red}——还原态离子活度；

R——摩尔气体常数，$8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$；

F——法拉第常数，$96500 C \cdot mol^{-1}$；

T——热力学温度，K；

n——氧化还原半反应的电子转移数。

将以上常数代入（4-1）式中，取常用对数，在25℃时

$$E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (4\text{-}2)$$

在一般计算中，为简化起见，忽略了溶液中离子强度的影响。但在实际工作中，这种影响往往不容忽略。此外当溶液中组分改变时，电对的氧化态和还原态的存在形式也随之改变，从而引起电位的变化。在这种情况下，用能斯特方程式计算有关电对的电位时，如果采用标准电位，不考虑离子强度的影响，即使是可逆的氧化还原电对其计算结果与实际结果仍会相差较大。例如计算HCl溶液中Fe^{3+}/Fe^{2+}体系的电位时，由能斯特方程式得到：

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$= E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}}[Fe^{3+}]}{\gamma_{Fe^{2+}}[Fe^{2+}]} \qquad (1)$$

但是在HCl溶液中，除了Fe^{3+}，Fe^{2+}外，还存在有$FeOH^{2+}$，$FeCl^{2+}$、$FeCl_2^+$、$FeCl^+$、$FeCl_2$…。此时

$$[Fe^{3+}]=\frac{c_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe(III)}}$$

$$[Fe^{2+}]=\frac{c_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Fe(II)}} \qquad (2)$$

$\alpha_{Fe(III)}$和$\alpha_{Fe(II)}$分别是HCl溶液中Fe^{3+}和Fe^{2+}的副反应系数。将（2）式代入（1）式中得到：

$$E=E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591\lg\frac{\gamma_{Fe^{3+}}\alpha_{Fe(II)}c_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}\alpha_{Fe(III)}c_{Fe^{2+}}} \qquad (3)$$

通常γ_i、α_i值不易求得，如果将它们合并于常数中，计算就可简化，为此可将（3）式改写为：

$$E=E^{\circ\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591\lg\frac{\gamma_{Fe^{3+}}\alpha_{Fe(II)}}{\gamma_{Fe^{2+}}\alpha_{Fe(III)}}+0.0591\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \qquad (4)$$

当$c_{Fe^{3+}}/c_{Fe^{2+}}=1$时得到：

$$E^{\circ\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591\lg\frac{\gamma_{Fe^{3+}}\alpha_{Fe(II)}}{\gamma_{Fe^{2+}}\alpha_{Fe(III)}} \qquad (4\text{-}3)$$

$E^{\circ\prime}$称为克式量电位或简称式量电位，它表示在一定条件下，当氧化态与还原态的分析浓度都为1mol/L时的实际电位。这个电位值在一定条件下为一常数，所以又称为“条件电位”。

引入条件电位后，能斯特方程表示为：

$$E=E^{\circ\prime}_{Ox/Red}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \qquad (4\text{-}4)$$

4.2 标准电位的计算

4.2.1 利用路乔尔法则计算

具有不同价态离子电对的标准电位可用路乔尔法则进行计算。也就是说，对于同一元素具有三种以上的价态（如a、b、c，且

$c>b>a$），那么不同价态的离子电对的标准电位可按下述公式计算：

$$(c-a)E^{\circ}_{M^{c+}/M^{a+}}=(c-b)E^{\circ}_{M^{c+}/M^{b+}}+(b-a)E^{\circ}_{M^{b+}/M^{a+}} \qquad (4\text{-}5)$$

（4-5）式就代表路乔尔法则，它可由不同价态的离子电对的电位直接导出：

$$M^{c+}+(c-a)e\rightleftharpoons M^{a+}$$

$$E=E^{\circ}_{M^{c+}/M^{a+}}+\frac{0.0591}{(c-a)}\lg\frac{[M^{c+}]}{[M^{a+}]} \qquad (1)$$

$$M^{c+}+(c-b)e\rightleftharpoons M^{b+}$$

$$E=E^{\circ}_{M^{c+}/M^{b+}}+\frac{0.0591}{(c-b)}\lg\frac{[M^{c+}]}{[M^{b+}]} \qquad (2)$$

$$M^{b+}+(b-a)e\rightleftharpoons M^{a+}$$

$$E=E^{\circ}_{M^{b+}/M^{a+}}+\frac{0.0591}{(b-a)}\lg\frac{[M^{b+}]}{[M^{a+}]} \qquad (3)$$

（1）～（3）式分别乘$(c-a)$、$(c-b)$、$(b-a)$得：

$$(c-a)E=(c-a)E^{\circ}_{M^{c+}/M^{a+}}+0.0591\lg\frac{[M^{c+}]}{[M^{a+}]} \qquad (4)$$

$$(c-b)E=(c-b)E^{\circ}_{M^{c+}/M^{b+}}+0.0591\lg\frac{[M^{c+}]}{[M^{b+}]} \qquad (5)$$

$$(b-a)E=(b-a)E^{\circ}_{M^{b+}/M^{a+}}+0.0591\lg\frac{[M^{b+}]}{[M^{a+}]} \qquad (6)$$

（4）－[（5）＋（6）]式得：

$$E^{\circ}_{M^{c+}/M^{a+}}=(c-b)E^{\circ}_{M^{c+}/M^{b+}}+(b-a)E^{\circ}_{M^{b+}/M^{c+}}/c-a \qquad (4\text{-}6)$$

不同价态离子电对电位，还可由标准自由能导出（略）：

$$E^0=\frac{n_1E_1^0+n_2E_2^0+\cdots n_iE_i^0}{n_1+n_2+\cdots+n_i} \qquad (4\text{-}7)$$

式中 E_1^0、E_2^0、E_i^0——分别代表相邻离子电对的标准电位值；

n_1、n_2、n_3——依次代表相邻电对转移的电子数；

i——表示 i 个相邻电对。

例 4-1 钒有VO_2^+、VO^{2+}、V^{3+}、V^{2+}、V五种价态，已知下列电对的标准电位，试用路乔尔法则计算VO_2^+/V^{2+}电对的标准电位。

解 已知 $E^0_{VO_2^+/VO^{2+}}=0.999V$；$E^0_{VO^{2+}/V^{3+}}=0.337V$

$$E^0_{V^{3+}/V^{2+}}=-0.255V$$

$$d=5,\ c=4,\ b=3,\ a=2$$

$$E^0_{VO_2^+/V^{2+}}=$$

$$\frac{(5-4)E^0_{VO_2^+/VO^{2+}}+(4-3)E^0_{VO^{2+}/V^{3+}}+(3-2)E^0_{V^{3+}/V^{2+}}}{5-2}$$

$$=\frac{0.999+0.337-0.255}{3}=0.360V$$

即VO_2^+/V^{2+}电对的标准电位为0.360V，与表4-4值一致。

例 4-2 已知锰有 MnO_4^-、MnO_4^{2-}、MnO_2、Mn^{2+} 四种价态，Mn的相邻电对的标准电位为：$MnO_4^-\xrightarrow{0.564}MnO_4^{2-}\xrightarrow{2.26}MnO_2\xrightarrow{1.23}Mn^{2+}$，试计算$MnO_4^-/Mn^{2+}$电对的标准电位。

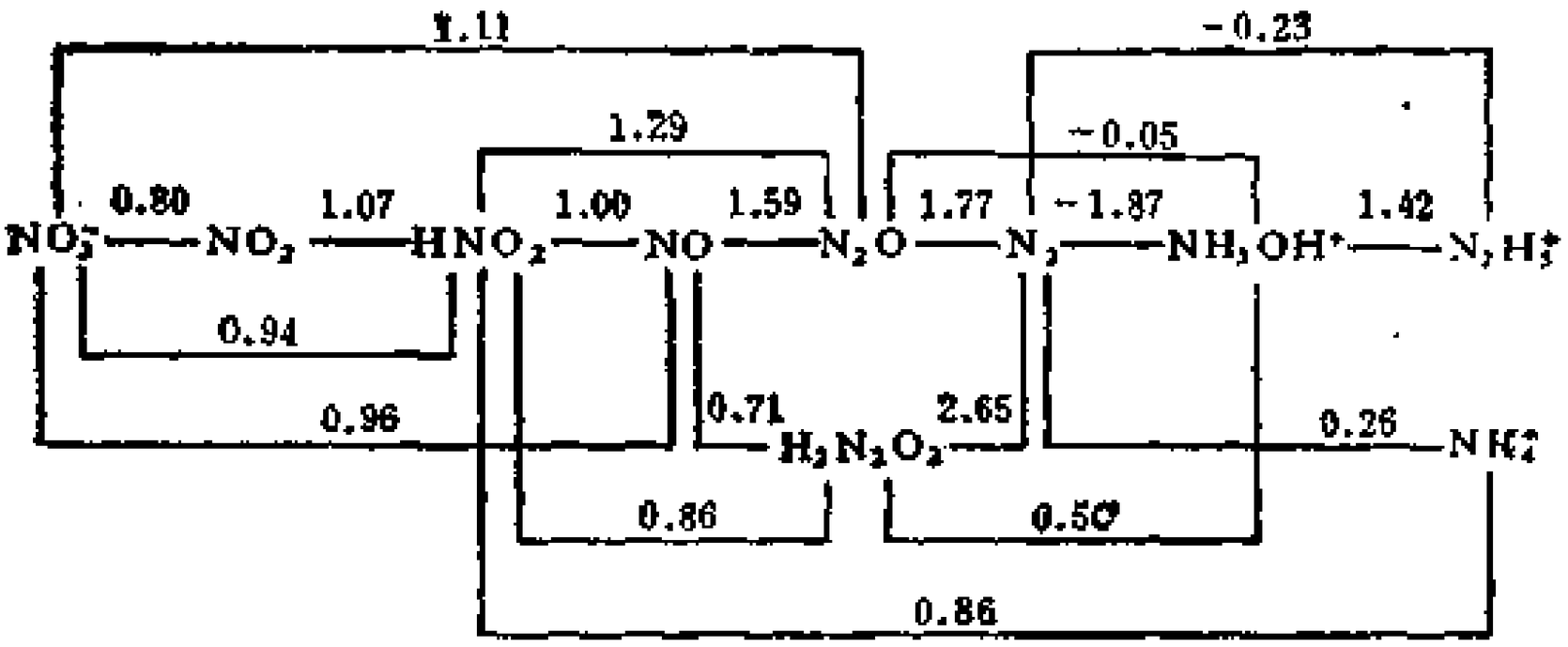
解 $n_1=1,\ n_2=2,\ n_3=2$

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}=\frac{1\times0.564+2\times2.26+2\times1.23}{1+2+2}$$

$$=1.51V$$

即MnO_4^-/Mn^{2+}电对的标准电位为1.51V。

各种价态氮的离子电对在酸性介质中的标准电位如下：



4.2.2 利用标准摩尔吉布斯函数变、摩尔熵变与摩尔焓变计算

电池反应的自由能变化与电池的电动势($E_{电池}$)的关系式为：

$$-\Delta G = nFE_{电池}$$

若所有的反应物都处于标准状态，其离子活度均为1，则

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ_{电池}$$

若构成电池的一极为标准氧化还原电对，另一极为标准氢电极，则该电池的电动势就是氧化还原电对的标准电位（E°）。

$$-\Delta G^\circ = nE^\circ F$$

又因

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

所以

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{T\Delta S - \Delta H^\circ}{nF} \qquad (4\text{-}8)$$

式中 ΔG°——标准摩尔吉布斯函数变（吉布斯自由能变），J/mol；

ΔH°——标准摩尔焓变，J/mol；

ΔS°——标准摩尔熵变，J/(K·mol)；

T——热力学温度，K；

F——法拉第常数，96500C/mol；

n——电子得失数。

利用标准摩尔吉布斯函数变或标准摩尔焓变和熵变，按（4-8）式可计算各种离子电对的标准电位。

例 4-3　求Fe^{3+}/Fe^{2+}电对的标准电位。

解　查有关手册　$\Delta G^{\circ}_{Fe^{3+}}=-84.94$　kJ/mol

$\Delta G^{\circ}_{Fe^{2+}}=-10.54$ kJ/mol

$$E^{\circ}=\frac{-\Delta G^{\circ}}{nF}=\frac{-[(-34.94)-(-10.54)]\times 1000}{96500}$$

$=0.771V$

即Fe^{3+}/Fe^{2+}电对的标准电位值为0.771 V，与表4-4中的值符合。

例 4-4　求$\frac{1}{2}H_2+AgCl(s)\rightleftharpoons H^{+}+Cl^{-}+Ag$体系的电位。

解　查有关手册　$\Delta H^{\circ}_{AgCl}=-127030$　J/mol

$\Delta H^{\circ}_{Cl^-}=-167456$　J/mol

$\Delta H^{\circ}=-167456-(-127030)=-40426$　J/mol

$S^{\circ}_{Cl^-}=55.1$　J/(K·mol)，$S^{\circ}_{Ag}=42.7$　J/(K·mol)

$S^{\circ}_{H_2}=130.6$　J/(K·mol)，$S^{\circ}_{AgCl}=96.1$　J/(K·mol)

$S^{\circ}_{H^+}=0$　$T=298.16K$

$$\Delta S^{\circ}=S^{\circ}_{H^+}+S^{\circ}_{Cl^-}+S^{\circ}_{Ag}-\left(\frac{1}{2}S^{\circ}_{H_2}+S^{\circ}_{AgCl}\right)$$

$$=0+55.1+42.7-\frac{1}{2}\times 130.6-96.1$$

$=-63.6$　J/(K·mol)

$$E^{\circ}=\frac{T\Delta S^{\circ}-\Delta H^{\circ}}{nF}=\frac{298.16\times(-63.6)-(-40426)}{1\times 96500}$$

$=0.222V$

即该电池的电动势就是AgCl/Ag电对的标准电位0.222V。

4.2.3　利用离子氧化还原半反应的平衡常数计算

离子氧化还原半反应的通式表示如下：

$$Ox+ne\rightleftharpoons Red$$

还原半反应的平衡常数为：

$$K_r=\frac{a_{Red}}{a_{Ox}[e]^n}\qquad(p、T、I为常数)\qquad(1)$$

式中 a_{Ox} ——离子的氧化态活度；

a_{Red}——离子的还原态活度；

$[e]$——电子活度。

将上式取负对数并整理得：

$$-\lg[e]=\frac{1}{n}\lg K_r+\frac{1}{n}\lg\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (2)$$

电子活度的负对数用pe表示：

$$-\lg[e]=pe \qquad (3)$$

pe随着电子活度的减小而增大，当溶液中的氧化态与还原态活度相等时，pe为一特殊值，用pe°表示。

pe°与K_r存在如下关系：

$$pe^\circ=\frac{1}{n}\lg K_r \qquad (4)$$

pe°是氧化还原体系的标准pe值，于是：

$$pe=pe^\circ+\frac{1}{n}\lg\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (5)$$

对同一氧化还原半反应，将（5）式乘0.0591与（4-2）式比较得：

$$E=0.0591pe \qquad (6)$$

$$E^\circ_{Ox/Red}=0.0591pe^\circ=\frac{0.0591}{n}\lg K_r \qquad (4\text{-}9)$$

运用（4-9）式可由还原半反应的平衡常数与电子得失数，求出氧化还原电对的标准电位。

例 4-5 试用K_r计算NO_3^-/NO电对的标准电位。

解 稀硝酸在溶液中的还原半反应为：

$$NO_3^-+4H^++3e\rightleftharpoons NO+2H_2O$$

查表4-6得$\lg K_r=48.7$，　$n=3$

$$E^\circ_{NO_3^-/NO}=\frac{0.0591}{n}\lg K_r=\frac{0.0591}{3}\times 48.7=0.96V$$

即NO_3^-/NO电对的标准电位为0.96V。

4.2.4 利用标准化学势计算

电化学反应平衡的条件为：$\sum \nu_i \mu_i + nEF = 0$

$$nEF = -\sum \nu_i \mu_i$$

$$\nu_A A + \nu_B B + ne \rightleftharpoons \nu_P P + \nu_Q Q$$

$$\sum \nu_i \mu_i^\circ = \nu_P \mu_P^\circ + \nu_Q \mu_Q^\circ - (\nu_A \mu_A^\circ + \nu_B \mu_B^\circ + n\mu_e^\circ)$$

所以 $$E^\circ = -\sum \nu_i \mu_i^\circ / nF \qquad (4\text{-}10)$$

或 $$E^\circ_{Ox/Red} = \frac{\mu^\circ_{Ox} - \mu^\circ_{Red}}{nF} \qquad (4\text{-}11)$$

式中 μ_i°——i组分的标准化学势，J/mol；

ν_i——i组分的系数(或物质B的化学计量数)。

例 4-6 求$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$体系的$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$值。

解 查有关手册 $\mu^\circ_{MnO_4^-} = -449360$ J/mol, $\mu^\circ_{H^+} = 0$

$\mu^\circ_{Mn^{2+}} = -227610$ J/mol, $\mu^\circ_e = 0$

$\mu^\circ_{H_2O} = -237191$ J/mol, $n = 5$

$$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \frac{-449360 - [-227610 + (-237191 \times 4)]}{5 \times 96500}$$

$$= 1.51\text{V}$$

即MnO_4^-/Mn^{2+}电对的标准电位为1.51V，与表4-4中的值符合。

例 4-7 试用化学势计算Zn^{2+}/Zn电对的标准电位。

解 电极反应为 $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$

查有关手册 $\mu^\circ_{Zn^{2+}} = -147210$ J/mol, $\mu^\circ_{Zn} = 0$

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = \frac{\mu^\circ_{Ox} - \mu^\circ_{Red}}{nF} = \frac{-147210 - 0}{2 \times 96500} = -0.7627$$

即Zn^{2+}/Zn电对的标准电位计算值为-0.7627与表4-4 中的值符合。

4.2.5 利用络合物的稳定常数计算

首先计算Fe^{3+}、Fe^{2+}分别与1,10-邻菲啰啉（phen）形成的络合物体系的电位。

Fe^{3+}与1,10-邻菲啰啉形成络离子的反应为：

$$Fe^{3+}+3phen \rightleftharpoons Fe(phen)_3^{3+}$$

氧化态络合物的累积稳定常数：

$$\beta_{3(O)}=\frac{[Fe(phen)_3^{3+}]}{C_{Fe^{3+}}[phen]^3} \qquad (1)$$

同理 $$Fe^{2+}+3phen \rightleftharpoons Fe(phen)_3^{2+}$$

还原态络合物的累积稳定常数：

$$\beta_{3(R)}=\frac{[Fe(phen)_3^{2+}]}{C_{Fe^{2+}}[phen]^3} \qquad (2)$$

由能斯特方程可求出$Fe^{3+}+e \rightleftharpoons Fe^{2+}$体系的电位。

$$E=E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591\ \lg\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \qquad (3)$$

当络合反应达到平衡时、由（1）、（2）式可得：

$$\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}=\frac{\beta_{3(R)}[Fe(phen)_3^{3+}]}{\beta_{3(O)}[Fe(phen)_3^{2+}]} \qquad (4)$$

将$C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}$浓度比值代入（3）式中得：

$$E=E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591\lg\frac{\beta_{3(R)}}{\beta_{3(O)}}$$

$$+0.0591\lg\frac{[Fe(phen)_3^{3+}]}{[Fe(phen)_3^{2+}]} \qquad (5)$$

求$Fe(phen)_3^{3+}+e \rightleftharpoons Fe(phen)_3^{2+}$体系的电位。

$$E=E^{0'}_{Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}}$$

$$+0.0591\lg\frac{[Fe(phen)_3^{3+}]}{[Fe(phen)_3^{2+}]} \qquad (6)$$

（6）－（5）式整理得：

$$E^{0'}_{Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}}=E^{0'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

$$+0.0591\lg\frac{\beta_{3(R)}}{\beta_{3(O)}} \qquad (4\text{-}12)$$

在1mol/L H_2SO_4介质中，$\beta_{3(R)}/\beta_{3(O)}=2.8\times10^6$；查表4-5得$E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.68V$

$$E^{0'}_{Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}}=0.68+0.0591\lg2.8\times10^6$$

$$=1.06V$$

计算得 $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$ 电对的条件电位为 1.06V。

可将上例转化为一般通式如下：

$$M_{Ox}+pL \rightleftharpoons M_{Ox}L_p$$

$$M_{Red}+qL \rightleftharpoons M_{Red}L_q$$

$$M_{Ox}+ne \rightleftharpoons M_{Red}$$

$$E=E^{\circ}_{M_{Ox}/M_{Red}}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[M_{Ox}]}{[M_{Red}]} \qquad (1)$$

引进金属离子的副反应系数（络合效应系数）：

$$[M_{Ox}]=\frac{C_{M_{Ox}}}{\alpha_{M_{Ox(L)}}},[M_{Red}]=\frac{C_{M_{red}}}{\alpha_{M_{red(L)}}} \qquad (2)$$

将$[M_{Ox}]$、$[M_{Red}]$值代入（1）式中得：

$$E=E^{\circ}_{M_{Ox}/Mred}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{\alpha_{M_{Red(L)}}}{\alpha_{M_{Ox(L)}}}$$

$$+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{C_{M_{Ox}}}{C_{M_{red}}} \qquad (3)$$

试求$M_{Ox}L_p+ne \rightleftharpoons M_{Red}L_q+(p-q)L$体系的电位。

$$E=E^{\circ}_{M_{Ox}L_p/M_{red}L_q}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[M_{Ox}L_p]}{[M_{Red}L_q]} \qquad (4)$$

引进络合物总的累积稳定常数，且所形成的络合物很稳定。

$$[M_{Ox}L_p]=C_{M_{Ox}},\ [M_{Red}L_q]=C_{M_{red}} \qquad (5)$$

$$\beta_{p(Ox)}=\frac{[M_{Ox}L_p]}{[M_{Ox}][L]^p}=\frac{C_{M_{Ox}}}{[M_{Ox}][L]^p} \qquad (6)$$

$$\beta_{q(Red)}=\frac{[M_{Red}L_q]}{[M_{Red}][L]^q}=\frac{C_{M_{red}}}{[M_{Red}][L]^q} \qquad (7)$$

$$\alpha_{M_{Ox(L)}}=\beta_{p(Ox)}[L]^p \qquad (8)$$

$$\alpha_{M_{red(L)}}=\beta_{q(Red)}[L]^q \qquad (9)$$

将（8）、（9）两式代入（3）式并与（4）式比较得：

$$E^{0}_{M_{Ox}L_p/M_{red}L_q} = E^{0}_{M_{Ox}/M_{red}} + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{\beta_{q(Red)}}{\beta_{p(Ox)}} - (p-q)\frac{0.0591}{n}\lg[L] \qquad (4\text{-}13)$$

当$p=q$，且[L]为单位浓度时，

$$E^{0}_{M_{Ox}L_p/M_{Red}L_q} = E^{0}_{M_{Ox}/M_{red}} + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{\beta_{q(Red)}}{\beta_{p(Ox)}} \qquad (4\text{-}14)$$

（4-13）～（4-14）式为金属离子同时形成氧化态与还原态络合物电对的标准电位的计算式。仅有金属离子的氧化态形成络离子，还原态为金属M时，上式可简化为：

$$E^{0}_{M_{Ox}L_p/M} = E^{0}_{M^{n+}/M} - \frac{0.0591}{n}\lg\beta_{p(Ox)} \qquad (4\text{-}15)$$

例 4-8 试计算$Fe(EDTA)^{-}+e \rightleftharpoons Fe(EDTA)^{2-}$体系的标准电位。

解 查表3-8得$\lg K_{O(Fe\text{-}EDTA^{-})} = 25.1$，$\lg K_{R(Fe\text{-}EDTA^{2-})} = 14.3$；查表4-4 $E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771V$，$n=1$，将各值代入（4-14）式中得：

$$E^{0}_{Fe\text{-}EDTA^{-}/Fe\text{-}EDTA^{2-}} = E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591\lg(K_{(R)}/K_{(O)})$$
$$= 0.771 + 0.0591(14.3-25.1)$$
$$= 0.13V$$

即$Fe\text{-}EDTA^{-}/Fe\text{-}EDTA^{2-}$电对的标准电位的计算值为0.13V。

例 4-9 试计算$Cu(NH_3)_2^{+}+e \rightleftharpoons Cu+2NH_3$体系的标准电位。

解 查表3-5得$\lg\beta_2 = 10.86$，查表4-4 $E^{0}_{Cu^{+}/Cu} = 0.522V$

$$E^{0}_{Cu(NH_3)_2^{+}/Cu} = E^{0}_{Cu^{+}/Cu} - 0.0591\lg\beta_2 = 0.522 - 0.0591 \times 10.86 = -0.12V$$

即理论计算$Cu(NH_3)_2^{+}/Cu$电对的标准电位为$-0.12V$。

同理可得出下列电极反应的标准电位：

$\lg\beta_{2(0)}$	电 极 反 应 式	$E^{\circ}_{Ox/Red}$ (V) 标准值	计算值
	$Cu^{+}+e\rightleftharpoons Cu$	0.522	
5.5	$CuCl_2^{-}+e\rightleftharpoons Cu+2Cl^{-}$	0.19	0.19
8.85	$CuI_2^{-}+e\rightleftharpoons Cu+2I^{-}$	0.00	0.00
10.86	$Cu(NH_3)_2^{+}+e\rightleftharpoons Cu+2NH_3$	−0.12	−0.12

从以上数据可看出：金属离子的氧化态所形成的络离子稳定性越大，相应的铜络离子/铜电对的标准电位值越小。换句话说，所形成的铜络离子愈稳定，溶液中Cu^{+}的平衡浓度愈小，其氧化性就越弱。

4.2.6 利用难溶物质的溶度积计算

利用难溶物质的溶度积计算难溶金属盐-金属电对的标准电位公式推导如下：

$$M^{n+}+ne\rightleftharpoons M$$

$$E=E^{\circ}_{M^{n+}/M}+\frac{0.0591}{n}\lg[M^{n+}] \qquad (1)$$

$$M^{n+}+nA^{-}\rightleftharpoons MA_n(s)$$

$$[M^{n+}]=K_{sp}/[A^{-}]^n \qquad (2)$$

将$[M^{n+}]$值代入（1）式中得：

$$E=E^{\circ}_{M^{n+}/M}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{K_{sp}}{[A^{-}]^n}$$

$$=E^{\circ}_{M^{n+}/M}+\frac{0.0591}{n}\lg K_{sp}-0.0591\lg[A^{-}] \qquad (3)$$

于是$MA_{n(s)}+ne\rightleftharpoons M+nA^{-}$体系的电位为

$$E=E^{\circ}_{MA_n/M}-0.0591\lg[A^{-}] \qquad (4)$$

比较（3）式与（4）式得：

$$E^{\circ}_{MA_n/M}=E^{\circ}_{M^{n+}/M}+\frac{0.0591}{n}\lg K_{sp} \qquad (4\text{-}16a)$$

或

$$E^{\circ}_{MA_n/M}=E^{\circ}_{M^{n+}/M}-\frac{0.0591}{n}pK_{sp} \qquad (4\text{-}16b)$$

当金属离子的还原态形成沉淀（如CuI）时，同理可得：

$$E^{\circ}_{Cu^{2+}/CuI}=E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}+0.0591pK_{sp} \qquad (4\text{-}17)$$

例 4-10 求$AgCl(s)+e\rightleftharpoons Ag+Cl^-$体系的标准电位。

解 查表 4-4 得 $E^{\circ}_{Ag^+/Ag}=0.799V$，$n=1$；查表 5-5 得 $pK_{sp(AgCl)}=9.75$

$$E^{\circ}_{AgCl/Ag}=E^{\circ}_{Ag^+/Ag}-0.0591pK_{sp}$$
$$=0.799-0.0591\times 9.75=0.223V$$

AgCl/Ag电对的标准电位计算值为0.223V，与表4-4中标准电位（0.222V）十分接近。

用同样的方法可计算出AgBr/Ag与AgI/Ag电对的标准电位，数据对比如下：

氧化还原半反应	K_{sp}	E°（V）	
		计算值	标准值
$Ag^++e\rightleftharpoons Ag$			0.7994
$AgCl(s)+e\rightleftharpoons Ag+Cl^-$	1.8×10^{-10}	0.223	0.222
$AgBr(s)+e\rightleftharpoons Ag+Br^-$	5.0×10^{-13}	0.073	0.073
$AgI(s)+e\rightleftharpoons Ag+I^-$	8.3×10^{-17}	−0.151	−0.151

从以上数据可看出：同一类型的卤化银沉淀的溶度积常数越小，相应电对的标准电位亦越小。

4.3 氧化还原反应的方向与顺序

4.3.1 氧化还原反应进行的方向

通过有关氧化还原电对电位的计算，可以判断氧化还原反应进行的方向，下面用具体实例来说明。

（1）溶液的酸度对氧化还原反应方向的影响

许多氧化还原反应有H^+参加，溶液的酸度或pH改变对氧化还原反应有很大影响，甚至可改变反应的方向。

例如在银盐存在下用高硫酸铵氧化三价铬的反应，在1～1.5 mol/L H_2SO_4介质中，下列反应自左向右进行。

$$Cr_2(SO_4)_3+3(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O\xrightarrow{Ag^+}2H_2CrO_4$$
$$+3(NH_4)_2SO_4+6H_2SO_4$$

当溶液的酸度很大时，过硫酸铵甚至可能将六价铬酸还原成三价铬，或者在8mol/L H_2SO_4介质中，三价铬不被过硫酸铵所氧化。

$$2H_2CrO_4+5(NH_4)_2S_2O_8=Cr_2(SO_4)_3$$
$$+5(NH_4)_2SO_4+2H_2SO_4+4O_2\uparrow$$

试通过离子电对电位的计算来说明碘酸钾释放碘的反应，是在酸性还是在碱性介质中进行，以及为什么说碘酸钾-碘化钾标准溶液具有与碘标准溶液相同的性质，而又优于碘标准溶液。

碘酸钾-碘化钾标准溶液在酸性介质中的反应如下：

$$IO_3^-+5I^-+6H^+\rightleftharpoons 3I_2+3H_2O$$

该氧化还原反应由下列两个半反应组成：

$$IO_3^-+6H^++6e\rightleftharpoons I^-+3H_2O \qquad E^0_{IO_3^-/I^-}=1.085V$$

$$I_2+2e\rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0_{I_2/I^-}=0.534V$$

根据标准电位值（$E^0_{IO_3^-/I^-}>E^0_{I_2/I^-}$）可以判断上反应在酸性介质中能自左向右顺利进行。

如果溶液由酸性转变为碱性，溶液中的H^+浓度由酸性降至10^{-10}mol/L（或pH=10），则IO_3^-/I^-电对的条件电位可按下式计算：

$$E^0_{IO_3/I^-}=E^0_{IO_3^-/I^-}-\frac{m}{n}0.0591pH \qquad (4\text{-}18)$$

$$E^{0\prime}_{IO_3^-/I^-}=1.085-\frac{6}{6}\times 0.0591\times 10=0.494V$$

上述计算说明，在pH=10碱性介质中，IO_3^-/I^-电对电位小于I_2/I^-电对电位（后者不受H^+浓度的影响），上述反应不能自左向右进行。反之，在酸性介质中，碘酸钾可立即与碘离子反应，形成游离碘，这样碘酸钾—碘化钾标准溶液具有与碘标准溶

液相同的性质；又因碘酸钾能保存在碱性溶液（配制时加入少量碱）中，故它非常稳定且优于碘标准溶液。因此测定钢铁中硫含量采用碘酸钾—碘化钾作为标准溶液就是这个道理。

（2）氧化剂与还原剂浓度对反应方向的影响

氧化剂与还原剂的浓度不同，电对电位随之不同，因而改变其浓度就可能改变氧化还原的方向。

例 4-11 试判断$[Sn^{2+}]=[Pb^{2+}]=1$ mol/L与$[Sn^{2+}]=1$ mol/L，$[Pb^{2+}]=0.01$ mol/L时，下反应进行的方向。

$$Pb^{2+}+Sn \rightleftharpoons Pb+Sn^{2+}$$

解 查表4-4得$E^{\ominus}_{Sn^{2+}/Sn}=-0.14V$，$E^{\ominus}_{Pb^{2+}/Pb}=-0.126V$

1）当$[Sn^{2+}]=[Pb^{2+}]=1$ mol/L时

$$E_{Sn^{2+}/Sn}=E^{\ominus}_{Sn^{2+}/Sn}=-0.14V$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb}=E^{\ominus}_{Pb^{2+}/Pb}=-0.126V$$

由二者的电对电位可知，Sn的还原性大于Pb的还原性，因而上述反应能自左向右进行。

2）当$[Sn^{2+}]=1$ mol/L，$[Pb^{2+}]=0.01$ mol/L时

$$E_{Sn^{2+}/Sn}=E^{\ominus}_{Sn^{2+}/Sn}=-0.14V$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb}=E^{\ominus}_{Pb^{2+}/Pb}+\frac{0.0591}{2}\lg[Pb^{2+}]$$

$$=-0.126+\frac{0.0591}{2}\lg 0.01=-0.185V$$

这时Pb的还原性已大于Sn的还原性，因此上述反应将自右向左进行。

（3）形成沉淀对氧化还原反应方向的影响

在氧化还原反应中，当加入一种可与金属离子的氧化态或还原态形成沉淀的试剂时，就会改变反应体系的电位，因而就有可能影响反应进行的方向。

以碘量法测定铜的反应为例来说明：

$$2Cu^{2+}+4I^{-}\rightleftharpoons 2CuI\downarrow+I_2$$

根据电对的标准电位，$E^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}=0.167V$小于$E^{\ominus}_{I_2/I^-}=0.534V$，似乎上述反应不能自左向右进行，但实际上这个反应能够自左向右定量进行。

查表5-5　　$pK_{sp(CuI)}=11.96$

查表4-4　　$E^{0}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}=0.167V$

按（4-17）式计算Cu^{2+}/CuI电对的标准电位。

$$E^{0}_{Cu^{2+}/CuI}=E^{0}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}+0.0591pK_{sp}$$

$$E^{0}_{Cu^{2+}/CuI}=0.167+0.0591\times 11.96=0.87V$$

计算表明：由于溶液中形成了溶解度较小的CuI沉淀，大大降低了溶液中Cu^{+}的实际浓度，从而提高了Cu^{2+}/CuI电对的电位值。在这种情况下，Cu^{2+}对I^-来说是氧化剂，可将I^-氧化为游离碘，并使该反应定量进行。

（4）形成络合物对氧化还原反应方向的影响

在氧化还原反应的溶液中，当加入一种可与金属离子的氧化态和还原态同时生成稳定性不同的络合物的试剂（络合剂）时，就会改变氧化还原电对的电位，因此就有可能改变氧化还原反应进行的方向，下面通过实例计算予以说明。

例 4-12　用碘量法测定铬铁矿中铬的含量时，Fe^{3+}的存在对反应有干扰，此时若溶液的pH＝2，Fe^{3+}的浓度为0.1mol/L，Fe^{2+}的浓度为1.0×10^{-6}mol/L，加入EDTA，使过量的EDTA的浓度为0.1mol/L，在此条件下，Fe^{3+}的干扰能否被消除？忽略离子强度的影响。

解　查表4-4得$E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.771V$，$E^{0}_{I_2/I^-}=0.534V$。

由以上数据可知，$E^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}>E^{0}_{I_2/I^-}$，因而溶液中的$Fe^{3+}$可按下列反应将$I^-$氧化，而干扰铬的测定。

$$2Fe^{3+}+2I^-=\!=\!=2Fe^{2+}+I_2$$

在EDTA络合剂存在下，Fe^{3+}与Fe^{2+}均与EDTA形成络合物，而降低Fe^{3+}/Fe^{2+}电对的电位，此时需同时考虑酸效应与络合效应对Fe^{3+}/Fe^{2+}电对电位的影响。

查表3-8得$\lg K_{FeY^-}=25.1$，$\lg K_{FeY^{2-}}=14.32$；查表3-9，pH = 2 时，$\lg\alpha_{Y(H)}=13.51$

$$\lg K'_{FeY^-}=\lg K_{FeY^-}-\lg\alpha_{Y(H)}=25.1-13.5=11.6$$

$$\lg K'_{FeY^{2-}}=14.32-13.51=0.81$$

已知$[Y']=0.1\text{mol/L}$，Fe(III)与Fe(II)的副反应系数按(3-55)式计算：

$$\alpha_{Fe(III)(Y)}=1+K'_{FeY^-}[Y']=1+10^{11.6}[0.1]=10^{10.6}$$

$$\alpha_{Fe(II)(Y)}=1+10^{0.81}[0.1]=10^{0.22}$$

由副反应系数求出络合平衡时Fe^{3+}与Fe^{2+}浓度：

$$[Fe^{3+}]=\frac{c_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe(III)(Y)}}=\frac{10^{-1}}{10^{10.6}}=10^{-11.6}\ \text{mol/L}$$

$$[Fe^{2+}]=\frac{c_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Fe(II)(Y)}}=\frac{1.0\times10^{-5}}{10^{0.22}}=10^{-5.22}\text{mol/L}$$

此时Fe^{3+}/Fe^{2+}电对的电位是

$$E=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$=0.771+0.0591\lg\frac{10^{-11.6}}{10^{-5.22}}$$

$$=0.394\text{V}$$

计算结果表明：在pH= 2 时，溶液中Fe^{3+}/Fe^{2+}电对的电位，因EDTA的加入而由原来0.771V下降到0.394V，失去了氧化I^-的能力。因此在未加入KI之前，加入足量EDTA，可阻止Fe^{3+}氧化I^-反应的进行，即可消除Fe^{3+}对碘量法测定铬的干扰。

4.3.2 氧化还原反应的顺序

在一系列氧化还原电对中，只有电位高的电对中的氧化态的物质作氧化剂时，氧化还原反应才能顺利进行。因而可根据标准电位的大小，判断一系列氧化还原反应进行的顺序。例如Mn、Cr、V共存于酸性溶液中，在银盐存在下用过硫酸铵作氧化剂，试问其氧化Mn、Cr、V的顺序。为什么说，溶液中出现紫色的高锰酸就标志着Cr、V已氧化完全。

查表4-4得各离子电对的标准电位如下：

$$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-} \qquad E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2.01V$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51V$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.33V$$

$$VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$$

$$E^0_{VO_2^+/VO^{2+}} = 0.999V$$

从以上各电对的标准电位值可看出：$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$电对的标准电位大于其他三者电对的标准电位，故过硫酸铵可以将低价的Mn^{2+}、Cr^{3+}、VO^{2+}氧化为高价对应的酸。而VO_2^+/VO^{2+}电对与$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$电对的标准电位差值（1.01V）最大，VO^{3+}最先被氧化为VO_2^+；而$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$与$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$电对的标准电位差值（0.68V）居中，第二位被氧化；MnO_4^-/Mn^{2+}与$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$电对的标准电位差值（0.50V）最小，最后被氧化。所以说溶液中高锰酸紫色的出现，标志着Cr、V已被氧化完全。

4.4 氧化还原平衡的优势区域图

氧化还原体系的组成、电位与其他变量（如pH、络合剂浓度等）之间的关系，可用优势区域图表示。

下面以绘制氧化还原电对As(V)/As(III)的优势区域图（图4-1）为例，说明该图的制作方法，并用以表明pH值与As(V)/As(III)电对电位的关系。

查表4-4得 $E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0.56V$

查表2-13 $HAsO_2$ $K_a = 5.9 \times 10^{-10}$ $pK_a = 9.23$

H_3AsO_4 $K_{1a} = 5.62 \times 10^{-3}$ $pK_{1a} = 2.25$

$$K_{a_2}=1.7\times10^{-7} \quad pK_{a_2}=6.77$$
$$K_{a_3}=2.95\times10^{-12} \quad pK_{a_3}=11.53$$

首先画出这两种酸及其离解型体的优势区域分界线、这几条分界线都与表示氧化还原电位值的轴相平行，因为质子平衡只取决于pH值。当$pH=pK_{a_1}$时，$[H_3AsO_4]=[H_2AsO_4^-]$；$pH=pK_a$时，$[HAsO_2]=[AsO_2^-]$，所以pH轴上对应的线段可由pK_a值确定。

计算不同pH值（0、1、2、3…11）时As(V)/As(III)电对的电位值。

1）计算pH由0～2.3时As(V)/As(III)电对的电位值。

在pH＝0～2.3时，存在如下的氧化还原平衡：

$$H_3AsO_4+2H_3O^++2e\rightleftharpoons H_3AsO_3+3H_2O$$

$$E=E^{\ominus}_{As(V)/As(III)}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[H_3AsO_4][H_3O^+]^2}{[H_3AsO_3]} \qquad (4\text{-}19)$$

当$[H_3AsO_4]=[H_3AsO_3]$时，

$$E=E^{\ominus}_{As(V)/As(III)}-0.0591pH \qquad (4\text{-}20)$$

$pH=0 \quad E=E^{\ominus}_{As(V)/As(III)}=0.56V$

$pH=1.0 \quad E=0.56-0.0591\times1.0=0.50V$

同理 $pH=2.0$ $E=0.44V$；$pH=2.3$ $E=0.42V$

H_3AsO_4与$H_3AsO_3(HAsO_2)$浓度相等时对应的分界线可用直线方程表示，即$E=E^{\ominus}_{As(V)/As(III)}-0.0591pH$，直线的斜率是$-0.059$，截距为0.56V。

2）计算pH＝2.3～6.8时，As(V)/As(III)电对的电位。

在pH＝2.3～6.8时，水溶液中存在如下的平衡：

$$H_2AsO_4^-+3H_3O^++2e\rightleftharpoons H_3AsO_3+4H_2O$$

$$H_3AsO_4+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++H_2AsO_4^-$$

$$K_{a_1}=\frac{[H_3O^+][H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} \qquad (1)$$

$$[H_3AsO_4]=\frac{[H_3O^+][H_2AsO_4^-]}{K_{1a}} \qquad (2)$$

将$[H_3AsO_4]$值代入（4-19）式中得：

$$E=E^0_{As(V)/As(III)}+\frac{0.0591}{2}\lg\frac{[H_3O^+]^3[H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_3]K_{1a}} \qquad (3)$$

当 $[H_2AsO_4^-]=[H_3AsO_3]$时，

$$E=E^0_{As(V)/As(III)}+\frac{0.0591}{2}pK_{1a}-1.5\times0.0591pH \qquad (4\text{-}21)$$

pH＝3时，

$$E=0.56+\frac{0.0591}{2}\times2.25-1.5\times0.0591\times3=0.36V$$

同理

pH	4	5	6	6.8
E(V)	0.27	0.18	0.09	0.02

相应于$H_2AsO_4^-$和H_3AsO_3两种型体浓度相等的分界线可用直线方程表示，即$E=0.63-0.09pH$，直线的斜率为-0.09，截距为0.63V。

3）计算pH＝6.8～9.2时，As(V)/As(III)电对的电位。

在pH＝6.8～9.2水溶液中，存在如下的氧化还原平衡：

$$HAsO_4^{2-}+4H_3O^++2e\rightleftharpoons H_3AsO_3+5H_2O$$

$$H_2AsO_4^-+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++HAsO_4^{2-}$$

$$K_{2a}=\frac{[H_3O^+][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \qquad (4)$$

$$K_{1a}K_{2a}=\frac{[H_3O^+]^2[HAsO_4^{2-}]}{[H_3AsO_4]} \qquad (5)$$

所以

$$[H_3AsO_4]=\frac{[H_3O^+]^2[HAsO_4^{2-}]}{K_{1a}K_{2a}} \qquad (6)$$

将$[H_3AsO_4]$值代入（4-19）式中：

$$E=E^0_{As(V)/As(III)}+\frac{0.0591}{2}\lg\frac{[H_3O^+]^4[HAsO_4^{2-}]}{[H_3AsO_3]K_{1a}K_{2a}} \qquad (7)$$

当$[HAsO_4^{2-}]=[H_3AsO_3]$时，

$$E=E^{\circ}_{As(V)/As(III)}+\frac{0.0591}{2}(pK_{1a}+pK_{2a})-2\times 0.0591pH \qquad (4\text{-}22)$$

将pH值与pK_{1a}、pK_{2a}等值代入上式中得：

pH	7	8	9	9.2
E(V)	0	−0.12	−0.24	−0.26

同样$HAsO_4^{2-}$与H_3AsO_4两区域的分界线可用直线方程表示，即$E=0.83-0.12pH$。直线的斜率为−0.12，截距是0.83。

4）计算pH＝9.2～11时As(Ⅴ)/As(Ⅲ)电对的电位。

在pH＝9.2～11时，不但$H_2AsO_4^-$电离成H_3O^+与$HAsO_4^{2-}$，而且$HAsO_2$也进行如下离解：

$$HAsO_2+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++AsO_2^-$$

$$[HAsO_2]=\frac{[H_3O^+][AsO_2^-]}{K_a} \qquad (8)$$

将H_3AsO_4值与$[HAsO_2]$值同时代入（4-19）式中得：

$$E=E^{\circ}_{As(V)/As(III)}+\frac{0.0591}{2}\lg\frac{[HAsO_4^{2-}][H_3O^+]^3}{K_{1a}K_{2a}[AsO_2^-]/K_a} \qquad (9)$$

当$[HAsO_4^{2-}]=[AsO_2^-]$时，

$$E=E^{\circ}_{As(V)/As(III)}+\frac{0.0591}{2}(pK_{1a}+pK_{2a}-pK_a)-1.5\times 0.0591pH \qquad (4\text{-}23)$$

$$=0.56+\frac{0.0591}{2}\times(2.25+6.77-9.23)-0.089pH$$

$$=0.55-0.089pH$$

pH＝10　$E=0.55-0.089\times 10=-0.34V$

pH＝11　$E=0.55-0.089\times 11=-0.43V$

最后$HAsO_4^{2-}$与AsO_2^-两区域的分界线可用直线方程表示，即$E=0.55-0.089pH$，斜率为−0.089，截距为0.55。

氧化还原体系As(Ⅴ)/As(Ⅲ)的完整图形如图4-1所示。首

先从该图可看出：以$HAsO_2$(H_3AsO_3)形式存在的三价砷在很宽的pH范围内（pH＝0～9.2）占优势，在这个pH范围内，$HAsO_2$能够与砷酸的各种型体（H_3AsO_4、$H_2AsO_4^-$、$HAsO_4^{2-}$）处于平衡，As(Ⅲ)与As(V)各型体的优势区域由一条斜率不等的折线分开。该折线对应的函数是$E_{As(V)/As(III)}=f(pH)$。

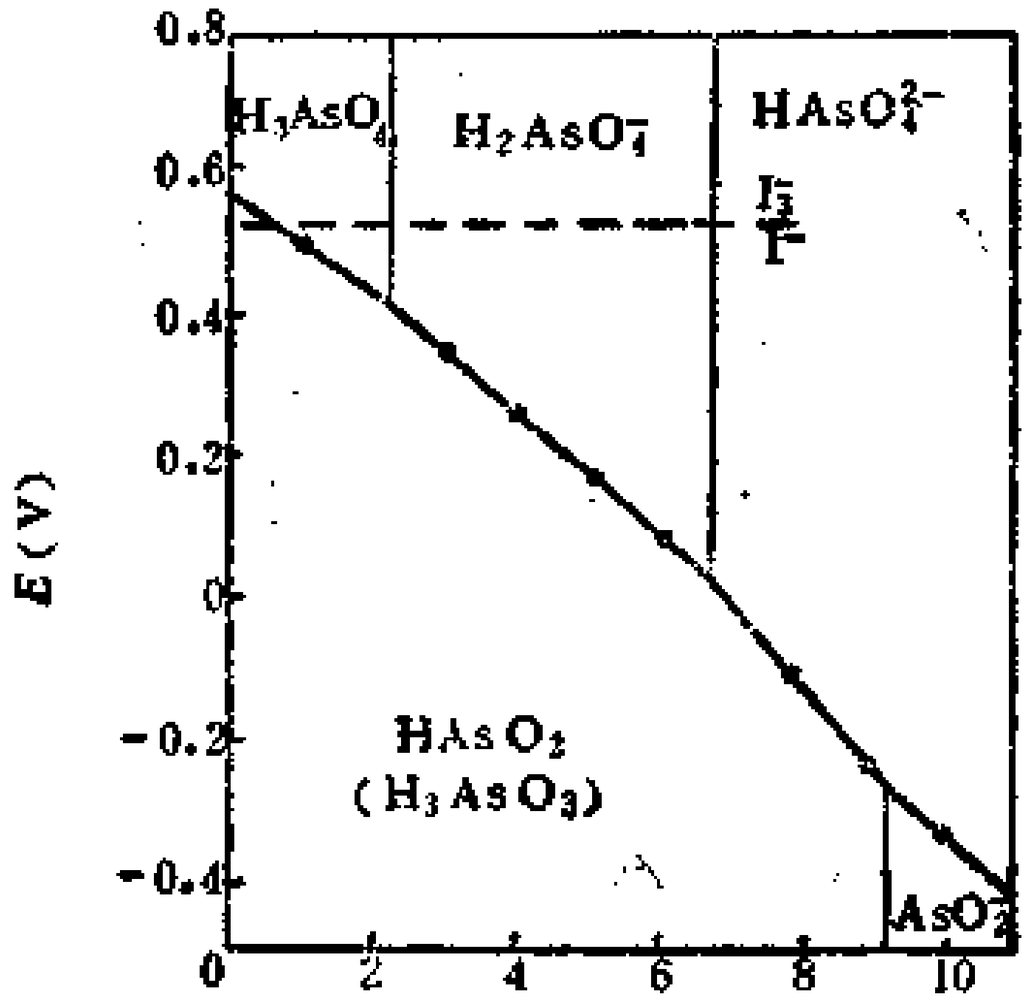


图 4-1　氧化还原平衡的优势区域图

图4-1中虚线表示I_3^-/I^-电对的电位，这个电位值与溶液的pH值无关。这条虚线与函数$E_{As(V)/As(III)}=f(pH)$所表示的折线在pH＝0.5处相交，在pH＜0.5强酸介质中，砷酸可按下式将I^-氧化为碘。

$$H_3AsO_4+3I^-+2H^+\longrightarrow H_3AsO_3+I_3^-+H_2O$$

在pH＞1的弱酸性介质中，As(V)/As(Ⅲ)电对电位已下降到小于I_3^-/I^-电对的电位，上反应开始向相反的方向进行。也就是说，碘可将亚砷酸氧化为砷酸。溶液中的氢离子浓度越小，碘将亚砷酸氧化为砷酸的反应进行得越完全，因此As(V)/As(Ⅲ)电对与I_3^-/I^-电对之间的氧化还原反应的方向取决于溶液的pH值。

4.5 氧化还原反应平衡常数的计算

4.5.1 由标准电位计算平衡常数

氧化还原反应可用如下通式表示：

$$an_2\mathrm{Ox}_1+bn_1\mathrm{Red}_2+mn_2\mathrm{H}^+=cn_2\mathrm{Red}_1+dn_1\mathrm{Ox}_2+\frac{mn_2}{2}\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

当反应达到平衡时，平衡常数K为：

$$K=\frac{[\mathrm{Red}_1]^{cn_2}[\mathrm{Ox}_2]^{dn_1}}{[\mathrm{Ox}_1]^{an_2}[\mathrm{Red}_2]^{bn_1}[\mathrm{H}^+]^{mn_2}} \qquad (4\text{-}24)$$

反应达到平衡时各种离子浓度都是未知的，所以不能从各离子浓度求K值，而只能根据氧化还原电对的标准电位求平衡常数值。

上述反应实际上由下列两个氧化还原半反应组成。

$$a\mathrm{Ox}_1+m\mathrm{H}^++n_1e=c\mathrm{Red}_1+\frac{m}{2}\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

$$b\mathrm{Red}_2-n_2e=d\mathrm{Ox}_2$$

有关电对电位为（$E_{\mathrm{Ox}_1/\mathrm{Red}_1}$简写为$E_1$；$E_{\mathrm{Ox}_2/\mathrm{Red}_2}$为$E_2$）

$$E_1=E_1^\ominus+\frac{0.0591}{n_1}\lg\frac{[\mathrm{Ox}_1]^a[\mathrm{H}^+]^m}{[\mathrm{Red}_1]^c}$$

$$E_2=E_2^\ominus+\frac{0.0591}{n_2}\lg\frac{[\mathrm{Ox}_2]^d}{[\mathrm{Red}_2]^b}$$

反应达到平衡时，两电对的电位相等，$E_1=E_2$，故

$$E_1^\ominus+\frac{0.0591}{n_1}\lg\frac{[\mathrm{Ox}_1]^a[\mathrm{H}^+]^m}{[\mathrm{Red}_1]^c}=E_2^\ominus+\frac{0.0591}{n_2}\lg\frac{[\mathrm{Ox}_2]^d}{[\mathrm{Red}_2]^b}$$

移项，同时两边同乘以n_1n_2得：

$$(E_1^\circ - E_2^\circ)n_1 n_2 \approx 0.0591\lg\frac{[Ox_2]^{d\,n_1}}{[Red_2]^{b\,n_1}} - 0.0591\lg\frac{[Ox_1]^{a\,n_2}[H^+]^{m\,n_2}}{[Red_1]^{c\,n_2}}$$

再移项整理得：

$$\lg\frac{[Red_1]^{c\,n_2}[Ox_1]^{d\,n_1}}{[Ox_1]^{a\,n_2}[Red_2]^{b\,n_1}[H^+]^{m\,n_2}} = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)n_1 n_2}{0.0591} \qquad (4\text{-}25a)$$

所以

$$\lg K = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)n_1 n_2}{0.0591} \qquad (4\text{-}25b)$$

如考虑溶液中各种副反应的影响，则可将相应的克式量电位或条件电位代入上式中，而相应的平衡常数则为条件平衡常数。

$$\lg K' = \frac{(E_1^{\circ\prime} - E_2^{\circ\prime})n_1 n_2}{0.0591} \qquad (4\text{-}25c)$$

当上述两氧化还原半反应中任一半反应的电子转移数为1（设$n_2=1$，$n_1=n$）或$n_1=n_2=n$时，其平衡常数为：

$$\lg K = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)n}{0.0591} \qquad (4\text{-}26a)$$

$$K = 10^{16.92(E_1^\circ - E_2^\circ)\cdot n} \qquad (4\text{-}26b)$$

（4-25）与（4-26）式是氧化还原反应平衡常数与标准电位（或条件电位）的定量关系式。从以上各式可看出，两电对的标准电位差值越大，反应的平衡常数K值越大，氧化还原反应就进行得越完全。

4.5.2 由还原半反应的平衡常数计算

对称氧化还原反应的通式为：

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 = n_2Red_1 + n_1Ox_2$$

该反应式由下列两个半反应组成

$$Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Red_1 \qquad (1)$$

该还原半反应的平衡常数$K_{r,1}$与溶液中离子浓度和电子浓度存在如下关系：

$$K_{r,1}=\frac{[\mathrm{Red}_1]}{[\mathrm{Ox}_1][e]^{n_1}} \qquad (2)$$

取对数

$$\lg K_{r,1}=\lg\frac{[\mathrm{Red}_1]}{[\mathrm{Ox}_1]}-n_1\lg[e] \qquad (3)$$

$$\mathrm{Ox}_2+n_2e=\mathrm{Red}_2 \qquad (4)$$

$$\lg K_{r,2}=\lg\frac{[\mathrm{Red}_2]}{[\mathrm{Ox}_2]}-n_2\lg[e] \qquad (5)$$

将（1）、（4）两式分别乘以n_2与n_1相减得对称氧化还原反应的一般通式。同样将（3）、（5）两式分别乘以n_2与n_1相减得：

$$n_2\lg K_{r,1}-n_1\lg K_{r,2}=\lg\frac{[\mathrm{Red}_1]^{n_2}}{[\mathrm{Ox}_1]^{n_2}}-\lg\frac{[\mathrm{Red}_2]^{n_1}}{[\mathrm{Ox}_2]^{n_1}}$$

$$=\lg\frac{[\mathrm{Red}_1]^{n_2}[\mathrm{Ox}_2]^{n_1}}{[\mathrm{Ox}_1]^{n_2}[\mathrm{Red}_2]^{n_1}} \qquad (6)$$

$$\lg K=n_2\lg K_{r,1}-n_1\lg K_{r,2} \qquad (4\text{-}27a)$$

$$K=10^{n_2\lg K_{r,1}-n_1\lg K_{r,2}} \qquad (4\text{-}27b)$$

（4-27）式是对称氧化还原反应平衡常数的计算公式。

对于不对称氧化还原反应（如亚铁离子还原重铬酸根离子的反应）平衡常数的计算如下：

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=\!=\!=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

上述离子反应式由下列两个还原半反应组成

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=\!=\!=2Cr^{3+}+7H_2O$$

$$Fe^{3+}+e=\!=\!=Fe^{2+}$$

而$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$的平衡常数不能由文献或表4-6直接查得。由表4-6仅可查出生成1 molCr^{3+}还原半反应的平衡常数值。

即 $\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}+7H^++3e\rightleftharpoons Cr^{3+}+\frac{7}{2}H_2O$

$$K_{r,1}=\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}[H^+]^7[e]^3} \qquad (7)$$

为了求出生成2molCr^{3+}半反应的平衡常数，可将上式两边平方。

$$K_{r,1}^2=\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[e]^6} \qquad (8)$$

取对数
$$2\lg K_{r,1}=\lg\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}-6\lg[e] \qquad (9)$$

$$\lg K_{r,2}=\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}-\lg[e] \qquad (10)$$

将（9）式减（10）式乘以6得：

$$2\lg K_{r,1}-6\lg K_{r2}=\lg\frac{[Cr^{3+}]^2[Fe^{3+}]^6}{[Cr_2O_7^{2-}][Fe^{2+}]^6[H^+]^{14}} \qquad (11)$$

所以
$$\lg K=2\lg K_{r,1}-6\lg K_{r,2} \qquad (12)$$

若将它转换为不对称氧化还原反应平衡常数的计算通式

则
$$\lg K=cn_2\lg K_{r,1}-n_1\lg K_{r,2} \qquad (4\text{-}28a)$$

$$K=10^{cn_2\lg K_{r,1}-n_1\lg K_{r,2}} \qquad (4\text{-}28b)$$

下面举例说明两种计算平衡常数的方法。

例 4-13 试用两种方法计算用$Cr_2O_7^{2-}$氧化Fe^{2+}反应的平衡常数。

$$H_2Cr_2O_7+6FeSO_4+6H_2SO_4=\!=\!=Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+7H_2O$$

解 方法一：$n_1=6$，$n_2=1$；查表4-4得$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}=1.33$ V，$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.771$V

$$\lg K=\frac{(E_1^0-E_2^0)n}{0.0591}=\frac{(1.33-0.771)\times 6}{0.0591}=56.8$$

$$K=6.3\times 10^{56}$$

方法二：$c=2$，$n_1=6$，$n_2=1$；查表4-6得 $\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}+7H^++3e=Cr^{3+}+\frac{7}{2}H_2O$　$\lg K_{r,1}=67.4$

$$Fe^{3+}+e=Fe^{2+} \qquad \lg K_{r_2}=13.0$$

$$\lg K=cn_2\lg K_{r_1}-n_1\lg K_{r_2}=2\times 67.6-6\times 13.0$$

$$=56.8$$

$$K=6.3\times 10^{56}$$

两种方法计算上反应的平衡常数一致，且该氧化还原反应的平衡常数值很大，反应进行很完全。

例 4-14 分别计算在1mol/LH_2SO_4与$HClO_4$介质中，用0.1mol/L亚铁标准溶液滴定四价铈盐反应的条件平衡常数。

解 用亚铁标准溶液滴定四价铈离子的反应如下：

$$Ce^{4+}+Fe^{2+}\rightleftharpoons Fe^{3+}+Ce^{3+}$$

查表4-5在1mol/LH_2SO_4介质中，条件电位为：

$$E^{0\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}=1.44V,\quad E^{0\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.68V$$

$$\lg K'=\frac{(E_1^{0\prime}-E_2^{0\prime})n}{0.0591}=\frac{(1.44-0.68)\times 1}{0.0591}=12.86$$

$$K'=7.0\times 10^{12}$$

在1mol/L$HClO_4$介质中，查表4-5得：

$$E^{0\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}=1.70V,\quad E^{0\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.735V$$

$$K'=10^{16.92(E_1^{0\prime}-E_2^{0\prime})n}$$

$$=10^{16.92(1.70-0.735)\times 1}=10^{16.33}$$

$$K'=2.1\times 10^{16}$$

以上计算表明：氧化还原反应平衡常数的大小与溶液的酸性介质有关。在1mol/L高氯酸介质中的平衡常数值比1mol/L硫酸介质中要大，说明Fe^{2+}与Ce^{4+}的反应在高氯酸介质中比在硫酸介质中进行得更完全。

例 4-15 试计算碘量法测定铜反应的平衡常数值。

解 碘量法测定铜的反应如下：

$$2Cu^{2+}+4I^-=2CuI\downarrow+I_2$$

若从一般手册中查不到$E^0_{Cu^{2+}/CuI}$值，可先按（4-17）式

求出，再将$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+}$值代入（4-26）式并整理得：

$$\lg K=\frac{(E^0_{Cu^{2+}/Cu^+}-E^0_{I_2/I^-})n}{0.0591}+npK_{sp(CuI)} \quad (4\text{-}29)$$

查表4-4得$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+}=0.167V$，$E^0_{I_2/I^-}=0.534V$；查表5-5得$pK_{sp(CuI)}=11.96$，$n=2$；将以上各值代入上式得：

$$\lg K=\frac{(0.167-0.534)\times 2}{0.0591}+2\times 11.96$$

$$=11.50$$

$$K=3.2\times 10^{11}$$

该氧化还原反应的平衡常数大于10^{10}，故Cu^{2+}氧化I^-的反应能够定量进行。

4.6 氧化还原反应平衡点电位的计算

4.6.1 对称氧化还原反应平衡点电位的计算

对称氧化还原反应的通式如下：

$$n_2Ox_1+n_1Red_2\rightleftharpoons n_2Red_1+n_1Ox_2$$

有关电对的电极反应为：

$$Ox_1+n_1e=\!=\!=Red_1 \qquad E^0_1$$

$$Ox_2+n_2e=\!=\!=Red_2 \qquad E^0_2$$

上述两氧化还原电对在平衡点时的电位为：

$$E_{eq}=E^0_1+\frac{0.0591}{n_1}\lg\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \qquad (1)$$

$$E_{eq}=E^0_2+\frac{0.0591}{n_2}\lg\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \qquad (2)$$

将以上两式分别乘以n_1与n_2后，再将两式相加得：

$$(n_1+n_2)E_{eq}=n_1E^0_1+n_2E^0_2+0.0591\lg\frac{[Ox_1][Ox_2]}{[Red_1][Red_2]} \qquad (3)$$

上述反应在平衡点时，各离子浓度存在如下关系：

$$\frac{[\mathrm{Red}_1]}{[\mathrm{Ox}_2]}=\frac{n_2}{n_1}=\frac{[\mathrm{Ox}_1]}{[\mathrm{Red}_2]} \qquad (4)$$

所以

$$\lg\frac{[\mathrm{Ox}_1][\mathrm{Ox}_2]}{[\mathrm{Red}_1][\mathrm{Red}_2]}=0 \qquad (5)$$

$$E_{sp}=\frac{n_1E_1^\circ+n_2E_2^\circ}{n_1+n_2} \qquad (4\text{-}30a)$$

若以条件电位表示，则为：

$$E_{sp}=\frac{n_1E^{\circ\prime}_1+n_2E^{\circ\prime}_2}{n_1+n_2} \qquad (4\text{-}30b)$$

当氧化剂与还原剂得失电子数相等($n_1=n_2$)时，上式可简化为：

$$E_{sp}=\frac{E^{\circ\prime}_1+E^{\circ\prime}_2}{2} \qquad (4\text{-}31)$$

例 4-16 在1mol/LH_2SO_4介质中，用0.1mol/LFe^{2+}滴定Ce^{4+}，试计算滴定反应的平衡点电位。

解 $Ce^{4+}+Fe^{2+}=\!=\!=Ce^{3+}+Fe^{3+}$

查表 4-5 得 $E^{\circ\prime}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}=1.44V$，$E^{\circ\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.68V$；

$n_1=n_2=1$

$$E_{sp}=\frac{E^{\circ\prime}_1+E^{\circ\prime}_2}{2}=\frac{1.44+0.68}{2}=1.06\,V$$

即滴定反应的平衡点电位为1.06V。

例 4-17 计算下列反应的平衡点电位。

$2FeCl_3+SnCl_2=\!=\!=2FeCl_2+SnCl_4$ （在1mol/LHCl中）

解 在1mol/LHCl介质中，查表4-5得$E^{\circ\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.70$ V，$E^{\circ\prime}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}=0.14V$；反应中的电子转移数分别为：$n_1=1$，$n_2=2$；按（4-30）式计算平衡点电位。

$$E_{sp}=\frac{n_1E^{\circ\prime}_1+n_2E^{\circ\prime}_2}{n_1+n_2}=\frac{1\times0.70+2\times0.14}{1+2}$$

$$=0.33V$$

即氯化亚锡还原三价铁离子反应平衡点电位为0.33V。

4.6.2 非对称氧化还原反应平衡点电位的计算

在计算非对称氧化还原反应的平衡点电位时，需要考虑参与反应的离子浓度和溶液的酸度。

非对称氧化还原反应的通式为：

$$n_2\mathrm{Ox}_1+n_1\mathrm{Red}_2+mn_2\mathrm{H}^+=cn_2\mathrm{Red}_1+n_1\mathrm{Ox}_2+\frac{mn_2}{2}\mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{Ox}_1+m\mathrm{H}^++n_1e=c\mathrm{Red}_1+\frac{m}{2}\mathrm{H_2O}\qquad E_1^\ominus$$

$$\mathrm{Ox}_2+n_2e=\mathrm{Red}_2\qquad E_2^\ominus$$

两电对的平衡点电位为：

$$E_{ep}=E_1^\ominus+\frac{0.0591}{n_1}\lg\frac{[\mathrm{Ox}_1][\mathrm{H}^+]^m}{[\mathrm{Red}_1]^c}\qquad(1)$$

$$E_{ep}=E_2^\ominus+\frac{0.0591}{n_2}\lg\frac{[\mathrm{Ox}_2]}{[\mathrm{Red}_2]}\qquad(2)$$

将以上两式分别乘以n_1与n_2相加并整理得：

$$E_{ep}=\frac{n_1E_1^\ominus+n_2E_2^\ominus}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{[\mathrm{Ox}_1][\mathrm{Ox}_2]}{[\mathrm{Red}_1]^c[\mathrm{Red}_2]}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg[\mathrm{H}^+]^m\qquad(3)$$

在反应平衡时，溶液中的离子浓度存在如下关系：

$$n_1[\mathrm{Ox}_1]=n_2[\mathrm{Red}_2]\qquad(4)$$

$$n_1[\mathrm{Red}_1]=cn_2[\mathrm{Ox}_2]\qquad(5)$$

当$[\mathrm{H}^+]=1\mathrm{mol/L}$时，将$[\mathrm{Ox}_1]$与$[\mathrm{Ox}_2]$值代入（3）式得：

$$E_{ep}=\frac{n_1E_1^\ominus+n_2E_2^\ominus}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{1}{c[\mathrm{Red}_1]^{c-1}}\qquad(4\text{-}32a)$$

或

$$E_{ep}=\frac{n_1E_1^\ominus+n_2E_2^\ominus}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{n_1^{c-1}}{c^cn_2^{c-1}[\mathrm{Ox}_2]^{c-1}}\qquad(4\text{-}33a)$$

当$c=2$时，上两式可进一步简化为：

$$E_{eq}=\frac{n_1E_1^\circ+n_2E_2^\circ}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{1}{2[\mathrm{Red}_1]}$$

(4-32b)

$$E_{eq}=\frac{n_1E_1^\circ+n_2E_2^\circ}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{n_1}{4n_2[\mathrm{Ox}_2]}\quad(4\text{-}33b)$$

(4-32)与(4-33)式为非对称氧化还原反应平衡点电位的计算公式。

例 4-18 分别计算用0.2mol/L与0.02mol/LFe^{2+}标准溶液滴定$Cr_2O_7^{2-}$反应的理论终点电位。假定滴定终点体积增大一倍，且$[H^+]=1mol/L$。

解 $Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=\!=\!=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$

由上反应可知，$n_1=6$，$n_2=1$，$c=2$；查表4-4得$E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}=1.33V$，$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.77V$；按(4-33)式计算滴定反应理论终点(平衡点)电位。

1)当反应终了时$[Fe^{3+}]=0.1mol/L$

$$E_{eq}=\frac{n_1E_1^\circ+n_2E_2^\circ}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{n_1}{4n_2[\mathrm{Ox}_2]}$$

$$=\frac{6\times1.33+0.77\times1}{6+1}+\frac{0.0591}{6+1}\lg\frac{6}{4\times1\times0.1}$$

$$=1.26V$$

2)当$[Fe^{3+}]=0.01mol/L$时

$$E_{eq}=\frac{6\times1.33+0.77\times1}{6+1}+\frac{0.0591}{6+1}\lg\frac{6}{4\times1\times0.01}$$

$$=1.25+0.02=1.27V$$

反应的理论终点电位分别为1.26V与1.27V。

例 4-19 在1mol/L HCl介质中，计算用0.02mol/L$K_2Cr_2O_7$标准溶液滴定亚铁离子反应的理论终点电位。假定滴定终点体积稀释一倍。

解 滴定反应同上例，$n_1=6$，$n_2=1$，$c=2$；滴定终点时的Cr^{3+}浓度为：$[Cr^{3+}]=\frac{0.02}{2}\times2=0.02mol/L$。查表4-5在1mol/

L HCl 介质中，$E^{0\prime}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}=1.00V$，$E^{0\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.70$ V；按（4-32）式计算滴定反应的理论终点电位。

$$E_{sp}=\frac{n_1E_1^{0\prime}+n_2E_2^{0\prime}}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{1}{2[\mathrm{Red}_1]}$$

$$=\frac{6\times1.00+1\times0.70}{6+1}+\frac{0.0591}{6+1}\lg\frac{1}{2\times0.02}$$

$$=0.97V$$

即在1mol/L HCl介质中滴定反应的理论终点电位为0.97V。

4.7 反应平衡点时残余反应物浓度的计算

4.7.1 按反应平衡常数计算

氧化还原反应通式为：

$$an_2\mathrm{Ox}_1+bn_1\mathrm{Red}_2+mn_2\mathrm{H}^+=cn_2\mathrm{Red}_1+dn_1\mathrm{Ox}_2+\frac{mn_2}{2}\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

由（4-25）式可得：

$$\frac{[\mathrm{Red}_1]^{cn_2}[\mathrm{Ox}_2]^{dn_1}}{[\mathrm{Ox}_1]^{an_2}[\mathrm{Red}_2]^{bn_1}[\mathrm{H}^+]^{mn_2}}=10^{\frac{(E_1^0-E_2^0)n_1n_2}{0.0591}}$$

当$[\mathrm{H}^+]=1\mathrm{mol/L}$，且反应达到平衡时，

$$[\mathrm{Red}_1]=\frac{cn_2}{dn_1}[\mathrm{Ox}_2]\qquad[\mathrm{Ox}_1]=\frac{an_2}{bn_1}[\mathrm{Red}_2]$$

将$[\mathrm{Red}_1]$与$[\mathrm{Ox}_1]$代入上式中得：

$$\frac{\left\{\frac{cn_2}{dn_1}[\mathrm{Ox}_2]\right\}^{cn_2}[\mathrm{Ox}_2]^{dn_1}}{\left(\frac{an_2}{bn_1}\right)^{an_2}[\mathrm{Red}_2]^{an_2}[\mathrm{Red}_2]^{bn_1}}=10^{\frac{(E_1^0-E_2^0)n_1n_2}{0.0591}}$$

移项、整理得：

$$\frac{[\mathrm{Ox}_2]^{dn_1+cn_2}}{[\mathrm{Red}_2]^{bn_1+an_2}}=\frac{\left(\frac{an_2}{bn_1}\right)^{an_2}}{\left(\frac{cn_2}{dn_1}\right)^{cn_2}}\times10^{\frac{(E_1^0-E_2^0)n_1n_2}{0.0591}}\qquad(4\text{-}34)$$

当$a=b=c=d=1$时，上式可简化为：

$$\frac{[Ox_2]^{n_1+n_1}}{[Red_2]^{n_1+n_2}}=10^{\frac{(\varepsilon_1^0-\varepsilon_2^0)n_1n_2}{0.0591}} \qquad (4\text{-}35)$$

当$n_1=1$、$n_2=2$时，上式可进一步简化为：

$$\frac{[Ox_2]^3}{[Red_2]^3}=10^{\frac{(\varepsilon_1^0-\varepsilon_2^0)\times 2}{0.0591}}=K$$

$$\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}=\sqrt[3]{K} \qquad (4\text{-}36a)$$

当$n_1=n_2=1$时，

$$\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}=\sqrt{K} \qquad (4\text{-}36b)$$

例 4-20 试计算在1mol/L HCl介质中，用0.1mol氯化亚锡溶液还原Fe^{3+}，反应平衡点的Sn^{2+}浓度。

解 $2Fe^{3+}+Sn^{2+}=\!=\!=Sn^{4+}+2Fe^{2+}$

由反应可知：$n_1=1$，$n_2=2$；查表4-5在1mol HCl介质中，$E^{0\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.70V$，$E^{0\prime}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}=0.14V$；首先计算出反应的条件平衡常数值。

$$K'=10^{\frac{(\varepsilon_1^{0\prime}-\varepsilon_2^{0\prime})n_1n_2}{0.0591}}=10^{\frac{(0.70-0.14)\times 2}{0.0591}}=10^{18.95}$$

$$\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}=\sqrt[3]{K'}=\sqrt[3]{10^{18.95}}=10^{6.32}$$

在反应终点时（假定体积增大一倍，浓度减小一倍）

$$[Sn^{2+}]+[Sn^{4+}]=[Sn]_{总}=\frac{0.1}{2}=5\times10^{-2}mol/L$$

$$[Sn^{2+}]+10^{6.32}[Sn^{2+}]=5\times10^{-2}$$

所以 $$[Sn^{2+}]=\frac{5\times10^{-2}}{1+10^{6.32}}=10^{-7.62}=2.4\times10^{-8}mol/L$$

反应平衡点时残余Sn^{2+}浓度为$2.4\times10^{-8}mol/L$，Sn^{2+}浓度很小，说明反应进行很完全。

例 4-21 用$K_2Cr_2O_7$标准溶液滴定0.2mol/L Fe^{2+}，求滴

定反应理论终点时Fe^{3+}浓度（假定终点体积增大一倍，且$[H^+]=1mol/L$）。

解 $Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$

$[Ox_2]=[Fe^{3+}]=0.1mol/L$；$[Red_2]=[Fe^{2+}]$，$[H^+]=1mol/L$；$n_1=6$，$n_2=1$，$K=10^{56.8}$（见4.5例4-13）；$a=b=d=1$，$c=2$；$dn_1+cn_2=6+2=8$；$bn_1+an_2=6+1=7$；将以上各值代入（4-34）式中：

$$\frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^7}=\frac{(1/6)^1}{(2/6)^2}\times 10^{56.8}$$

取对数移项、整理得：

$$\lg[Fe^{2+}]=(8\lg[Fe^{3+}]-\lg 1.5-56.8)/7 \qquad (4\text{-}37)$$

$$=-9.28$$

$$[Fe^{2+}]=5.25\times 10^{-10}\ \ mol/L$$

计算结果表明，反应平衡时Fe^{2+}浓度极小，说明该氧化反应进行很完全。

由于该反应为非对称氧化还原反应，求滴定反应理论终点时$Cr_2O_7^{2-}$浓度，（Ox_1）需按下式进行计算：

$$\frac{[Red_1]^{cn_2+dn_1}}{[Ox_1]^{an_2+bn_1}}=\frac{(bn_1/an_2)^{bn_1}}{(dn_1/cn_2)^{dn_1}}\times 10^{\frac{(E_1^\ominus-E_2^\ominus)n_1n_2}{0.0591}} \qquad (4\text{-}38)$$

将反应式中a、b、c、d、n_1、n_2等值代入上式中得：

$$\frac{[Cr^{3+}]^{2+6}}{[Cr_2O_7^{2-}]^{1+6}}=\frac{(6/1)^6}{(6/2)^6}\times 10^{\frac{(E_1^\ominus-E_2^\ominus)n_1n_2}{0.0591}}$$

将上式取对数，移项整理得：

$$7\lg[Cr_2O_7^{2-}]=8\lg[Cr^{3+}]-6\lg 2-\lg K \qquad (4\text{-}39)$$

$$[Cr^{3+}]=\frac{1}{3}[Fe^{3+}]=\frac{1}{3}\times 0.1=0.033mol/L$$

$$\lg[Cr_2O_7^{2-}]=(8\lg 0.033-6\lg 2-56.8)/7=-10.06$$

$$[Cr_2O_7^{2-}]=8.71\times 10^{-11}\ \ mol/L$$

反应平衡点时，

$$[Cr_2O_7^{2-}]=\frac{1}{6}[Fe^{2+}]=\frac{1}{6}\times 5.25\times 10^{-10}$$

$$=8.75\times 10^{-11}\quad mol/L$$

通过验算表明，上述反应平衡点（或滴定理论终点）时离子浓度的计算方法正确，两方法所得结果一致。

使用平衡常数计算反应平衡点时残余离子浓度的方法比较复杂，为简化起见，可采用平衡点电位来进行计算。

4.7.2 按反应平衡点电位计算

对称氧化还原半反应为：

$$[Ox]_{eq}+ne\rightleftharpoons[Red]_{eq}$$

式中 $[Ox]_{eq}$——反应平衡点氧化态浓度；

$[Red]_{eq}$——反应平衡点还原态浓度。

当$E^{\circ}_{Ox/Red}<E_{eq}$

$$E_{eq}=E^{\circ}_{Ox/Red}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}} \qquad (1)$$

$$\lg\frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}}=\frac{(E_{eq}-E^{\circ}_{Ox/Red})n}{0.0591} \qquad (2)$$

$$令\frac{(E_{eq}-E^{\circ}_{Ox/Red})n}{0.0591}=\varphi \qquad (4\text{-}40)$$

所以

$$\frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}}=10^{\varphi} \qquad (3)$$

设反应前还原态的总浓度为c，在反应平衡点时还原态浓度为c_{Red}；氧化态浓度为$c_{Ox}=c-c_{Red}$。

将氧化态与还原态浓度值代入（3）式中得：

$$\frac{(c-c_{Red})}{c_{Red}}=10^{\varphi} \qquad (4)$$

$$c_{Red}=\frac{c}{1+10^{\varphi}} \qquad (4\text{-}41)$$

在平衡点时氧化态浓度为c_{Ox}，还原态浓度为$c_{Red}=c-c_{Ox}$

$$c_{Ox}=\frac{c}{1+10^{-\varphi}} \qquad (4\text{-}42)$$

（4-41）与（4-42）式是反应平衡点时反应物与生成物的离子浓度计算公式。

例 4-22 用0.2mol /LFe^{2+}标准溶液滴定$K_2Cr_2O_7$标准溶液，求反应平衡点时残余Fe^{2+}浓度（假定终点体积大一倍）。

解 $E_{eq}=1.26$（见 4.6 例 4-18），$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.77V$，$n=1$

$$\varphi=\frac{(E_{eq}-E^0_{Ox/Red})n}{0.0591}=\frac{(1.26-0.77)\times 1}{0.0591}=8.28$$

$$c_{Fe^{2+}}=\frac{c}{1+10^{\varphi}}=\frac{0.1}{1+10^{8.28}}=5.25\times 10^{-10}\text{mol/L}$$

用平衡点电位计算平衡时Fe^{2+}浓度简单易懂，且与按平衡常数计算结果一致。

当有氢离子参加反应，且为不对称氧化还原半反应时：

$$Ox+mH^++ne=cRed+\frac{m}{2}H_2O$$

当$E^0_{Ox/Red}>E_{eq}$

$$E_{eq}=E^0_{Ox/Red}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[Ox]_{eq}[H^+]^m}{[Red]^c_{eq}}$$

$$\lg[Ox]_{eq}-c\lg[Red]_{eq}=\frac{(E_{eq}-E^0_{Ox/Red})n}{0.0591}-m\lg[H^+]$$

$$\lg[Ox]_{eq}=\varphi+c\lg[Red]_{eq}+m\text{pH} \qquad (4\text{-}43)$$

当$[H^+]=1$mol/L时，上式可简化为

$$\lg[Ox]_{eq}=\varphi+c\lg[Red]_{eq} \qquad (4\text{-}44)$$

（4-43）与（4-44）式是计算非对称氧化还原半反应平衡点时氧化剂的残余离子浓度。

例 4-23 试计算在$[H^+]=1$mol/L时，用 0.2mol/L Fe^{2+}滴定相应浓度$Cr_2O_7^{2-}$，在反应平衡点残余的$Cr_2O_7^{2-}$浓度（假定滴定终点体积稀释一倍）。

解 $c_{Fe^{2+}}=0.2/2=0.1$mol/L，$[Cr^{3+}]_{eq}=\frac{1}{3}[Fe^{3+}]_{eq}=$

$\frac{1}{3}c_{Fe^{2+}}=\frac{1}{3}\times0.1=0.0333mol/L;E_{eq}=1.26V,E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$
$=1.33V$。$[H^+]=1mol/L$时，且$n=6\quad c=2$

$$\lg[Ox]_{eq}=\frac{(E_{eq}-E^{\circ}_{Ox/Red})n}{0.0591}+c\lg[Red]_{eq}$$

$$\lg[Cr_2O_7^{2-}]_{eq}=\frac{(1.26-1.33)\times6}{0.0591}+2\lg0.0333$$
$$=-10.06$$

$$[Cr_2O_7^{2-})=8.71\times10^{-11}mol/L$$

即滴定理论终点残余$Cr_2O_7^{2-}$浓度为$8.71\times10^{-11}mol/L$。

4.8 氧化还原滴定中的指示剂

4.8.1 根据氧化还原滴定中的指示剂的性质分类

（1）自身氧化还原指示剂

某种标准溶液在滴定反应理论终点附近能够明显地显示出颜色的变化，因而它自身是氧化还原指示剂。例如，高锰酸根离子本身为紫红色，因而可依据紫红色的出现或消失，指示出滴定终点的到达。

（2）能与氧化剂或还原剂产生特殊颜色的指示剂

例如可溶性淀粉溶液本身无色，也不具有氧化还原性，但它遇有极微量碘时，生成深蓝色的碘—淀粉化合物（$[C_{24}H_{40}O_{20}\cdot I]_n\cdot KI$），因而可根据溶液中蓝色的消失或出现，来指示氧化还原滴定反应终点的到达。

（3）本身具有氧化还原性质的有机指示剂

这类指示剂的氧化态和还原态具有不同的颜色，在滴定过程中，指示剂由氧化态变为还原态，或由还原态变为氧化态，因此可通过溶液颜色突变来指示滴定终点的到达。例如常见的二苯胺指示剂，它的还原态为无色，遇氧化剂（如$K_2Cr_2O_7$）后被氧化为紫色。

4.8.2 根据指示剂在反应过程中所产生的颜色分类

（1）氧化还原单色指示剂

当指示剂的一种型态完全吸收在可见光谱区域之外，指示剂溶液呈无色；而指示剂的另一种型态显示出明显的颜色。例如二苯胺磺酸钠的还原态为无色，氧化态为紫红色，这类指示剂称为氧化还原单色指示剂。

单色指示剂的变色反应可用如下通式表示

$$In_{(ox)}+ne \rightleftharpoons In_{(red)}$$

$$E=E^{\circ}_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[In_{(ox)}]}{[In_{(red)}]} \qquad (4\text{-}45)$$

式中 E°_{In}——指示剂的标准电位；

$In_{(ox)}$——指示剂的氧化态；

$In_{(red)}$——指示剂的还原态。

随着氧化还原反应的进行，溶液电位的改变，指示剂也参加反应，它的还原态与氧化态浓度随之发生变化，于是溶液的颜色也产生相应的变化。当指示剂的氧化态和还原态浓度各占一半时，此时称为指示剂的变色点或转变点。指示剂变色点的电位与标准电位（或条件电位）相等，即$E_{trans}=E^{\circ}_{In}$。

当指示剂的氧化态浓度10倍于还原态浓度时，溶液呈现出氧化态的颜色，此时指示剂的电位为：

$$E=E^{\circ}_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg 10$$

当指示剂的氧化态浓度为还原态浓度的1/10时，溶液显示出还原态的颜色，此时指示剂的电位为：

$$E=E^{\circ}_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{1}{10}$$

故氧化还原单色指示剂的变色电位范围是：

$$E=E^{\circ}_{In}\pm\frac{0.0591}{n} \qquad (4\text{-}46a)$$

当溶液温度为30℃时，上式可改写为：

$$E=E^{\circ}_{In}\pm 0.06/n \qquad (4\text{-}46b)$$

所选用的氧化还原指示剂的变色范围，应在滴定氧化还原反应电位的突变范围之内，才能准确地指示反应理论终点的到达。例如在硫酸介质中，用亚铁标准溶液滴定重铬酸，使用N-苯基代邻氨基苯甲酸作指示剂（$E'_{In}=1.08V$），指示剂的变色范围正好落在滴定曲线的突变范围之内，因而能准确地指示反应理论终点的到达。

（2）氧化还原双色指示剂

指示剂的氧化态与还原态具有可见的、不同的颜色。例如邻菲啰啉亚铁溶液或2，2′-联吡啶亚铁溶液氧化态为淡蓝色，还原态为红色，这类指示剂称为双色指示剂。

两种颜色强度相等，且同时出现的点称为双色指示剂的转变点。如果用ε_{Ox}表示氧化态颜色的吸光系数，用ε_{Red}表示还原态的吸光系数，根据比尔定律，两种形态浓度与吸光系数的乘积相等，即

$$\varepsilon_{Ox}[In_{(Ox)}]_{trans}=\varepsilon_{Red}[In_{(Red)}]_{trans}$$

于是指示剂颜色转变点的电位为：

$$E_{trans}=E'_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[In_{(Ox)}]_{trans}}{[In_{(Red)}]_{trans}} \qquad (4\text{-}47a)$$

$$E_{trans}=E'_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{\varepsilon_{Red}}{\varepsilon_{Ox}} \qquad (4\text{-}47b)$$

式中 trans——指示剂的变色点。

（4-47）式表明，仅仅当$\varepsilon_{Ox}=\varepsilon_{Red}$时，指示剂的转变点电位等于标准电位或条件电位。

随着氧化还原反应溶液中电位的变化，指示剂的颜色也产生相应的变化。在一般情况下，当一种颜色的强度是另一种颜色强度的10倍时，指示剂显出强度大的颜色，因此当$\varepsilon_{Ox}[In_{(Ox)}]\fallingdotseq 10\varepsilon_{Red}[In_{(Red)}]$时，指示剂完全呈氧化态。

$$\frac{[In_{(Ox)}]}{[In_{(Red)}]}=\frac{10\varepsilon_{Red}}{\varepsilon_{Ox}}$$

$$E=E'_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{\varepsilon_{Red}}{\varepsilon_{Ox}}+\frac{0.0591}{n}\lg 10$$

相反，当$\varepsilon_{Ox}[In_{(Ox)}]=\varepsilon_{Red}[In_{(Red)}]/10$时，指示剂完全呈还原态。

$$\frac{[In_{(Ox)}]}{[In_{(Red)}]}=\frac{\varepsilon_{Red}}{10\varepsilon_{Ox}}$$

$$E=E^{\circ}_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{\varepsilon_{Red}}{\varepsilon_{Ox}}-\frac{0.0591}{n}\lg 10$$

在下列电位范围内，指示剂完全变色。

$$E=E^{\circ}_{In}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{\varepsilon_{Red}}{\varepsilon_{Ox}}\pm\frac{0.0591}{n} \qquad (4\text{-}48)$$

或

$$E=E_{trans.}\pm\frac{0.0591}{n} \qquad (4\text{-}49a)$$

表 4-1　　氧化还原指示剂

指示剂名称	E°_{In}(pH=0)	终点颜色	
		氧化态	还原态
2,2′吡啶-钌盐络合物	+1.33	蓝绿色	黄　色
5-硝基1,10菲啰啉亚铁络合物	+1.25	淡蓝色	红　色
2,2′吡啶亚铁络合物	+1.14	淡蓝色	深红色
N-苯基邻氨基苯甲酸	+1.08	紫红色	无　色
1,10菲啰啉亚铁络合物	+1.06	淡蓝色	红　色
对乙氧基茜橙	+1.00	柠檬黄	红　色
羊毛器红A	+0.97	桔·红	黄　绿
4,7-二甲基1,10菲啰啉亚铁络合物	+0.88	黄　绿	红　色
二苯胺磺酸钠	+0.85	红　紫	无　色
甲 基 红	+0.80	无　色	红　色
2,6-二氯靛酚钠盐	+0.69	红(H^+)	无　色
百里靛酚	+0.59	红(H^+)	无　色
亚甲基蓝	+0.53	蓝　色	无　色
尼 罗 蓝	+0.41	蓝(H^+)	无　色
靛蓝四磺酸	+0.36	蓝　色	无　色
靛蓝磺酸	+0.26	蓝　色	无　色
中 性 红	+0.24	红　色	无　色
中 性 蓝	+0.17	蓝　色	无　色

在30℃时，上式可改写为：

$$E = E_{ox.} \pm \frac{0.06}{n} \qquad (4\text{-}49b)$$

（4-48）与（4-49）式就是双色指示剂的变色电位范围。

氧化还原指示剂列于表4-1中。

4.9 氧化还原滴定曲线

在氧化还原滴定过程中，溶液的电位随着滴定剂的加入而不断地变化。在开始一阶段溶液的电位变化较小，当达到反应理论终点附近时，溶液的电位发生突变，在终点后，电位变化又较小。因而可以根据标准溶液的加入量与溶液中电位变化的关系绘成曲线，这一曲线称为氧化还原滴定曲线。它可以通过实验测定绘出，也可以利用能斯特方程进行近似计算绘出。

下面通过计算实例来说明氧化还原滴定曲线的绘制。

4.9.1 对称氧化还原反应滴定曲线

以四价铈盐滴定亚铁离子为例，来说明对称氧化还原反应过程中，溶液的电位如何随离子浓度而变化的曲线。

例 4-24 试计算在1mol/L H_2SO_4介质中，用0.1000mol/L铈盐（Ⅳ）滴定50.00ml 0.1000mol/LFe^{2+}溶液的滴定过程内，离子浓度与电位的变化，并绘制滴定曲线。

解 滴定反应为： $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$

在 1 mol/L H_2SO_4介质中，查表4-5得：

$$E'_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.44V, \quad E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68V$$

1）理论终点前Fe^{2+}浓度与电位值的计算

Fe^{2+}起始浓度为1.00×10^{-1}mol/L， pFe(Ⅱ)＝1.00

当加入10.00ml 0.1000mol/LCe^{4+}时，

$$[Fe^{2+}] = \frac{c_{Fe^{2+}}V_{Fe^{2+}} - c_{Ce^{4+}}V_{Ce^{4+}}}{V_{Fe^{2+}} + V_{Ce^{4+}}}$$

$$= \frac{50.00 \times 0.1000 - 10.00 \times 0.1000}{50.00 + 10.00}$$

$$=6.67\times10^{-3}\text{mol/L}$$

$$\text{pFe(II)}=1.18$$

$$[Fe^{3+}]=[Ce^{3+}]=\frac{10.00\times0.1000}{50.00+10.00}$$

$$=1.67\times10^{-2}\text{mol/L}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=E^{0\prime}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{0.0591}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$=0.68+0.0591\lg\frac{1.67\times10^{-2}}{6.67\times10^{-3}}=0.64\text{V}$$

同样可算出加入20.00，25.00…ml铈盐（IV）标准溶液时的Fe^{2+}浓度与Fe^{3+}/Fe^{2+}电对电位值。

2）理论终点Fe^{2+}浓度与电位值的计算

$$K'=10^{12.86}$$（见4.5例4-14）

按（4-36）式计算Fe^{3+}/Fe^{2+}的比值

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}=\sqrt{K'}=\sqrt{10^{12.86}}=10^{6.43}=2.69\times10^{6}$$

滴定终点时体积大一倍。

$$[Fe^{3+}]+[Fe^{2+}]=0.0500\text{mol/L}$$

$$[Fe^{3+}]=2.69\times10^{6}[Fe^{2+}]$$

$$2.69\times10^{6}[Fe^{2+}]+[Fe^{2+}]=0.0500$$

$$Fe^{2+}=1.86\times10^{-8}\text{mol/L}$$

$$\text{pFe(II)}=7.73$$

滴定反应理论终点电位可按（4-31）式计算

$$E_{sp}=\frac{E^{0\prime}_1+E^{0\prime}_2}{2}=\frac{1.44+0.68}{2}=1.06\text{V}$$

或

$$E_{sp}=0.68+0.0591\lg\frac{0.0500}{1.86\times10^{-8}}=1.06\text{V}$$

3）理论终点后Fe^{3+}浓度与电位值的计算

当加入60.00ml 0.1000mol/L Ce(IV)盐标准溶液时，

$$[Ce^{3+}]=[Fe^{3+}]=\frac{c_{Fe^{2+}}\cdot V_{Fe^{2+}}}{V_{Fe^{2+}}+V_{Ce^{4+}}}=\frac{0.1000\times 50.00}{50.00+60.00}$$

$$=4.55\times 10^{-2}\text{mol/L}$$

$$[Ce^{4+}]=\frac{60.00\times 0.1000-50.00\times 0.1000}{50.00+60.00}$$

$$=9.09\times 10^{-3}\text{mol/L}$$

$$E_{Ce(IV)/Ce(III)}=1.44+0.0591\lg\frac{9.09\times 10^{-3}}{4.55\times 10^{-2}}=1.40\text{V}$$

理论终点后Fe^{2+}浓度可按能斯特方程求出。

$$1.40=0.68+0.0591\lg\frac{4.55\times 10^{-2}}{[Fe^{2+}]}$$

$$\lg[Fe^{2+}]=(0.68-1.40)/0.0591+\lg 4.55\times 10^{-2}$$

$$=-13.52$$

$$[Fe^{2+}]=3.0\times 10^{-14}$$

$$\text{pFe(II)}=13.52$$

将计算结果列入表4-2中，并根据表中数据绘制成滴定曲线，见图4-2、图4-3。

$\Delta E\times 10^3/\Delta V$的计算同$\Delta\text{pH}\times 10^3/\Delta V$的计算。

4.9.2 非对称氧化还原反应滴定曲线

例 4-25 在1mol/L H^+的酸性溶液中，用$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.1000$mol/L标准溶液滴定50.00ml 0.1000mol/L Fe^{2+}溶液，试计算在滴定过程中Fe^{2+}浓度与电位值的变化，并绘制滴定曲线及$\Delta E\times 10^3/\Delta V$突跃曲线。

解

（1）理论终点前Fe^{2+}浓度与电位的计算

加入5.00ml $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.1000$mol/L时，

$$[Fe^{2+}]=\frac{50.00\times 0.1000-5.00\times 0.1000}{50.00+5.00}$$

$$=8.18\times 10^{-2}\text{mol/L}$$

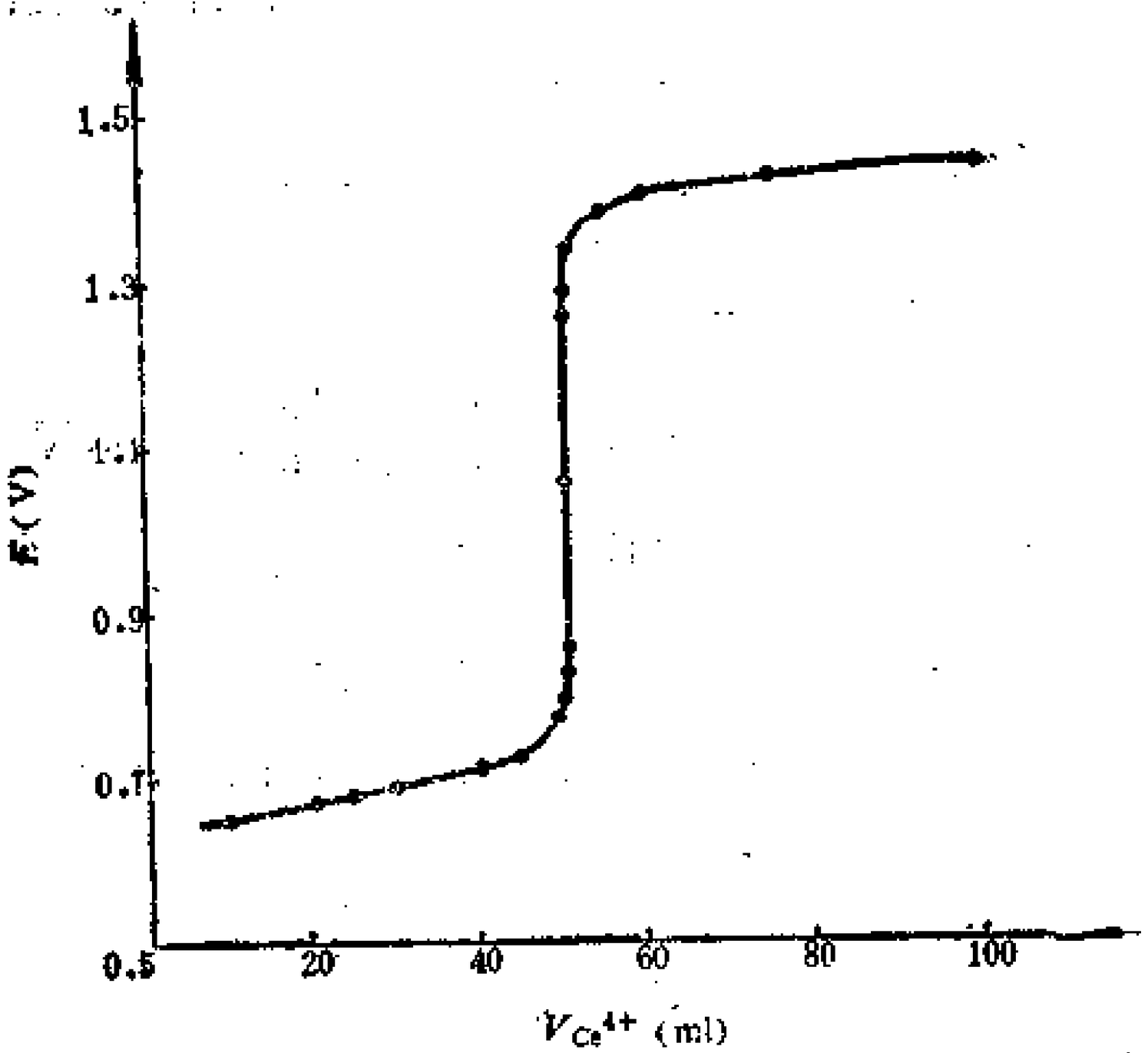


图 4-2　铈（Ⅳ）盐标准溶液滴定Fe^{3+}的滴定曲线.

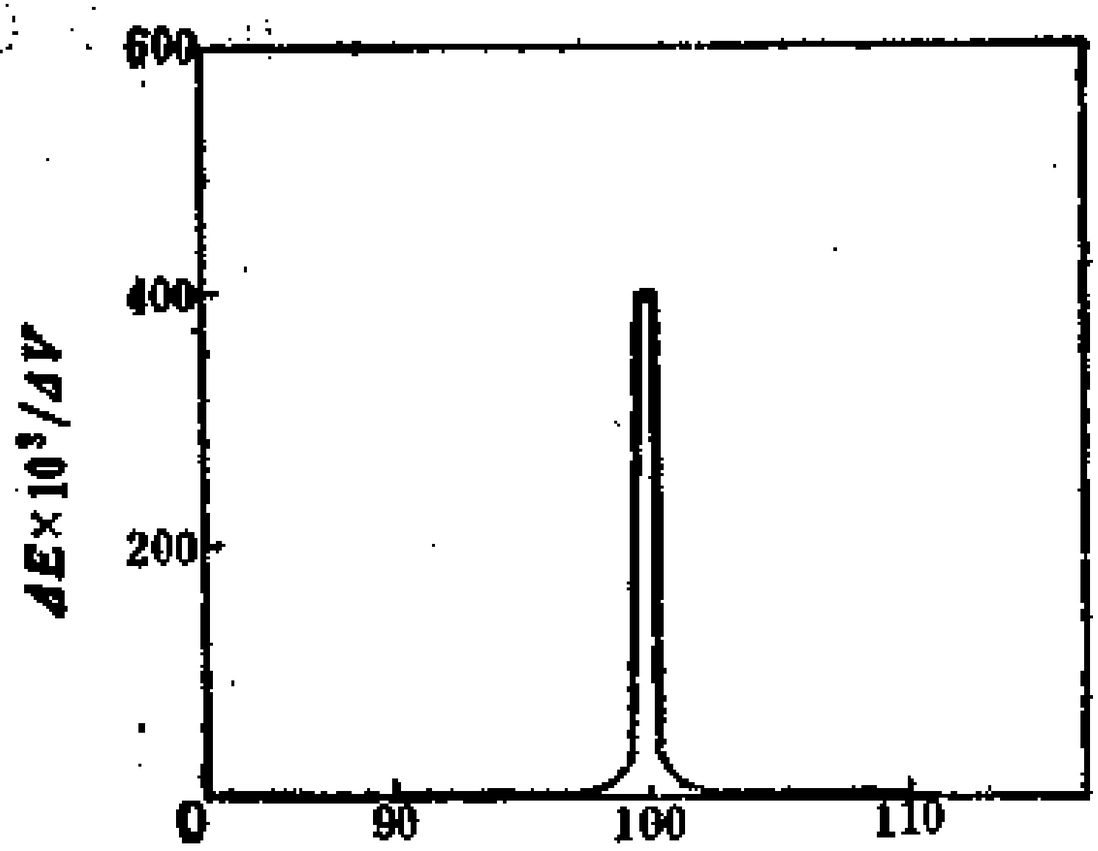


图 4-3　铈（Ⅳ）盐标准溶液滴定Fe^{2+}的$\Delta E\times10^3/\Delta V$突跃曲线

表 4-2　　铈(IV)盐滴定Fe^{2+}的计算结果

（1mol H_2SO_4介质）

$V_{Ce^{4+}}$ (ml)	$V_{总}$ (ml)	$c_{Fe^{2+}}$ (mol/L)	pFe(II)	E (V)	$\Delta E \times 10^3/\Delta V$
0.00	50.00	1.00×10^{-1}	1.00		
10.00	60.00	6.67×10^{-2}	1.18	0.64	
20.00	70.00	4.28×10^{-2}	1.37	0.67	0.20
25.00	75.00	3.34×10^{-2}	1.48	0.68	0.20
30.00	80.00	2.50×10^{-2}	1.60	0.69	0.26
40.00	90.00	1.11×10^{-2}	1.95	0.716	0.48
45.00	95.00	5.26×10^{-3}	2.28	0.74	1.00
49.00	99.00	1.01×10^{-3}	3.00	0.78	4.00
49.50	99.50	5.02×10^{-4}	3.30	0.80	7.5
49.90	99.90	1.00×10^{-4}	4.00	0.83	60.0
49.95	99.95	5.00×10^{-4}	4.30	0.86	400
50.00	100.00	1.86×10^{-8}	7.73	1.06	400
50.05	100.05	7.7×10^{-12}	11.11	1.26	40.0
50.10	100.10	3.6×10^{-12}	11.44	1.28	10.0
50.50	100.50	7.3×10^{-13}	12.14	1.32	4.0
51.00	101.00	3.1×10^{-13}	12.51	1.34	1.0
55.00	105.00	6.8×10^{-14}	13.17	1.38	0.4
60.00	110.00	3.0×10^{-14}	13.52	1.40	
75.00	125.00	1.3×10^{-14}	13.89	1.42	
100.00	150.00	4.9×10^{-15}	14.31	1.44	

$$pFe(II)=1.09$$

$$[Fe^{3+}]=\frac{5.00\times0.1000}{50.00+5.00}=9.1\times10^{-3}mol/L$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$=0.771+0.0591lg\frac{9.1\times10^{-2}}{8.18\times10^{-2}}$$

$$=0.715V$$

同样可计算10.00、15.00…ml $\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$标准溶液时 Fe^{2+}

的各浓度值与电位值。

2）理论终点时Fe^{2+}浓度与电位的计算

按（4-33）式计算理论终点电位

$$E_{eq}=\frac{n_1E_1^0+n_2E_2^0}{n_1+n_2}+\frac{0.0591}{n_1+n_2}\lg\frac{n_1}{4n_2[Ox_2]}$$

$$=\frac{6\times1.33+0.77}{6+1}+\frac{0.0591}{6+1}\lg\frac{6}{4\times1\times0.05}$$

$$=1.262V$$

理论终点时Fe^{2+}浓度的计算见（4-37）式

$$\lg K=56.8 \qquad [Fe^{3+}]=0.05mol/L$$

$$\lg[Fe^{2+}]=\frac{8\lg[Fe^{3+}]-\lg1.5-\lg K}{7}$$

$$=\frac{8\lg0.05-\lg1.5-56.8}{7}$$

$$=-9.63$$

$$pFe(II)=9.63$$

$$[Fe^{2+}]=2.34\times10^{-10}mol/L$$

3）理论终点后Fe^{2+}浓度与电位的计算

加入50.05ml $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.1000mol/L$时，

$$[Cr_2O_7^{2-}]=\frac{c(Fe^{2+})}{6}=\frac{c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)}{6}$$

$$[Cr_2O_7^{2-}]=\frac{(50.05-50.00)\times0.1000/6}{50.00+50.05}$$

$$=8.33\times10^{-6}mol/L$$

$$[Fe^{3+}]=\frac{50.00\times0.1000}{50.00+50.05}=5.0\times10^{-2}mol/L$$

$$[Cr^{3+}]=\frac{1}{3}[Fe^{3+}]=\frac{1}{3}\times5.0\times10^{-2}=1.67\times10^{-2}mol/L$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}=E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}+\frac{0.0591}{6}\lg[Cr_2O_7^{2-}]$$

$$-\frac{0.0591\times 2}{6}\lg[Cr^{3+}]$$

$$=1.33+\frac{0.0591}{6}\lg 8.33\times 10^{-6}$$

$$-\frac{0.0591\times 2}{6}\lg 1.67\times 10^{-2}=1.315V$$

理论终点后，再按$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$计算$Fe^{2+}$浓度。

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.0591\lg[Fe^{3+}]$$
$$-0.0591\lg[Fe^{2+}]$$

$$\because \quad -\lg[Fe^{2+}]=pFe(II)$$

$$pFe(II)=\frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-0.0591\lg[Fe^{3+}]}{0.0591}$$

$$=\frac{1.315-0.771-0.0591\lg 5\times 10^{-2}}{0.0591}$$

$$=10.51$$

$$[Fe^{2+}]=3.09\times 10^{-11}mol/L$$

同样可计算出理论终点后Fe^{2+}的各浓度与电位值。

将以上计算结果列入表 4-2 中，并绘制成滴定曲线，见图-4、图4-5。

从表4-3中数据与图4-4中曲线可见：在理论终点附近形成一个电位突变区，也就是说，在理论终点附近，加入一滴或半滴$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$标准溶液时，溶液中的电位值变化很大。在这段电位突变区间内选择适宜的指示剂，使指示剂的变色点正好落在溶液的电位突变范围之内，就能准确地指示氧化还原滴定的终点。研究氧化还原滴定曲线的目的，就是为了正确选择指示剂。

从重铬酸钾滴定亚铁离子溶液的滴定曲线（图 4-4）可见，溶液的电位突变范围为0.95～1.31V，而正常测定铁所使用的指示剂为二苯胺磺酸钠指示剂，它的变色范围为0.85±0.06/n。这

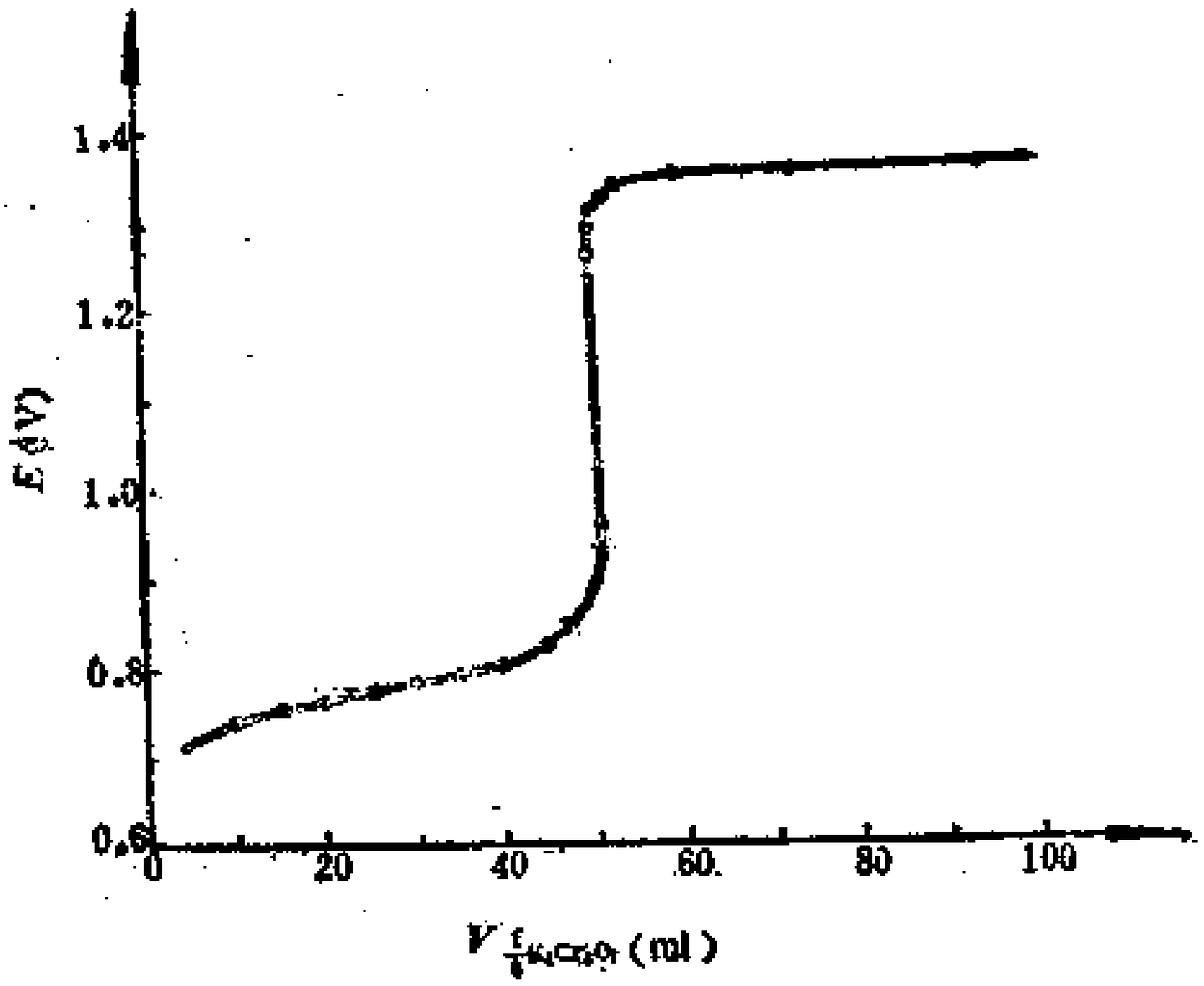


图 4-4　重铬酸钾标准溶液滴定Fe^{2+}的滴定曲线

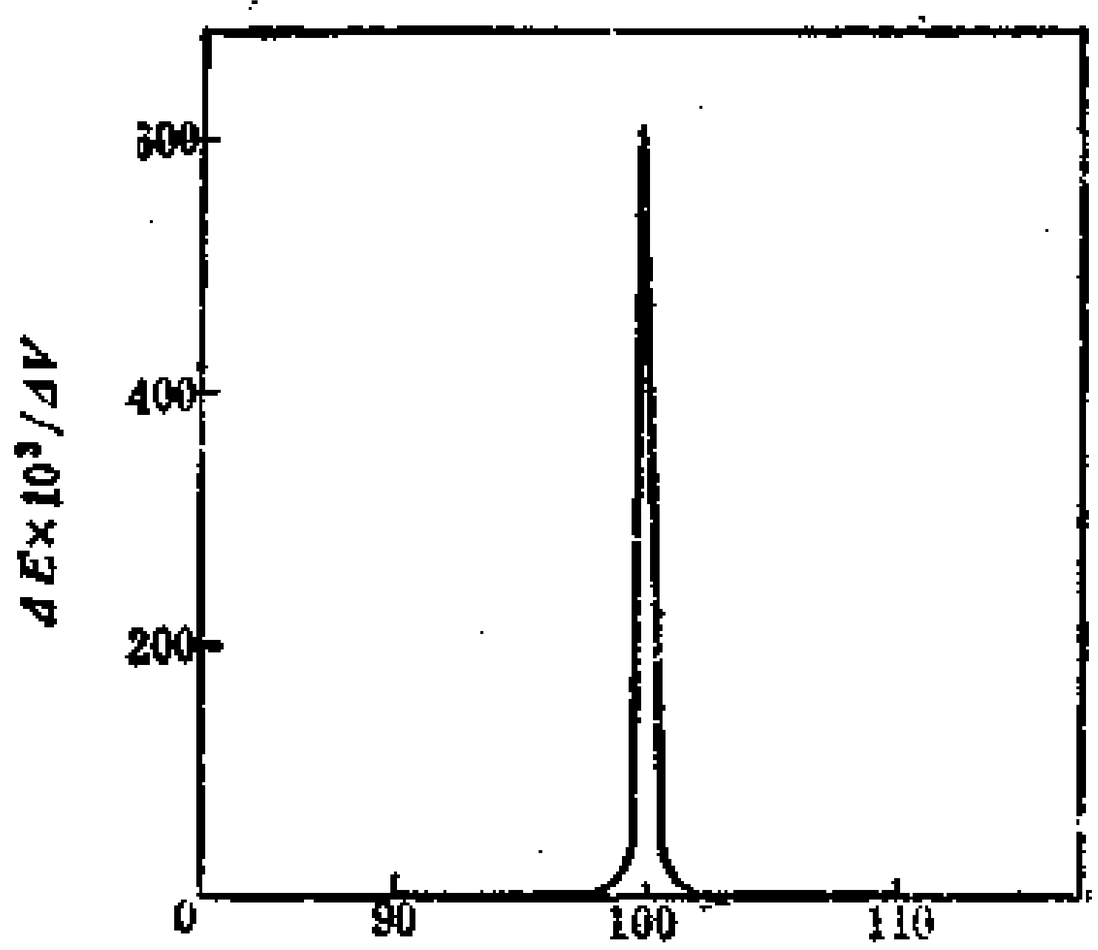


图 4-5　重铬酸钾标准溶液滴定Fe^{2+}的$\Delta E \times 10^3/\Delta V$突跃曲线

就是说，该指示剂的变色范围落在滴定曲线的突变范围之外，因而不能准确指示滴定终点的到达。然而在实际工作中，用重铬酸钾滴定亚铁离子是在盐酸与磷酸介质中进行的，若在 1mol/L

表 4-3　　重铬酸钾滴定Fe^{2+}的计算结果

$V\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$ (ml)	$V_{总}$ (ml)	$c_{Fe^{2+}}$ (mol/L)	pFe(II)	E (V)	$\Delta E\times 10^3/\Delta V$
0.00	50.00	1.00×10^{-1}	1.00		
5.00	55.00	8.18×10^{-2}	1.09	0.71	
10.00	60.00	6.67×10^{-2}	1.18	0.74	
15.00	65.00	5.38×10^{-2}	1.27	0.75	
20.00	70.00	4.28×10^{-2}	1.37	0.76	
25.00	75.00	3.34×10^{-2}	1.48	0.77	0.2
30.00	80.00	2.50×10^{-2}	1.60	0.78	0.2
35.00	85.00	1.76×10^{-2}	1.75	0.79	0.2
40.00	90.00	1.11×10^{-2}	1.96	0.80	0.6
45.00	95.00	5.26×10^{-3}	2.28	0.83	1.0
49.00	99.00	1.01×10^{-3}	3.00	0.87	4.0
49.50	99.50	5.02×10^{-4}	3.30	0.89	10.0
49.90	99.90	1.00×10^{-4}	4.00	0.93	40.0
49.95	99.95	5.00×10^{-5}	4.30	0.95	626
50.00	100.00	2.34×10^{-10}	9.63	1.262	106
50.05	100.05	3.09×10^{-11}	10.51	1.315	6.0
50.10	100.10	2.82×10^{-11}	10.55	1.318	1.8
50.50	100.50	2.08×10^{-11}	10.68	1.325	0.6
51.00	101.00	1.44×10^{-11}	10.84	1.328	0.2
55.00	105.00	1.38×10^{-11}	10.86	1.335	0.06
60.00	110.00	1.20×10^{-11}	10.92	1.338	
70.00	120.00	7.95×10^{-12}	11.10	1.350	

HCl与0.25mol/L H_3PO_4介质中，Fe^{3+}/Fe^{2+}电对电位从0.77V下降到0.51V，$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$电对的电位为1.05V，则此时滴定曲线的变色范围为$0.68<E<0.99V$。在该条件下二苯胺磺酸钠指示剂的变色范围正好在滴定曲线的突变范围之内，能够准确地指示反应理论终点的到达。

4.10　氧化还原容量法测定元素含量的计算

1.返滴定法被测元素含量的计算

使用返滴定法测定某成分或元素含量时，被测元素的百分含

量按如下公式计算

$$M_e\% = \frac{(c_{B_1}V_1 - c_{B_2}V_2) \times M/1000}{m_0} \times 100\% \quad (4\text{-}50)$$

式中 $M_e\%$——试样中被测元素的百分含量，%；

c_{B_1}、c_{B_2}——分别为第一、二种标准溶液的浓度，mol/L；

V_1、V_2——分别为第一、二种标准溶液所消耗的体积，ml；

M——被测元素的摩尔质量，g/mol；

m_0——试样的质量，g。

例 4-26 称取含钒锰钢试样1.000g，加酸溶解，氧化成铬酸后，加入38.00ml $c(FeSO_4)=0.1$mol/L标准溶液还原高价铬酸和钒酸，然后用 $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1$mol/L 标准溶液回滴，消耗14.60ml，试计算钢中铬的百分含量。

解 $M\left(\frac{1}{3}Cr\right)=51.996/3=17.332$g/mol

含钒锰钢中铬含量按（4-50）式计算

$$Cr\% = \frac{(38.00\times0.1000-14.60\times0.1000)\times17.332/1000}{1.000}\times100\%$$

$$=4.06\%$$

钢样中铬的百分含量为4.06%。

2.直接滴定时被测元素含量的计算

使用一种标准溶液直接滴定某元素时，可用标准溶液的物质的量浓度与被测元素的摩尔质量来计算

$$M_e\% = \frac{c_B \cdot V_B \cdot M/1000}{m_0} \times 100\% \quad (4\text{-}51)$$

式中 c_B——标准溶液的物质的量浓度，mol/L；

V_B——所消耗标准溶液的体积，ml；

M——被测元素的摩尔质量，g/mol；

m_s——试样的质量，g。

例 4-27 称取0.1000g铁矿石试样，加酸溶解，用氯化亚锡将三价铁还原为二价，用 $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.02mol/L$ 标准溶液滴定Fe^{2+}，共消耗了54.55ml $\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$ 标准溶液，试计算铁矿石中铁的百分含量。

解 $M(Fe)=55.847g/mol$

$$Fe\%=\frac{c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)V\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)\cdot M(Fe)/1000}{m_s}\times 100\%$$

$$=\frac{0.02\times 54.55\times 55.847/1000}{0.1000}\times 100\%$$

$$=60.93\%$$

铁矿石中铁的百分含量为60.93%。

3.使用标准溶液的滴定度来计算

当用被测元素百分含量的整倍数（如0.1%、1%、2%）表示标准溶液的滴定度时，可从所耗标准溶液的体积直接算出结果，计算式如下：

$$M_s\%=V\times T_{M_s\%} \qquad (4\text{-}52)$$

式中 V——所消耗标准溶液的体积，ml；

$T_{M_s\%}$——1ml标准溶液相当于被测元素的百分含量，%。

例 4-28 炉前分析钢中锰时，消耗了4.60ml 亚砷酸钠—亚硝酸钠标准溶液（$T_{Mn}=0.10\%$），试求钢中锰的百分含量。

解 $Mn\%=V\cdot T_{Mn}=4.60\times 0.10\%=0.46\%$

钢样中Mn含量为0.46%。

表 4-4　　标　准　电　位

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$Li^{+}+e=Li$	−3.045
$Ca(OH)_2+2e=Ca+2OH^{-}$	−3.02
$Sr(OH)_2\cdot 8H_2O+2e=Sr+2OH^{-}+8H_2O$	−2.99
$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O+2e=Ba+2OH^{-}+8H_2O$	−2.97
$K^{+}+e=K$	−2.925
$Rb^{+}+e=Rb$	−2.925
$Cs^{+}+e=Cs$	−2.923
$Ra^{+}+e=Ra$	−2.916
$Ba^{2+}+2e=Ba$	−2.906
$Sr^{2+}+2e=Sr$	−2.89
$Ca^{2+}+2e=Ca$	−2.866
$La(OH)_3+3e=La+3OH^{-}$	−2.80
$Lu(OH)_3+3e=Lu+3OH^{-}$	−2.72
$Na^{+}+e=Na$	−2.714
$Mg(OH)_2+2e=Mg+2OH^{-}$	−2.68
$ThO_2+2H_2O+4e=Th+4OH^{-}$	−2.64
$Sc(OH)_3+3e=Sc+3OH^{-}$	−2.6
$La^{3+}+3e=La$	−2.522
$HfO(OH)_2+H_2O+2e=Hf+4OH^{-}$	−2.50
$Ce^{3+}+3e=Ce$	−2.483
$Pr^{3+}+3e=Pr$	−2.462
$Nd^{3+}+3e=Nd$	−2.431
$Pm^{3+}+3e=Pm$	−2.423
$Pu(OH)_4+3e=Pu+3OH^{-}$	−2.42
$Sm^{3+}+3e=Sm$	−2.414
$Eu^{3+}+3e=Eu$	−2.407
$Gd^{3+}+3e=Gd$	−2.397
$Tb^{3+}+3e=Tb$	−2.391
$UO_2+2H_2O+4e=U+4OH^{-}$	−2.39
$Y^{3+}+3e=Y$	−2.372
$Mg^{2+}+2e=Mg$	−2.363
$Dy^{3+}+3e=Dy$	−2.353
$H_2AlO_3^{-}+H_2O+3e=Al+4OH^{-}$	−2.35
$Am^{3+}+3e=Am$	−2.320
$H_2ZrO_3+H_2O+4e=Zr+4OH^{-}$	−2.32

注　按电位大小顺序排列。

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$Ho^{3+}+3e=Ho$	−2.319
$Al(OH)_4^-+3e=Al+4OH^-$	−2.31
$Er^{3+}+3e=Er$	−2.296
$Tm^{3+}+3e=Tm$	−2.278
$Yb^{3+}+3e=Yb$	−2.267
$Lu^{3+}+3e=Lu$	−2.255
$\frac{1}{2}H_2+e=H^-$	−2.25
$U(OH)_4+e=U(OH)_3+OH^-$	−2.2
$U(OH)_4+3e=U+4OH^-$	−2.17
$H^++e=H(g)$	−2.1065
$Sc^{3+}+3e=Sc$	−2.077
$AlF_6^{3-}+3e=Al+6F^-$	−2.069
$Pu^{3+}+3e=Pu$	−2.037
$Th^{4+}+4e=Th$	−1.899
$N_2+2H_2O+4H^++2e=2(NH_2OH)H^+$	−1.87
$Np^{3+}+3e=Np$	−1.856
$Be^{2+}+2e=Be$	−1.847
$H_2PO_2^-+e=P+2OH^-$	−1.82
$U^{3+}+3e=U$	−1.80
$ThO_2+4H^++4e=Th+2H_2O$	−1.80
$H_2BO_3^-+H_2O+3e=B+4OH^-$	−1.79
$Ti^{2+}+2e=Ti$	−1.75
$SiO_3^{2-}+3H_2O+4e=Si+6OH^-$	−1.73
$HPO_3^{2-}+2H_2O+3e=P+5OH^-$	−1.71
$Hf^{4+}+4e=Hf$	−1.70
$HfO^{2+}+2H^++4e=Hf+H_2O$	−1.68
$Al^{3+}+3e=Al$	−1.67
$HPO_3^{2-}+2H_2O+2e=H_2PO_2^-+3OH^-$	−1.65
$Zr^{4+}+4e=Zr$	−1.53
$[Fe(CN)_6]^{4-}+2e=Fe+6CN^-$	−1.5
$Mn(OH)_2+2e=Mn+2OH^-$	−1.47
$ZnS+2e=Zn+S^{2-}$	−1.44
$ZrO_2+4H^++4e=Zr+2H_2O$	−1.43
$2SO_3^{2-}+2H_2O+2e=S_2O_4^{2-}+4OH^-$	−1.4

续表

电　极　反　应	E°(V)
$UO_2+4H^++4e=U+2H_2O$	−1.40
$As+3H_2O+3e=AsH_3+3OH^-$	−1.37
$MnCO_3+2e=Mn+CO_3^{2-}$	−1.35
$Cr(OH)_3+3e=Cr+3OH^-$	−1.3
$[Cr(CN)_6]^{3-}+e=[Cr(CN)_6]^{4-}$(在KCN溶液中)	−1.28
$Zn(CN)_4^{2-}+2e=Zn+4CN^-$	−1.26
$Zn(OH)_2+2e=Zn+2OH^-$	−1.245
$CdS+2e=Cd+S^{2-}$	−1.23
$H_2GaO_3^-+H_2O+3e=Ga+4OH^-$	−1.22
$ZnO_2^{2-}+2H_2O+2e=Zn+4OH^-$	−1.216
$CrO_2^-+2H_2O+3e=Cr+4OH^-$	−1.2
$SiF_6^{2-}+4e=Si+6F^-$	−1.2
$TiF_6^{2-}+4e=Ti+6F^-$	−1.19
$Mn^{2+}+2e=Mn$	−1.182
$In_2O_3+3H_2O+6e=2In+6OH^-$	−1.18
$V^{2+}+2e=V$	−1.18
$HV_2O_7^{3-}+16H_2O+30e=6V+33OH^-$	−1.15
$N_2+4H_2O+4e=N_2H_4+4OH^-$	−1.15
$HCOO(aq)+2H_2O+2e=HCHO(aq)+3OH^-$	−1.14
$Nb^{3+}+3e=Nb$	−1.099
$Cd(CN)_4^{2-}+2e=Cd+4CN^-$	−1.09
$ZnCO_3+2e=Zn+CO_3^{2-}$	−1.06
$BF_4^-+3e=B+4F^-$	−1.06
$PO_4^{3-}+2H_2O+2e=HPO_3^{2-}+3OH^-$	−1.05
$N_2O+5H_2O+4e=2NH_2OH+4OH^-$	−1.05
$MoO_4^{2-}+4H_2O+6e=Mo+8OH^-$	−1.05
$WO_4^{2-}+4H_2O+6e=W+8OH^-$	−1.05
$Tl_2S+2e=Tl+S^{2-}$	−1.04
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}+2e=Zn+4NH_3(aq)$	−1.03
$CoS(\beta)+2e=Co+S^{2-}$	−1.02
$FeS(\alpha)+2e=Fe+S^{2-}$	−1.01
$In(OH)_3+3e=In+3OH^-$	−1.0
$HGeO_3^-+2H_2O+4e=Ge+5OH^-$	−1.0
$PaO_2^++4H^++5e=Pa+2H_2O$	~−1.0
$PbS+2e=Pb+S^{2-}$	−0.98

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$CNO^- + H_2O + 2e = CN^- + 2OH^-$	−0.96
$Sn(OH)_3^{2-} + 2e = HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	−0.96
$Pu(OH)_4 + e = Pu(OH)_3 + OH^-$	−0.95
TiO_2(无定形) $+ 4H^+ + 4e = Ti + 2H_2O$	−0.95
$Cu_2S + 2e = 2Cu + S^{2-}$	−0.95
$CO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = HCO_2^- + 3OH^-$	−0.95
$SnS + 2e = Sn + S^{2-}$	−0.94
$CoS(\alpha) + 2e = Co + S^{2-}$	−0.93
$Te + 2e = Te^{2-}$	−0.92
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	−0.91
$PbS + 2e = Pb + S^{2-}$	−0.91
$HSnO_2^- + H_2O + 2e = Sn + 3OH^-$	−0.91
$Cd(CN)_4^{2-} + 2e = Cd + 4CN^-$	−0.90
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0.90
$P + 3H_2O + 3e = PH_3 + 3OH^-$	−0.88
$Fe(OH)_2 + 2e = Fe + 2OH^-$	−0.877
$V^{2+} + 3e = V$	−0.87
$TiO_2 + 4H^+ + 4e = Ti + 2H_2O$	−0.86
$NiS(\alpha) + 2e = Ni + S^{2-}$	−0.86
$SbS_2^- + 3e = Sb + 2S^{2-}$	−0.85
$NO_2^- + 2H_2O + 2e = N_2O_4 + 4OH^-$	−0.85
$SiO_2 + 4H^+ + 4e = Si + 2H_2O$	−0.84
$[Co(CN)_6]^{3-} + e = [Co(CN)_6]^{4-}$	−0.83
$PtS + 2e = Pt + S^{2-}$	−0.83
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	−0.828
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e = U + 2H_2O$	−0.82
$[Ni(CN)_4]^{2-} + e = [Ni(CN)_3]^{3-} + CN^-$	−0.82
$Cd(OH)_2 + 2e = Cd + 2OH^-$	−0.81
$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e = 2Ta + 5H_2O$	−0.81
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 2e = Zn$(汞齐) $+ SO_4^{2-}$	−0.799
$Se + 2e = Se^{2-}$	−0.78
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	−0.7628
$TlI + e = Tl + I^-$	−0.76
$CuS + 2e = Cu + S^{2-}$	−0.76
$FeCO_3 + 2e = Fe + CO_3^{2-}$	−0.755

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$AsS_3^- + 3e = As + 2S^{2-}$	−0.75
$CrCl_3^- + e = Cr + 2Cl^-$	−0.74
$CdCO_3 + 2e = Cd + CO_3^{2-}$	−0.74
$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	−0.73
$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e = B + 3H_2O$	−0.73
$N_2O_4^{2-} + 6H_2O + 4e = 2NH_2OH + 6OH^-$	−0.73
$Si + 4H_2O + 4e = SiH_4 + 4OH^-$	−0.73
$Te + 2H^+ + 2e = H_2Te$	−0.72
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	−0.71
$Ag_2S + 2e = 2Ag + S^{2-}$	−0.71
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	−0.71
$HgS + 2e = Hg + S^{2-}$	−0.70
$[Mn(CN)_6]^{3-} + e = [Mn(CN)_6]^{4-} + 2CN^-$	−0.7
$Ni(OH)_2 + 2e = Ni + 2OH^-$	−0.69
$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$	−0.68
$Ag_2S + H_2O + 2e = 2Ag + OH^- + SH^-$	−0.67
$Fe_2S_2 + 2e = 2FeS + S^{2-}$	−0.67
$SbO_2^- + 2H_2O + 3e = Sb + 4OH^-$	−0.66
$TlBr + e = Tl + Br^-$	−0.658
$Ga^{3+} + e = Ga^{2+}$	−0.65
$CoCO_3 + 2e = Co + CO_3^{2-}$	−0.632
$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e = 2Nb + 5H_2O$	−0.63
$U^{4+} + e = U^{3+}$	−0.61
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 6e = S^{2-} + 6OH^-$	−0.61
$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$	−0.60
$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	−0.60
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e = Cd + 4NH_3(aq)$	−0.597
$ReO_2^- + 2H_2O + 3e = ReO_2 + 4OH^-$	−0.594
$HCHO(aq) + 2H_2O + 2e = CH_3OH(aq) + 2OH^-$	−0.59
$ReO_2^- + 4H_2O + 7e = Re + 8OH^-$	−0.584
$NO_2^- + NO + e = 2NO_2^-$	−0.58
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	−0.58
$2CuS + 2e = Cu_2S + S^{2-}$	−0.58
$PbO + H_2O + 2e = Pb + 2OH^-$	−0.578
$ReO_3 + H_2O + 4e = Re + 4OH^-$	−0.576

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$TeO_3^{2-}+3H_2O+4e=Te+6OH^-$	−0.57
$Fe(OH)_3+e=Fe(OH)_2+OH^-$	−0.56
$PbS+H_2O+2e=Pb+OH^-+SH^-$	−0.56
$TlCl+e=Tl+Cl^-$	−0.557
$2NH_4^+ + 2e=2NH_3(aq)+H_2$	−0.55
$S_4^{2-}+2e=S+S_3$	−0.55
$HPbO_2^-+H_2O + 2e=Pb+3OH^-$	−0.54
$Ga^{3+}+3e=Ga$	−0.52
$S_3^{2-}+2e=2S^{2-}$	−0.51
$[Ag(CN)_2]^{2-}+e=Ag+3CN^-$	−0.51
$Sb+3H^++3e=SbH_3(g)$	−0.51
$H_3PO_2+H^++e=P+2H_2O$	−0.51
$S+2e=S^{2-}$	−0.508
$PbCO_3+2e=Pb+CO_3^{2-}$	−0.506
$H_3PO_3+2H^++2e=H_3PO_2+H_2O$	−0.50
$2CO_2+2H^++2e=H_2C_2O_4(aq)$	−0.49
$H_3PO_3+3H^++3e=P+3H_2O$	−0.49
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}+2e=Ni+6NH_3(aq)$	−0.48
$NO_2^- + H_2O+e=NO+2OH^-$	−0.46
$BiOOH+H_2O+3e=Bi+3OH^-$	−0.46
$ClO_2^- + H_2O+e=ClO_2(g)+2OH^-$	−0.45
$NiCO_3+2e=Ni + CO_3^{2-}$	−0.45
$In^{3+}+3=In^{2+}$	−0.45
$Fe^{2+}+2e=Fe$	−0.441
$CdSO_4\cdot 8/3H_2O+2e=Cd(Hg) + SO_4^{2-}$	−0.435
$Eu^{3+}+e=Eu^{2+}$	−0.43
$[Cu(CN)_2]^-+e=Cu+2CN^-$	−0.43
$[Co(NH_3)_6]^{2+}+2e=Co+6NH_3(aq)$	−0.422
$2H^+(=10^{-7}mol/L)+2e=H_2$	−0.414
$Cr^{3+}+e=Cr^{2+}$	−0.41
$Cd^{2+}+2e=Cd$	−0.402
$Hg(CN)_4^{2-}+2e=Hg+4CN^-$	−0.37
$Ti^{4+}+e=Ti^{3+}$	−0.37
$SeO_3^{2-}+3H_2O + 4e=Se+6OH^-$	−0.366
$PbI_2+2e=Pb+2I^-$	−0.365

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$Cu_2O+H_2O+2e=2Cu+2OH^-$	−0.361
$Se+2H^++2e=H_2Se$	−0.36
$PbSO_4+2e=Pb+SO_4^{2-}$	−0.355
$In^{3+}+e=In^{2+}$	−0.35
$Cu(En)_2^{2+}+e=Cu(En)^++En$	−0.35
$PbF_2+2e=Pb+2F^-$	−0.350
$TlOH+e=Tl+OH^-$	−0.344
$In^{3+}+3e=In$	−0.340
$InCl+e=In+Cl^-$	−0.34
$Tl^++e=Tl$	−0.338
$PtS+2H^++2e=Pt+H_2S$	−0.30
$Ag(CN)_2^-+e=Ag+2CN^-$	−0.30
$NO_3^-+5H_2O+6e=NH_2OH+7OH^-$	−0.30
$PbBr_2+2e=Pb+2Br^-$	−0.280
$Co^{2+}+2e=Co$	−0.277
$H_3PO_4+2H^++2e=H_3PO_3+H_2O$	−0.276
$HCNO+H^++e=\frac{1}{2}(CN)_2+H_2O$	−0.27
$Cu(CNS)+e=Cu+CNS^-$	−0.27
$PbCl_2+2e=Pb+2Cl^-$	−0.268
$CuS+2H^++2e=Cu+H_2S$	−0.259
$V^{3+}+e=V^{2+}$	−0.255
$VO_2^++4H^++5e=V+2H_2O$	−0.255
$Sb_2O_3+6H^++6e=2Sb+3H_2O$	−0.255
$Ni^{2+}+2e=Ni$	−0.250
$SnF_6^{2-}+4e=Sn+6F^-$	−0.25
$CH_3OH(aq)+H_2O+2e=CH_4+2OH^-$	−0.25
$HO_2^-+H_2O+e=OH+2OH^-$	−0.24
$2H_2SO_3+H^++2e=HS_2O_4^-+2H_2O$	−0.23
$N_2+5H^++4e=N_2H_5^+$	−0.23
$Cu(OH)_2+2e=Cu+2OH^-$	−0.224
$2SO_4^{2-}+4H^++2e=S_2O_6^{2-}+2H_2O$	−0.22
$Mo^{3+}+3e=Mo$	−0.2
$CuI+e=Cu+I^-$	−0.187
$2NO_3^-+2H_2O+4e=N_2O_2^{2-}+4OH^-$	−0.180

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$PbO_2+2H_2O+4e=Pb+4OH^-$	−0.16
$AgI+e=Ag+I^-$	−0.151
$GeO_2+4H^++4e=Ge+2H_2O$	−0.15
$Sn^{2+}+2e=Sn$	−0.140
$CO_2+2H^++2e=HCOOH(aq)$	−0.14
$NO_3^-+2H_2O+3e=NO+4OH^-$	−0.14
$CH_3COOH(aq)+2H^++2e=CH_3CHO(aq)+H_2O$	−0.13
$Pb^{2+}+2e=Pb$	−0.126
$CrO_4^{2-}+4H_2O+3e=Cr(OH)_3+5OH^-$	−0.12
$CO_2+2H^++2e=CO+H_2O$	−0.12
$[Cu(NH_3)_2]^++e=Cu+2NH_3$	−0.12
$2Cu(OH)_2+2e=Cu_2O+H_2O+2OH^-$	−0.09
$WO_3+6H^++6e=W+3H_2O$	−0.09
$O_2+H_2O+2e=HO_2^-+OH^-$	−0.076
$N_2O+H_2O+6H^++4e=2NH_3OH^+$	−0.05
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2e=Cu+4NH_3(aq)$	−0.05
$Tl(OH)_3+2e=TlOH+2OH^-$	−0.05
$MnO_2+H_2O+2e=Mn(OH)_2+2OH^-$	−0.05
$Hg_2I_2+2e=2Hg+2I^-$	−0.0405
$HgI_4^{2-}+2e=Hg+4I^-$	−0.04
$Ti^{4+}+e=Ti^{3+}$	−0.04
$AgCN+e=Ag+CN^-$	−0.04
$RuO_2+2H_2O+4e=Ru+4OH^-$	−0.04
$Fe^{3+}+3e=Fe$	−0.036
$Ag_2S+2H^++2e=2Ag+H_2S$	−0.036
$TeO_4^{2-}+2H_2O+2e=Te+6OH^-$	−0.02
$HCOOH(aq)+2H^++2e=HCHO(aq)+H_2O$	−0.01
$2De^++2e=De_2$	−0.0034
$H_2MoO_4(aq)+6H^++6e=Mo+4H_2O$	0.0
$MoO_4^{2+}+4H^++2e=Mo^{3+}+2H_2O$	0.0
$CuI_2^-+e=Cu+2I^-$	0.0
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+e=[Cu(NH_3)_2]^++2NH_3(aq)$	0.0
$2H^++2e=H_2$	0.00
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}+e=Ag+2S_2O_3^{2-}$	0.01

续表

电　极　反　应	E°(V)
$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$HOsO_5 + 4H_2O + 8e = Os + 9OH^-$	0.02
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e = [Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + C_2O_4^{2-}$	0.02
$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	0.03
$Ti(EDTA) + e = Ti(EDTA)^-$	0.03
$Rh_2O_3 + 3H_2O + 6e = 2Rh + 6OH^-$	0.04
$UO_2^{2+} + e = UO_2^+$	0.05
$CuBr_2^- + e = Cu + 2Br^-$	0.05
$CuCO_3 + 2e = Cu + CO_3^{2-}$	0.053
$P + 3H^+ + 3e = PH_3(g)$	0.06
$PbS + 2H^+ + 2e = Pb + H_2S$	0.07
$Pd(OH)_2 + 2e = Pd + 2OH^-$	0.07
$AgBr + e = Ag + Br^-$	0.073
$AgCNS + e = Ag + CNS^-$	0.09
$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	0.09
$HgO + H_2O + 2e = Hg + 2OH^-$	0.098
$Si + 4H^+ + 4e = SiH_4$	0.102
$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + e = [Ru(NH_3)_6]^{2+}$	0.10
$CO_2 + N_2 + 6H^+ + 6e = CO(NH_2)_2 + H_2O$	0.1
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e = 2NH_4OH + 2OH^-$	0.1
$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e = 2Ir + 6OH^-$	0.1
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e = [Co(NH_3)_6]^{2+}$	0.1
$TiO^{2+} + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O$	0.1
$Mn(OH)_3 + e = Mn(OH)_2 + OH^-$	0.1
$2NO + 2e = N_2O_2^{2-}$	0.1
$Hg_2O + H_2O + 2e = 2Hg + 2OH^-$	0.123
$CuCl + e = Cu + Cl^-$	0.124
$C + 4H^+ + 4e = CH_4$	0.13
$Hg_2Br_2 + 2e = 2Hg + 2Br^-$	0.139
$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	0.141
$Np^{4+} + e = Np^{3+}$	0.147
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0.15
$2NO_3^- + 3H_2O + 4e = N_2O + 6OH^-$	0.15
$Sb_2O_5 + 6H^+ + 6e = 2Sb + 3H_2O$	0.152
$BiCl_4^- + 3e = Bi + 4Cl^-$	0.16

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$Pt(OH)_2+2e=Pt+2OH^-$	0.18
$BiOCl+2H^++3e=Bi+H_2O+Cl^-$	0.16
$Cu^{2+}+e=Cu^+$	0.167
$SO_4^{2-}+4H^++2e=H_2SO_3+H_2O$	0.17
$S_4O_6^{2-}+2e=2S_2O_3^{2-}$	0.17
$ClO_3^-+H_2O+2e=ClO_2^-+2OH^-$	0.17
$CuCl_2^-+e=Cu+2Cl^-$	0.19
$Ag_4[Fe(CN)_6]+4e=4Ag+[Fe(CN)_6]^{4-}$	0.194
$2SO_4^{2-}+4H^++2e=S_2O_6^{2-}+2H_2O$	0.20
$S_2O_6^{2-}+4H^++2e=2H_2SO_3$	0.20
$Co(OH)_3+e=Co(OH)_2+OH^-$	0.20
$HgBr_4^{2-}+2e=Hg+4Br^-$	0.21
$SbO^++2H^++3e=Sb+H_2O$	0.212
$Hg_2(CNS)_2+2e=2Hg+2CNS^-$	0.22
$AgCl+e=Ag+Cl^-$	0.2223
$(CH_3)SO_2+2H^++2e=CH_3SO+H_2O$	0.23
$Ge^{2+}+2e=Ge$	0.23
$H_3AsO_3(aq)+3H^++3e=As+3H_2O$	0.24
$HCHO(aq)+2H^++2e=CH_3OH(aq)$	0.24
$HAsO_2+3H^++3e=As+2H_2O$	0.247
$PbO_2+H_2O+2e=PbO+2OH^-$	0.248
$Ru^{3+}+e=Ru^{2+}$	0.249
$Pb_3O_4+H_2O+2e=3PbO+2OH^-$	0.25
$ReO_3+4H^++4e=Re+2H_2O$	0.252
$IO_3^-+3H_2O+6e=I^-+6OH^-$	0.26
$N_2+8H^++6e=2NH_4^+$	0.26
$PuO_2(OH)_2+e=PuO_2OH+OH^-$	0.26
$Hg_2Cl_2+2e=2Hg+2Cl^-$	0.2676
$2SO_4^{2-}+10H^++8e=S_2O_3^{2-}+5H_2O$	0.29
$3PbO_2+2H_2O+4e=Pb_3O_4+4OH^-$	0.295
$[Ag(SO_3)_2]^{3-}+e=Ag+2SO_3^{2-}$	0.30
$BiO^++2H^++3e=Bi+H_2O$	0.32
$Hg_2CO_3+2e=2Hg+CO_3^{2-}$	0.32
$Co^{3+}+3e=Co$	0.33
$UO_2^{2+}+2e=UO_2$	0.33

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$(CN)_2+2H^++2e=2HCN$	0.33
$UO_2^{2+}+4H^++2e=U^{4+}+2H_2O$	0.334
$VO^{2+}+2H^++e=V^{3+}+H_2O$	0.337
$Ag_2O+H_2O+2e=2Ag+2OH^-$	0.344
$Cu^{2+}+2e=Cu$	0.345
$ClO_3^-+H_2O+2e=ClO_2^-+2OH^-$	0.35
$VO_2^++4H^++3e=V^{2+}+2H_2O$	0.360
$[Fe(CN)_6]^{3-}+e=[Fe(CN)_6]^{4-}$	0.36
$SO_4^{2-}+8H^++6e=S+4H_2O$	0.36
$ClO_4^-+H_2O+2e=ClO_3^-+2OH^-$	0.36
$ReO_4^-+8H^++7e=Re+4H_2O$	0.367
$AgIO_3+e=Ag+IO_3^-$	0.37
$Ti^{3+}+e=Ti^{2+}$	0.37
$[Ag(NH_3)_2]^++e=Ag+2NH_3(aq)$	0.373
$HgCl_4^{2-}+2e=Hg+4Cl^-$	0.38
$Hg(IO_3)_2+2e=Hg+2IO_3^-$	0.40
$2H_2SO_3+2H^++4e=S_2O_3^{2-}+3H_2O$	0.40
$FeF_6^{3-}+e=Fe^{2+}+6F^-$	0.4
$O_2+2H_2O+4e=4OH^-$	0.401
$Hg_2C_2O_4+2e=2Hg+C_2O_4^{2-}$	0.417
$NH_2OH+2H_2O+2e=NH_4OH+2OH^-$	0.42
$Tl_2SO_4+2e=2Tl(Hg)+SO_4^{2-}$	0.436
$H_2N_2O_2+6H^++4e=2NH_3OH^+$	0.44
$RhCl_6^{3-}+3e=Rh+6Cl^-$	0.44
$Ag_2CrO_4+2e=2Ag+CrO_4^{2-}$	0.446
$Ru^{2+}+2e=Ru$	0.45
$2BrO^-+2H_2O+2e=Br_2+4OH^-$	0.45
$H_2SO_3+4H^++4e=S+3H_2O$	0.45
$W(CN)_8^{3-}+e=W(CN)_8^{4-}$	0.457
$Ag_2C_2O_4+2e=2Ag+C_2O_4^{2-}$	0.47
$Ag_2CO_3+2e=2Ag+CO_3^{2-}$	0.47
$TcO_4^-+8H^++7e=Tc+4H_2O$	0.472
$MoO_2^++2H^++e=MoO^{3+}+H_2O$	0.48
$4H_2SO_3+4H^++6e=S_4O_6^{2-}+6H_2O$	0.48
$Sb_2O_5+2H^++2e=Sb_2O_4+H_2O$	0.48

续表

电　极　反　应	E^*(V)
$Ag_2MoO_4+2e=2Ag+MoO_4^{2-}$	0.49
$NiO_2+2H_2O+2e=Ni(OH)_2+2OH^-$	0.49
$IO^-+H_2O+2e=I^-+2OH^-$	0.49
$AuI+e=Au+I^-$	0.50
$H_2N_2O_2+6H^++4e=2NH_3OH^+$	0.50
$AuO_2^-+2H_2O+3e=Au+4OH^-$	0.5
$S_2O_3^{2-}+6H^++4e=2S+3H_2O$	0.5
$ReO_4^-+4H^++3e=ReO_2+2H_2O$	0.51
$ClO_4^-+4H_2O+8e=Cl^-+8OH^-$	0.51
$C_2H_4+2H^++2e=C_2H_6$	0.52
$2ClO^-+2H_2O+2e=Cl_2+4OH^-$	0.52
$Cu^++e=Cu$	0.522
$TeO_2+4H^++4e=Te+2H_2O$	0.529
$Ag_2WO_4+2e=2Ag+WO_4^{2-}$	0.53
$I_2(s)+2e=2I^-$	0.534
$I_3^-+2e=3I^-$	0.535
$BrO_2^-+2H_2O+4e=BrO^-+4OH^-$	0.54
$Hg_2CrO_4+2e=2Hg+CrO_4^{2-}$	0.54
$AgBrO_3+e=Ag+BrO_2^-$	0.55
$UO_2^++4H^++e=U^{4+}+2H_2O$	0.55
$H_3AsO_4+2H^++2e=H_3AsO_3+H_2O$	0.559
$TeO(OH)^++3H^++4e=Te+2H_2O$	0.559
$IO_3^-+2H_2O+4e=IO^-+4OH^-$	0.56
$Cu^{2+}+Cl^-+e=CuCl$	0.56
$MnO_2^-+e=MnO_4^{2-}$	0.564
$AgNO_2+e=Ag+NO_2^-$	0.564
$Te^{4+}+4e=Te$	0.568
$MnO_2^-+2H_2O+3e=MnO_2+4OH^-$	0.57
$2AgO+H_2O+2e=Ag_2O+2OH^-$	0.57
$S_2O_4^{2-}+4H^++2e=2H_2SO_3$	0.57
$CH_3OH(aq)+2H^++2e=CH_4+H_2O$	0.58
$MnO_4^{3-}+2H_2O+2e=MnO_2+4OH^-$	0.58
$PtBr_4^{2-}+2e=Pt+4Br^-$	0.58
$Sb_2O_6+6H^++4e=2SbO^++3H_2O$	0.581
$ClO_2^-+H_2O+2e=ClO^-+2OH^-$	0.59

续表

电　极　反　应	E°(V)
$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}+4H^++4e=[H_4SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$	0.59
$OsCl_6^{2-}+3e=Os+6Cl^-$	0.6
$Rh^{3+}+e=Rh^{2+}$	0.6
$PdBr_4^{2-}+2e=Pd+4Br^-$	0.60
$RuCl_5^{2-}+3e=Ru+5Cl^-$	0.60
$RuO_4^-+e=RuO_4^{2-}$	0.60
$TcO_2+4H^++2e=Tc^{2+}+2H_2O$	0.6
$BrO_3^-+3H_2O+6e=Br^-+6OH^-$	0.61
$Hg_2SO_4+2e=2Hg+SO_4^{2-}$	0.615
$ClO_3^-+3H_2O+6e=Cl^-+6OH^-$	0.62
$HNO_2+5H^++4e=NH_2OH^++H_2O$	0.62
$I_2(aq)+2e=2I^-$	0.621
$PtBr_6^{2-}+2e=PtBr_4^{2-}+2Br^-$	0.63
$2HgCl_2+2e=Hg_2Cl_2+2Cl^-$	0.63
$PdCl_4^{2-}+2e=Pd+4Cl^-$	0.64
$TeCl_6^{2-}+4e=Te+6Cl^-$	0.646
$AgCH_3COO+e=Ag+CH_3COO^-$	0.643
$Au(CNS)_2^-+2e=Au(CNS)_2^-+2CNS^-$	0.645
$Ag_2SO_4+2e=2Ag+SO_4^{2-}$	0.653
$Cu^{2+}+Br^-+e=CuBr$	0.657
$HN_3+11H^++8e=3NH_4^+$	0.66
$Au(CNS)_4^-+3e=Au+4CNS^-$	0.66
$ClO_3^-+H_2O+2e=ClO^-+2OH^-$	0.66
$Sb_2O_4+4H^++2e=2SbO^++2H_2O$	0.68
$RuCl_3+3e=Ru+3Cl^-$	0.68
$O_2+2H^++2e=H_2O_2$	0.682
$Cu^{2+}+2I^-+e=CuI_2^-$	0.690
$Au(CNS)_2^-+e=Au+2CNS^-$	0.69
$C_6H_6O_2+2H^++2e=C_6H_4O_2$	0.699
$H_3IO_6^{2-}+2e=IO_3^-+3OH^-$	0.70
$Te+2H^++2e=H_2Te$	0.70
$H_3AuO_3^-+H_2O+3e=Au+4OH^-$	0.7
$IrO_2+4H^++e=Ir^{3+}+2H_2O$	0.7
$2NO+2H^++2e=H_2N_2O_2$	0.71
$PtCl_6^{2-}+2e=PtCl_4^{2-}+2Cl^-$	0.72

续表

电　极　反　应	E°(V)
$IrCl_6^{3-}+3e=Ir+6Cl^-$	0.72
$PtCl_4^{2-}+2e=Pt+4Cl^-$	0.73
$[Mo(CN)_8]^{3-}+e=[Mo(CN)_8]^{4-}$	0.73
$TcO_4^-+4H^++3e=TcO_2+2H_2O$	0.738
$H_2SeO_3+4H^++4e=Se+3H_2O$	0.740
$2NH_2OH+2e=N_2H_4+2OH^-$	0.74
$Ag_2O_3+H_2O+2e=2AgO+2OH^-$	0.74
$H_3SbO_4+2H^++2e=H_3SbO_3+H_2O$	0.75
$NpO_2^++4H^++e=Np^{4+}+2H_2O$	0.75
$BrO^-+H_2O+2e=Br^-+2OH^-$	0.76
$(CNS)_2+2e=2CNS^-$	0.77
$IrCl_6^{2-}+3e=Ir+6Cl^-$	0.77
$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$	0.771
$Hg_2^{2+}+2e=2Hg$	0.792
$RuO_4+4H^++4e=Ru+2H_2O$	0.79
$Ag^++e=Ag$	0.7994
$2NO_2^-+4H^++2e=N_2O_4+2H_2O$	0.80
$Pd(OH)_4+2e=Pd(OH)_3+2OH^-$	0.8
$O_2+4H^+(10^{-7}mol/L)+4e=2H_2O$	0.815
$AuBr_2^-+2e=Au+2Br^-$	0.82
$Pb^{4+}+4e=Pb$	0.84
$OsO_4+8H^++8e=Os+4H_2O$	0.85
$Hg^{2+}+2e=Hg$	0.850
$2HNO_2+4H^++4e=H_2N_2O_2+2H_2O$	0.86
$Cu^{2+}+I^-+e=CuI$	0.86
$HNO_2+7H^++6e=NH_4^++2H_2O$	0.86
$AuBr_4^-+3e=Au+4Br^-$	0.87
$2IBr_2^-+2e=I_2+4Br^-$	0.87
$HO_2^-+H_2O+2e=3OH^-$	0.88
$N_2O_4+2e=2NO_2^-$	0.88
$ClO^-+H_2O+2e=Cl^-+2OH^-$	0.89
$CoO_2+H_2O+2e=CoO+2OH^-$	0.9
$FeO_4^{2-}+2H_2O+3e=FeO_2^-+4OH^-$	0.9
$2Hg^{2+}+2e=Hg_2^{2+}$	0.920
$PuO_2^{2+}+e=PuO_2^+$	0.93

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$IrO_2+4H^++4e=Ir+2H_2O$	0.93
$ClO_2(aq)+e=ClO_2^-$	0.936
$FeO(OH)+3H^++e=Fe^{2+}+2H_2O$	0.939
$NO_3^-+3H^++2e=HNO_2+H_2O$	0.94
$ClO_2(g)+e=ClO_2^-$	0.954
$NO_3^-+4H^++3e=NO+2H_2O$	0.96
$AuCl_4^-+2e=AuCl_2^-+2Cl^-$	0.96
$AuBr_4^-+e=Au+2Br^-$	0.96
$Pu^{4+}+e=Pu^{3+}$	0.97
$Pt(OH)_2+2H^++2e=Pt+2H_2O$	0.98
$HIO+H^++2e=I^-+H_2O$	0.99
$IrBr_6^{2-}+e=IrBr_6^{3-}$	0.99
$RuO_4+e=RuO_4^-$	0.99
$VO_2^++2H^++e=VO^{2+}+H_2O$	0.999
$HNO_2+H^++e=NO+H_2O$	1.00
$AuCl_4^-+3e=Au+4Cl^-$	1.00
$IrCl_6^{2-}+e=IrCl_6^{3-}$	1.017
$H_6TeO_6+2H^++2e=TeO_2+4H_2O$	1.02
$2IBr(aq)+2e=I_2+2Br^-$	1.02
$N_2O_4+4H^++4e=2NO+2H_2O$	1.03
$PuO_2^{2+}+4H^++2e=Pu^{4+}+2H_2O$	1.04
$2ICl_2(s)+6e=I_2(s)+6Cl^-$	1.05
$ICl_2^-+e=\frac{1}{2}I_2+2Cl^-$	1.06
$Se_2Cl_2+2e=2Se+2Cl^-$	1.06
$Br_2(l)+2e=2Br^-$	1.0652
$N_2O_4+2H^++2e=2HNO_2$	1.07
$IO_3^-+6H^++6e=I^-+3H_2O$	1.085
$Cu^{2+}+2CN^-+e=Cu(CN)_2^-$	1.12
$AuCl_2^-+e=Au+2Cl^-$	1.13
$IO_3^-+5H^++4e=HIO+2H_2O$	1.14
$PuO_2^+ +4H^++e=Pu^{3+}+2H_2O$	1.15
$SeO_4^{2-}+4H^++2e=H_2SeO_3+H_2O$	1.15
$NpO_2^{2+}+e=NpO_2^+$	1.15
$ClO_3^-+2H^++e=ClO_2+H_2O$	1.15

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$Ir^{3+}+3e=Ir$	~1.15
$Ag_2O+2H^++2e=2Ag+H_2O$	1.17
$CCl_4+4H^++4e=C+4Cl^-$	1.18
$ClO_4^-+2H^++2e=ClO_3^-+H_2O$	1.19
$ICl(aq)+2e=I_2(s)+2Cl^-$	1.19
$IO_3^-+6H^++5e=\frac{1}{2}I_2+3H_2O$	1.195
$HCrO_4^-+7H^++3e=Cr^{3+}+4H_2O$	1.195
$Pt^{2+}+2e=Pt$	~1.2
$ClO_3^-+3H^++2e=HClO_2+H_2O$	1.21
$O_2+4H^++4e=2H_2O$	1.229
$IO_3^-+6H^++2Cl^-+4e=ICl_2^-+3H_2O$	1.23
$S_2Cl_2+2e=2S+2Cl^-$	1.23
$MnO_2+4H^++2e=Mn^{2+}+2H_2O$	1.23
$Fe_2O_3+6H^++2e=3Fe^{2+}+4H_2O$	1.230
$O_3+H_2O+2e=O_2+2OH^-$	1.24
$2NO_3^-+12H^++10e=N_2+6H_2O$	1.24
$H_4IO_6^-+7H^++6e=I^-+6H_2O$	~1.24
$Tl^{3+}+2e=Tl^+$	1.25
$AmO_2^+ +4H^++e=Am^{4+}+2H_2O$	1.26
$N_2H_5^++3H^++2e=2NH_4^+$	1.275
$ClO_2+H^++e=HClO_2$	1.275
$PdCl_4^{2-}+2e=PdCl_2^{2-}+2Cl^-$	1.288
$2HNO_2+4H^++4e=N_2O+3H_2O$	1.29
$HBrO+H^++2e=Br^-+H_2O$	1.33
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$	1.33
$ClO_3^-+8H^++7e=\frac{1}{2}Cl_2+4H_2O$	1.34
$NH_3OH^++2H^++2e=NH_4^++H_2O$	1.35
$N_2O_4+8H^++8e=N_2+4H_2O$	1.35
$Cl_2+2e=2Cl^-$	1.3595
$Tl^{3+}+Cl^-+2e=TlCl$	1.36
$IO_4^-+8H^++8e=I^-+4H_2O$	1.4
$RhO^{2+}+2H^++e=Rh^{3+}+H_2O$	1.4
$CeO_2+4H^++e=Ce^{3+}+H_2O$	1.4

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$AgO+H^{+}+e=\frac{1}{2}Ag_2O+\frac{1}{2}H_2O$	1.41
$Au^{3+}+2e=Au^{+}$	1.41
$2NH_3OH^{+}+H^{+}+2e=N_2H_5^{+}+2H_2O$	1.42
$BrO_3^{-}+6H^{+}+6e=Br^{-}+3H_2O$	1.44
$2HNO_2+6H^{+}+6e=N_2+4H_2O$	1.44
$Au(OH)_3+3H^{+}+3e=Au+3H_2O$	1.45
$ClO_3^{-}+5H^{+}+6e=Cl^{-}+3H_2O$	1.45
$HIO+H^{+}+e=\frac{1}{2}I_2+H_2O$	1.45
$PbO_2+4H^{+}+2e=Pb^{2+}+2H_2O$	1.455
$ClO_3^{-}+6H^{+}+5e=\frac{1}{2}Cl_2+3H_2O$	1.47
$HClO+H^{+}+2e=Cl^{-}+H_2O$	1.49
$Au^{3+}+3e=Au$	1.50
$HO_2+H^{+}+e=H_2O_2$	1.5
$Mn^{3+}+e=Mn^{2+}$	1.51
$MnO_3^{-}+8H^{+}+5e=Mn^{2+}+4H_2O$	1.51
$BrO_3^{-}+6H^{+}+5e=\frac{1}{2}Br_2+3H_2O$	1.52
$HClO_2+3H^{+}+4e=Cl^{-}+2H_2O$	1.56
$HBrO+H^{+}+e=\frac{1}{2}Br_2+H_2O$	1.59
$2NO+2H^{+}+2e=N_2O+H_2O$	1.59
$Bi_2O_4+4H^{+}+2e=2BiO^{+}+2H_2O$	1.59
$H_5IO_6+H^{+}+2e=IO_3^{-}+3H_2O$	1.6
$BK^{3+}+e=BK^{2+}$	1.62
$2HClO+2H^{+}+2e=Cl(g)+2H_2O$	1.63
$AmO_2^{+}+e=AmO_2$	1.64
$HClO_2+2H^{+}+2e=HClO+H_2O$	1.64
$2NO+4H^{+}+4e=N_2+2H_2O$	1.68
$NiO_2+4H^{+}+2e=Ni^{2+}+2H_2O$	1.68
$Au^{+}+e=Au$	1.68
$PbO_2+SO_4^{2-}+4H^{+}+2e=PbSO_4+2H_2O$	1.685
$AmO_2^{2+}+4H^{+}+3e=Am^{3+}+2H_2O$	1.69
$Pb^{4+}+2e=Pb^{2+}$	1.69

续表

电　极　反　应	$E^{\ominus}$(V)
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1.695
$AmO_2^+ + 4H^+ + 2e = Am^{3+} + 2H_2O$	1.725
$Ag_2O_3 + 6H^+ + 4e = 2Ag^+ + 3H_2O$	1.76
$N_2O + 2H^+ + 2e = N_2 + H_2O$	1.77
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77
$BiO_3^- + 6H^+ + 2e = Bi^{3+} + 3H_2O$	1.8
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O$	1.9
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1.95
$NH_3 + 3H^+ + 2e = NH_4^+ + H_2$	1.96
$Ag^{2+} + e = Ag^+$	1.98
$OH + e = OH^-$	2.0
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2.01
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
$F_2O + 2H^+ + 4e = H_2O + 2F^-$	2.1
$Am^{4+} + e = Am^{3+}$	2.18
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	2.26
$O(g) + 2H^+ + 2e = H_2O$	2.42
$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e = N_2 + 2H_2O$	2.65
$OH + H^+ + e = H_2O$	2.8
$F_2 + 2e = 2F^-$	2.87
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF(aq)$	3.06

表 4-5　　若干离子电对的条件电位

半反应式	E°	$E^{\circ\prime}$	条件	
			(mol/L)	介质
$Ag^{+}+e=Ag$	0.7994	0.792	1	$HClO_4$
		0.77	1	H_2SO_4
		0.228	1	HCl
		0.59	1	NaOH
$Ag^{++}+e=Ag^{+}$	1.98	2.00	4	$HClO_4$
		1.927	4	HNO_3
$H_3AsO_4+2H^{+}+2e=HAsO_2+2H_2O$	0.559	0.557	1	HCl、$HClO_4$
		0.07	1	NaOH
		−0.16	5	NaOH
$Au^{3+}+2e=Au^{+}$	1.41	1.27	0.5	H_2SO_4(氯化金饱和)
		1.26	1	HNO_3(氯化金饱和)
		0.93	1	HCl
$Ce^{4+}+e=Ce^{3+}$		1.70	1	$HClO_4$
		1.71	2	$HClO_4$
		1.73	2.4	$HClO_4$
		1.75	4	$HClO_4$
		1.82	6	$HClO_4$
		1.87	8	$HClO_4$
		1.61	1	HNO_3

续表

半反应式	$E^{\ominus}$	$E^{\ominus\prime}$	条件 (mol/L)	条件 介质
$Ce^{4+}+e=Ce^{3+}$		1.62	2	HNO_3
		1.61	4	HNO_3
		1.56	8	HNO_3
		1.46	0.5	H_2SO_4
		1.44	1	H_2SO_4
		1.43	2	H_2SO_4
		1.42	4	H_2SO_4
		1.28	1	HCl
$Cl_2+2e=2Cl^-$		0.06	2.5	K_2CO_3
	1.3595	1.54	0.3	HCl
		1.39	1	HCl
		1.26	4	HCl
		1.13	8	HCl
		1.04	12	HCl
$Co^{3+}+e=Co^{2+}$	1.95	1.80	1	HNO_3
		1.84	3	HNO_3
		1.85	4	HNO_3
		1.80	1	H_2SO_4
		1.82	8	H_2SO_4

续表

半反应式	$E^{\ominus}$	$E^{\ominus\prime}$	条件 (mol/L)	条件 介质
$Co^{3+}+e=Co^{2+}$		1.95	4	$HClO_4$
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$	1.33	0.93	0.1	HCl
		0.97	0.5	HCl
		1.00	1	HCl
		1.05	2	HCl
		1.08	3	HCl
		1.15	4	HCl
		0.92	0.1	H_2SO_4
		1.03	0.5	H_2SO_4
		1.08	1	H_2SO_4
		1.11	2	H_2SO_4
		1.15	4	H_2SO_4
		1.30	6	H_2SO_4
		1.35	8	H_2SO_4
		0.84	0.1	$HClO_4$
		1.025	1	$HClO_4$
		1.27	1	HNO_3
		1.50	13	H_3PO_4
$Cr(\text{III})+e=Cr(\text{II})$	−0.41	−0.26	饱和	$CaCl_2$

续表

半反应式	$E^{\ominus}$	$E^{\ominus\prime}$	条件	
			(mol/L)	介质
$Cr(Ⅲ)+e=Cr(Ⅱ)$		−0.37	0.1～0.5	H_2SO_4
		−0.40	5	HCl
$Cr(CN)_6^{3-}+e=Cr(CN)_6^{4-}$	−1.28	−1.14	1	KCN
$Cu^{2+}+e=Cu^{+}$	0.167	+0.52	1	KBr
		+0.3	0.1	(吡啶+吡啶盐)
		+0.01	1	$NH_3+NH_4^+$
$Cu(C_2O_4)_2^{2-}+2e=Cu+2C_2O_4^{2-}$		+0.06	1	$K_2C_2O_4$
$Cu(EDTA)^{2-}+2e=Cu+EDTA^{4-}$		+0.13	0.1	EDTA pH4～5
$Eu(Ⅲ)+e=Eu(Ⅱ)$		−0.43	0.1	HCOOH
		−0.92	0.1	EDTA pH6～8
$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$	0.771	0.73	0.1	HCl
		0.72	0.5	HCl
		0.70	1	HCl
		0.69	2	HCl
		0.68	3	HCl
		0.66	4	HCl
		0.64	5	HCl
		0.53	10	HCl
		0.68	0.1～1	H_2SO_4

续表

半反应式	E°	$E^{\circ\prime}$	条件 (mol/L)	条件 介质
$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$		0.69	2	H_2SO_4
		0.69	4	H_2SO_4
		0.70	5	H_2SO_4
		0.735	0.1～1	$HClO_4$
		0.74	0.2	HNO_3
		0.70	1	HNO_3
		0.51	1	$HCl+0.25$ H_3PO_4
		0.46	2	H_3PO_4
		0.38	13	H_3PO_4
		0.01	1	$K_2C_2O_4$
		−0.68	1	NaOH
$Fe(EDTA)^{-}+e=Fe(EDTA)^{2-}$		0.12	0.1	EDTA pH4～6
$Fe(CN)_6^{3-}+e=Fe(CN)_6^{4-}$	0.36	0.48	0.01	HCl
		0.56	0.1	HCl
		0.71	1	HCl
		0.72	1	$HClO_4$
		0.72	1	H_2SO_4
		0.46	0.01	NaOH
		0.52	5	NaOH

续表

半反应式	E°	$E^{\circ\prime}$	条件	
			(mol/L)	介质
$Hg_2^{2+}+2e=2Hg$	0.792	0.776	1	$HClO_4$
		0.66	4	$HClO_4$
$Hg_2Cl_2+2e=2Hg+2Cl^-$	0.2676	0.274	1	HCl
		0.336	0.1	KCl
		0.283	1	KCl
		0.244	饱和	KCl
$I_2(aq)+2e=2I^-$	0.621	0.6276	0.5	H_2SO_4
		0.60	3	HCl
		0.52	6	HCl
$MnO_4^-+8H^++5e=Mn^{2+}+4H_2O$	1.51	1.45	1	$HClO_4$
$MnO_4^-+4H^++3e=MnO_2+2H_2O$	1.695	1.65	0.5	H_2SO_4
		1.60	1	HNO_3、$HClO_4$
$Mn^{3+}+2e=Mn^{2+}$	1.51	1.488	7.5	H_2SO_4
$Mo^{6+}+e=Mo^{5+}$		0.70	8	HCl
		0.53	2	HCl
		0.43	1.1	HCl
		0.53	9.2	H_2SO_4
		0.40	0.5	H_2SO_4
		0.41	1	H_3PO_4

续表

半反应式	E°	$E^{\circ\prime}$	条件	
			(mol/L)	介质
$Mo^{VI}+e=Mo^{V}$		0.68	13	H_3PO_4
$Mo^{V}+2e=Mo^{III}$(红)		0.11	2	HCl
		0.27	8	HCl
		0.23	8.7	H_2SO_4
		−0.01	0.45	H_2SO_4
$Mo^{V}+2e=Mo^{III}$(绿)		−0.25	2	HCl
$Mo^{IV}+4e=Mo$		0.685	13	H_3PO_4
$NbO^{3+}+2H^{+}+2e=Nb^{3+}+2H_2O$		−0.34	2～6	HCl
		−0.38	5～9	H_2SO_4
$NpO_2^{2+}+e=NpO_2^{+}$	1.15	1.14	1	HCl
		1.137	1	$HClO_4$
$Np(V)+e=Np(IV)$		0.739	1	$HClO_4$
$Np(IV)+e=Np(III)$		0.14	1	HCl
		0.15	1	$HClO_4$
$Os(VIII)+4e=Os(IV)$		0.79	5	HCl
$Os(VI)+2e=Os(IV)$		0.66	0.5	HCl
		0.84	5	HCl
		0.97	9	HCl
$Os(IV)+e=Os(III)$		0.35	2	HBr

续表

半反应式	E°	$E^{\circ\prime}$	条件	
			(mol/L)	介质
$Os(\mathrm{IV})+e=Os(\mathrm{III})$		0.37	0.5	HCl
		−0.04	5	HCl
$Pb^{4+}+2e=Pb^{2+}$	1.69	1.8	1～8	HNO_3
		1.66	1.1	$HClO_4$
$Pb^{2+}+2e=Pb$	−0.126	−0.14	1	$HClO_4$
		−0.32	1	NaAc
$Pd^{2+}+2e=Pd$		0.987	4	$HClO_4$
$PtCl_4^{2-}+2e=PtCl_4^{3-}+2Cl^-$	0.72	0.720	1	NaCl
		0.79	0.1	KCl
		0.71	3	H_2SO_4
$Pu(\mathrm{IV})+e=Pu(\mathrm{III})$	0.97	0.970	1	HCl
		0.92	1	HNO_3
		0.75	1	H_2SO_4
		0.50	1	HF
		0.40	1	HAc—NaAc
$PuO_2^{2+}+4H^++2e=Pu^{4+}+2H_2O$	1.04	1.05	1	HCl
		1.04	1	$HClO_4$
$Rh(\mathrm{III})+2e=Rh(\mathrm{I})$		1.5	0.1	H_2SO_4
$Rh(\mathrm{IV})+e=Rh(\mathrm{III})$	1.4	1.43	0.5	H_2SO_4

续表

半反应式	E°	$E^{\circ\prime}$	条件 (mol/L)	条件 介质
$Ru(\mathrm{IV})+e=Ru(\mathrm{III})$		0.91	0.5	HCl
		0.86	2	HCl
$Sb(\mathrm{V})+2e=Sb(\mathrm{III})$		0.75	3.5	HCl
		0.82	6	HCl
		−0.428	3	KOH
		−0.589	10	KOH
$Sn^{4+}+2e=Sn$	−0.140	−0.16	1	$HClO_4$
		−0.20	1	HCl
		−0.20	0.5	H_2SO_4
$Sn^{4+}+2e=Sn^{2+}$	0.15	0.07	0.1	HCl
		0.14	1	HCl
		0.154		HCl延至$I=0$
$Ti(\mathrm{IV})+e=Ti(\mathrm{III})$	0.1	−0.01	0.1	H_2SO_4
		0.04	1	H_2SO_4
		0.12	2	H_2SO_4
		0.20	4	H_2SO_4
		−0.04	1	HCl
		0.09	3	HCl
		0.125	4	HCl

续表

半反应式	E°	$E^{\circ\prime}$	条件	
			(mol/L)	介质
$Ti(\text{Ⅳ})+e=Ti(\text{Ⅲ})$		0.169	6	HCl
		0.221	8	HCl
		−0.05	1	H_3PO_4
		−0.15	5	H_3PO_4
		−0.24	0.1	KCNS
$Tl(\text{Ⅲ})+2e=Tl(\text{Ⅰ})$	1.25	1.26	1	$HClO_4$
		1.23	0.5～3	HNO_3
		1.22	0.5～5	H_2SO_4
		0.78	0.5～1	HCl
		0.65	1	KBr
$U(\text{Ⅵ})+2e=U(\text{Ⅳ})$	0.334	0.35	1	HCl
		0.42	0.05～0.5	H_2SO_4
		0.47	1	H_3PO_4
$U(\text{Ⅳ})+e=U(\text{Ⅲ})$	−0.61	−0.63	1	HCl、$HClO_4$
		−0.63	0.1	$HCl+H_2SO_4$
		−0.85	0.5	H_2SO_4
$V(\text{Ⅴ})+e=V(\text{Ⅳ})$	0.999	0.94	1	H_3PO_4
		1.21	12	H_3PO_4
		1.30	9	$HClO_4$

续表

半反应式	$E^{\ominus}$	$E^{\ominus\prime}$	条件	
			(mol/L)	介质
$V(\text{Ⅳ})+e=V(\text{Ⅲ})$	0.337	0.39	1	H_3PO_4
		0.36	1	H_2SO_4
		0.70	12	H_3PO_4
$V(\text{Ⅲ})+e=V(\text{Ⅱ})$	−0.255	−0.28	1	HCl
		−0.27	1	$HClO_4$
		−0.27	1	H_2SO_4
		−0.217	0.1~1	NH_4CNS
$W(\text{Ⅵ})+e=W(\text{Ⅴ})$		0.26	12	HCl
		0.22	1	H_3PO_4
$W(\text{Ⅴ})+e=W(\text{Ⅳ})$		−0.3	12	HCl
$W(\text{Ⅴ})+2e=W(\text{Ⅲ})$(绿)		+ 0.1	12	HCl
(红)		−0.2	12	HCl

表 4-6　　氧化还原半反应的平衡常数(K_r)

氧化还原体系	$\lg K_r$	E°(V)
$Ag^+ + e = Ag$	13.51	0.7994
$\frac{1}{2}Ag_2O + \frac{1}{2}H_2O + e = Ag + OH^-$	5.7	0.34
$\frac{1}{2}Ag_2O_3 + 3H^+ + 2e = Ag^+ + \frac{3}{2}H_2O$	59.5	1.76
$AgCl + e = Ag + Cl^-$	3.758	0.2223
$AgBr + e = Ag + Br^-$	1.20	0.071
$AgI + e = Ag + I^-$	−2.57	−0.152
$Ag_2S + 2e = 2Ag + S^{2-}$	−24	−0.71
$Al^{3+} + 3e = Al$	−84.2	−1.66
$\frac{1}{2}As_2O_3 + 3H^+ + 3e = As + \frac{3}{2}H_2O$	11.9	0.235
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As + 2H_2O$	12.55	0.2475
$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	−31	−0.61
$Au^{III} + 3e = Au$	76	1.50
$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e = Au + 3H_2O$	73.5	1.45
$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$	50.7	1.00
$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$	−10	−0.6
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	−98.4	−2.91
$Be^{2+} + 2e = Be$	−62.5	−1.85
$BiOCl + 2H^+ + 3e = Bi + Cl^- + H_2O$	8.1	0.16
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	127.0	1.50
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	62	−0.61
$HBrO + H^+ + e = \frac{1}{2}Br_2 + H_2O$	27	1.6
$\frac{1}{2}Br_2 + e = Br^-$	17.9	1.06
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	−97.0	−2.87
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	−13.63	−0.403
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$(1mol/L $HClO_4$)	29.4	1.74
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	40.2	1.19
$ClO_3^- + 2H^+ + e = ClO_2 + H_2O$	19.5	1.15

续表

氧 化 还 原 体 系	lgK_r	E°(V)
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	124	1.47
$HClO_2 + H^+ + e = \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	27.6	1.63
$\frac{1}{2}Cl_2 + e = Cl^-$	22.96	1.358
$Co(NH_3)_6^{3+} + e = Co(NH_3)_6^{2+}$	1.7	0.1
$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 7H^+ + 3e = Cr^{3+} + \frac{7}{2}H_2O$	67.4	1.33
$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$	60.8	1.20
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	−6.9	−0.41
$Cs^+ + e = Cs$	−49.3	2.92
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	2.9	0.17
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	11.5	0.34
$Cu^+ + e = Cu$	8.8	0.52
$\frac{1}{2}F_2 + e = F^-$	48.5	2.87
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	13.0	0.771
$Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e = 3Fe^{2+} + 4H_2O$	41.6	1.23
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	6.00	0.355
$FeEDTA^- + e = FeEDTA^{2-}$	1.981	0.1172
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	−14.9	−0.44
$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	30.7	0.907
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	26.8	0.792
$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$	9.06	0.268
$Hg_2Br_2 + 2e = 2Hg + 2Br^-$	4.706	0.1392
$Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO_4^{2-}$	20.8	0.614
$H_5IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	54	1.6
$IO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	101	1.19
$HIO + H^+ + e = \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	24.5	1.45
$\frac{1}{2}I_2(s) + e = I^-$	9.04	0.535
$\frac{1}{2}I_2(aq) + e = I^-$	10.5	0.621

续表

氧化还原体系	$\lg K_f$	E°(V)
$I_3^- + 2e = 3I^-$	18.1	0.536
$In^{3+} + 3e = In$	−17	−0.34
$IrO_2 + 4H^+ + 4e = Ir + 2H_2O$	62.9	0.93
$IrCl_6^{3-} + 3e = Ir + 6Cl^-$	39.0	0.77
$K^+ + e = K$	−49.25	−2.925
$La^{3+} + 3e = La$	−128	−2.52
$Li^+ + e = Li$	−51.2	−3.03
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	−80.0	−2.37
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	9.6	0.57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	127.5	1.51
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	41.6	1.23
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	−39.5	−1.17
$MoO_2^{2+} + 2H^+ + e = MoO^{3+} + H_2O$	8.1	0.48
$SiMo_{11}O_{40}^{4-} + 4H^+ + 4e = H_4SiMo_{12}O_{40}^{4-}$	40	0.59
$H_2MoO_4 + 6H^+ + 6e = Mo + 4H_2O$	0	0.0
$MoO_2^+ + 4H^+ + 2e = Mo^{3+} + 2H_2O$	0	0.0
$Mo^{3+} + 3e = Mo$	−10	−0.2
$NO_3^- + 3H^+ + 3e = HNO_2 + H_2O$	31.8	0.94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	48.7	0.96
$2NO + 2H^+ + 2e = N_2O + H_2O$	53.8	1.59
$N_2O + 2H^+ + 2e = N_2 + H_2O$	59.8	1.77
$N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e = 2NH_3OH^+$	−63.2	−1.87
$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e = NH_4^+ + H_2O$	45.6	1.35
$Na^+ + e = Na$	−45.88	−2.713
$\frac{1}{2}Nb_2O_5 + 5H^+ + 5e = Nb + \frac{5}{2}H_2O$	−55	−0.65
$Nb^{3+} + 3e = Nb$	−56	−1.1
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	−8.45	−0.25

续表

氧化还原体系	$\lg K_r$	E°(V)
$Np^{3+}+3e=Np$	−93.8	−1.85
$O_2+4H^++4e=2H_2O$	83.1	1.229
$O_2+2H^++2e=H_2O_2$	23.4	0.69
$H_2O_2+2H^++2e=H_2O$	59.8	1.77
$O_3+2H^++2e=O_2+H_2O$	70.0	2.07
$OsO_4+8H^++8e=Os+4H_2O$	115(	0.85
$H_3PO_4+2H^++2e=H_3PO_3+H_2O$	−9.4	−0.28
$H_3PO_3+2H^++2e=H_3PO_2+H_2O$	−16.9	−0.50
$H_3PO_3+H^++e=\frac{1}{4}P_4+2H_2O$	−8.6	−0.51
$\frac{1}{4}P_4+3H^++3e=PH_3$	3.0	0.06
$PbO_2+4H^++2e=Pb^{2+}+2H_2O$	49.19	1.455
$PbO_2+4H^++SO_4^{2-}+2e=PbSO_4+2H_2O$	57.1	1.69
$PtCl_6^{2-}+2e=PtCl_4^{2-}+2Cl^-$	24.7	0.73
$PtCl_4^{2-}+2e=Pt+4Cl^-$	25	0.73
$Pu^{4+}+e=Pu^{3+}$	16.4	0.967
$Pu^{3+}+3e=Pu$	−103	−2.03
$Ra^{2+}+2e=Ra$	−98.7	−2.92
$Rb^++e=Rb$	−49.5	−2.93
$ReO_2+4H^++4e=Re+2H_2O$	17.6	0.26
$ReO_4^-+8H^++7e=Re+4H_2O$	44	0.37
$RhCl_6^{3-}+3e=Rh+6Cl^-$	22	0.44
$RuO_4+e=RuO_4^-$	−16.9	1.00
$RuO_2+4H^++4e=Ru+2H_2O$	53.3	0.788
$S_2O_8^{2-}+2e=2SO_4^{2-}$	68.0	2.00
$SO_4^{2-}+4H^++2e=H_2SO_3+H_2O$	57.0	0.17
$2H_2SO_3+2H^++4e=S_2O_6^{2-}+3H_2O$	27.0	0.40
$H_2SO_3+4H^++4e=S+3H_2O$	30.4	0.45

续表

氧化还原体系	$\lg K_r$	E°(V)
$S_4O_6^{2-}+2e=2S_2O_3^{2-}$	3	0.09
$S+2H^++2e=H_2S$	4.7	0.141
$\frac{1}{2}Sb_2O_3+3H^++3e=Sb+\frac{3}{2}H_2O$	7.6	0.15
$SbO^++2H^++3e=Sb+H_2O$	10.7	0.21
$Sb+3H^++3e=SbH_3$	−26	−0.51
$SeO_4^{2-}+4H^++2e=H_2SeO_3+H_2O$	38.9	1.15
$H_2SeO_3+4H^++4e=Se+3H_2O$	50	0.74
$Se+2H^++2e=H_2Se$	−12.5	−0.37
$SiF_6^{2-}+4e=Si+6F^-$	−84	−1.2
$Sn^{2+}+2e=Sn$	−4.7	−0.14
$Sr^{2+}+2e=Sr$	−97.7	−2.89
$\frac{1}{2}Ta_2O_5+5H^++5e=Ta+\frac{5}{2}H_2O$	−68.6	−0.81
$Th^{4+}+4e=Th$	−128.5	−1.90
$ThO_2+4H^++4e=Th+2H_2O$	−121.0	−1.789
$TiO^{2+}+2H^++e=Ti^{3+}+H_2O$	1.7	0.100
$Ti^{3+}+e=Ti^{2+}$	−6.22	−0.368
$Tl^++e=Tl$	−5.68	−0.336
$U^{4+}+e=U^{3+}$	−10.3	−0.609
$U^{3+}+3e=U$	−91	−1.8
$VO_2^++2H^++e=VO^{2+}+H_2O$	16.9	0.999
$VO^{2+}+2H^++e=V^{3+}+H_2O$	5.7	0.34
$V^{3+}+e=V^{2+}$	−4.31	−0.255
$VO_2^++4H^++5e=V+2H_2O$	−21	−0.25
$WO_3+6H^++6e=W+3H_2O$	−9	−0.09
$Y^{3+}+3e=Y$	−120	−2.37
$Zn^{2+}+2e=Zn$	−25.78	−0.7628
$ZrO_2+4H^++4e=Zr+2H_2O$	−96.0	−1.43

第 5 章　沉淀平衡与沉淀分离

5.1　难溶物质的溶度积与溶解度

5.1.1　难溶物质溶度积常数的计算

难溶物质（MA）的活度积常数（$K_{sp(a)}$）与溶度积常数（K_{sp}）分别为：

$$K_{sp(a)}=a_{M^+}a_{A^-} \tag{5-1}$$

$$a_{M^+}a_{A^-}=[M^+]\gamma_{M^+}[A^-]\gamma_{A^-}=K_{sp}\gamma_{M^+}\gamma_{A^-}=K_{sp(a)}$$

故

$$K_{sp}=[M^+][A^-]=\frac{K_{sp(a)}}{\gamma_{M^+}\gamma_{A^-}} \tag{5-2}$$

对于M_mA_n型难溶化合物，其溶度积常数或活度积常数可用下列通式表示：

$$M_mA_n(s)\rightleftharpoons mM^{n+}+nA^{m-}$$

$$K_{sp}=[M^{n+}]^m[A^{m-}]^n \tag{5-3}$$

$$K_{sp(a)}=[M^{n+}]^m\gamma_{M^{n+}}^m[A^{m-}]^n\gamma_{A^{m-}}^n \tag{5-4a}$$

或

$$K_{sp(a)}=[M^{n+}]^m[A^{m-}]^n\gamma_{\pm}^{m+n}$$

$$=K_{sp}\gamma_{\pm}^{m+n} \tag{5-4b}$$

上述式中　a_{M^+}、a_{A^-}——分别为金属离子与阴离子（A^-）的活度；

γ_i、$\gamma_{\pm}^{m+n}$——分别为 i 离子的活度系数与两种离子的平均活度系数。

例 5-1　在25℃时AgI的溶解度等于 2.14×10^{-6}g/L，试计算碘化银沉淀的溶度积。

解　AgI按下式离解：$AgI\rightleftharpoons Ag^++I^-$

$$M(AgI)=234.77\ \text{g/mol}$$

$$S=[Ag^+]=[I^-]=\frac{2.14\times10^{-6}}{234.77}=9.12\times10^{-9}\ \text{mol/L}$$

$$K_{sp}=[Ag^+][I^-]=(9.12\times10^{-9})^2=8.32\times10^{-17}$$

即AgI在25℃时溶度积为8.32×10^{-17}与表5-5值符合。

例 5-2 25℃时Ag_2CrO_4的溶解度等于6.6×10^{-5}mol/L，试计算Ag_2CrO_4的溶度积。

解 Ag_2CrO_4按下式离解：$Ag_2CrO_4\rightleftharpoons2Ag^++CrO_4^{2-}$

$$S=[CrO_4^{2-}]=6.6\times10^{-5}\text{mol/L}$$

$$[Ag^+]=2[CrO_4^{2-}]=2\times6.6\times10^{-5}=1.3\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$K_{sp}=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=(1.3\times10^{-4})^2\times6.6\times10^{-5}$$

$$=1.1\times10^{-12}$$

即Ag_2CrO_4的溶度积为1.1×10^{-12}。

有人从离子的极性与电负性出发，提出了难溶化合物溶度积的估算公式如下：

$$pK_{sp}=\frac{Z^2}{r}\times\frac{R}{E_1-E_2}\qquad(5\text{-}5a)$$

比例系数R可分解为配位体的特性系数A与金属离子对配位原子的特性系数B的乘积，从而

$$pK_{sp}=\frac{Z^2}{r}\times\frac{AB}{E_1-E_2}\qquad(5\text{-}5b)$$

式中 Z——金属离子的价数；

A——对任一配位体为一常数；

B——对任一配位体原子或金属离子为一常数；

r——金属离子半径（在采用离子半径时，以鲍林晶体半径为基础，若缺少此数据时可取希密特离子半径）；

E_1、E_2——分别是配位体原子和金属原子的电负性；

pK_{sp}——难溶物质溶度积的负对数。

具体计算见原文，邓同舟，化学通报，4，1977。

5.1.2 难溶物质溶解度的计算

因为 $$K_{sp}=[M^{n+}]^m[A^{m-}]^n=(mS)^m(nS)^n\qquad(5\text{-}6a)$$

$$K_{sp}=m^mn^nS^{m+n}\qquad(5\text{-}6b)$$

所以难溶物质的溶解度可按下列通式计算：

$$S=\left(\frac{K_{sp}}{m^m n^n}\right)^{\frac{1}{m+n}} \qquad (5\text{-}7)$$

上式中有乘方和开方，计算较为复杂。计算较为简单的沉淀类型时，可将上述溶解度计算式化简。

（1）$m=1$，$n=1$ AgI类型物质

$$K_{sp}=[Ag^+][I^-],\ S=[Ag^+]=[I^-]$$

$$S=(K_{sp})^{1/2},\ pS=\frac{1}{2}pK_{sp} \qquad (5\text{-}8)$$

例 5-3 AgI在25℃时的溶度积等于8.32×10^{-17}（$pK_{sp}=16.08$），求AgI的溶解度。

解

$$pS=\frac{1}{2}\ pK_{sp}=\frac{1}{2}\times16.08=8.04$$

$$S=9.1\times10^{-9}\ \text{mol/L}$$

AgI的溶解度为9.1×10^{-9}mol/L。

（2）$m=2$，$n=1$ Ag_2CrO_4类型物质

$$S=\left(\frac{K_{sp}}{m^m n^n}\right)^{\frac{1}{m+n}}=\left(\frac{K_{sp}}{2^2\times1}\right)^{\frac{1}{2+1}}=\left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$$

$$S=\sqrt[3]{K_{sp}/4} \qquad (5\text{-}9a)$$

$$pS=\frac{1}{3}(pK_{sp}+0.60) \qquad (5\text{-}10a)$$

所以 $[A^{2-}]=S$ $\quad p[A^{2-}]=pS$

$$[M^{n+}]=[Ag^+]=2S,\ p[M^{n+}]=pS-0.30 \qquad (5\text{-}11a)$$

例 5-4 Ag_2CrO_4在25℃时的溶度积为1.1×10^{-12}，试计算Ag_2CrO_4的溶解度及Ag^+浓度。

解 已知$K_{sp}=1.1\times10^{-12}$ $\quad pK_{sp}=11.95$

$$pS=\frac{1}{3}\ (pK_{sp}+0.60)=\frac{1}{3}(11.95+0.60)=4.18$$

$$S=6.6\times10^{-5}\ \text{mol/L}$$

$$[Ag^+]=2S=2\times6.6\times10^{-5}=1.3\times10^{-4}\text{mol/L}$$

Ag_2CrO_4的溶解度为6.6×10^{-5}mol/L，Ag^+浓度为1.3×10^{-4}mol/L。

（3）$m=1$，$n=2$ $Mg(OH)_2$类型物质

同理
$$S=\sqrt[3]{K_{sp}/4} \qquad (5\text{-}9b)$$
$$pS=\frac{1}{3}(pK_{sp}+0.60)=p[M^{2+}] \qquad (5\text{-}10b)$$
$$p[A^-]=pS-0.30 \qquad (5\text{-}11b)$$

（4）$m=1$，$n=3$ $Fe(OH)_3$类型物质

$$[M^{3+}]=S,\ [A^-]=3[M^{3+}]=3S$$
$$S=\left(\frac{K_{sp}}{3^3\times1}\right)^{\frac{1}{3+1}}=\left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$$

或
$$S=\sqrt[4]{K_{sp}/27} \qquad (5\text{-}12)$$
$$pS=\frac{1}{4}(pK_{sp}+1.43)=p[M^{4+}] \qquad (5\text{-}13)$$
$$p[A^-]=p[M^{3+}]-0.48 \qquad (5\text{-}14)$$

例 5-5 已知$Fe(OH)_3$的溶度积为4×10^{-38}，试计算$Fe(OH)_3$的溶解度及OH^-浓度。

解 已知 $K_{sp}=4\times10^{-38}$ $pK_{sp}=37.4$

$$pS=\frac{1}{4}(pK_{sp}+1.43)=\frac{1}{4}(37.4+1.43)=9.71$$
$$S=1.95\times10^{-10}\ \text{mol/L}$$
$$p[OH^-]=pS-0.48=9.71-0.48=9.23$$
$$[OH^-]=5.9\times10^{-10}\ \text{mol/L}$$

$Fe(OH)_3$的溶解度为1.95×10^{-10}mol/L，OH^-浓度为5.9×10^{-10}mol/L。

求难溶物质的溶解度或饱和溶液中的离子浓度，亦可采用负对数的统一简化式来计算：

因为
$$S=\frac{[M^{n+}]}{m}=\frac{[A^{m-}]}{n}=\left(\frac{K_{sp}}{m^m n^n}\right)^{\frac{1}{m+n}} \qquad (5\text{-}15a)$$

所以 $$[M^{n+}]=\sqrt[m+n]{\frac{m^m n^n K_{sp}}{m^m n^n}}=\sqrt[m+n]{\left(\frac{m}{n}\right)^n K_{sp}}$$ (5-16a)

$$[A^{m-}]=\sqrt[m+n]{\left(\frac{n}{m}\right)^m K_{sp}} \qquad (5\text{-}17a)$$

将以上三式取负对数得：

$$pS=\frac{1}{m+n}(pK_{sp}+\lg m^m n^n) \qquad (5\text{-}15b)$$

$$p[M^{n+}]=\frac{1}{m+n}\left(pK_{sp}-n\lg\frac{m}{n}\right) \qquad (5\text{-}16b)$$

$$p[A^{m-}]=\frac{1}{m+n}\left(pK_{sp}-m\lg\frac{n}{m}\right) \qquad (5\text{-}17b)$$

（5-15）～（5-17）式是计算难溶物质的溶解度和饱和溶液中正、负离子浓度的通式。

例 5-6 已知Bi_2S_3的溶度积为 1×10^{-97}，试求Bi_2S_3的溶解度及饱和溶液中Bi^{3+}与S^{2-}的浓度。

解 已知Bi_2S_3 $pK_{sp}=97$且$m=2$，$n=3$

$$pS=\frac{1}{m+n}(pK_{sp}+\lg m^m n^n)=\frac{1}{2+3}(97+\lg 2^2\times 3^3)$$

$$=19.81$$

$$S=1.55\times10^{-20}\ \ \text{mol/L}$$

$$p[Bi^{3+}]=\frac{1}{m+n}\left(pK_{sp}-n\lg\frac{m}{n}\right)$$

$$=\frac{1}{2+3}\left(97-3\lg\frac{2}{3}\right)=19.51$$

$$[Bi^{3+}]=3.09\times10^{-20}\ \text{mol/L}$$

$$p[S^{2-}]=\frac{1}{m+n}\left(pK_{sp}-m\lg\frac{n}{m}\right)$$

$$=\frac{1}{2+3}\left(97-2\lg\frac{3}{2}\right)=19.33$$

$$[S^{2-}]=4.68\times10^{-20}\ \ \text{mol/L}$$

即Bi_2S_3的溶解度为1.55×10^{-20}mol/L，Bi^{3+}浓度为3.09×10^{-20}mol/L，S^{2-}浓度为4.68×10^{-20}mol/L。

5.2 影响沉淀溶解度的因素

5.2.1 同离子效应

现以Ag_2MoO_4为例，说明加入哪一种离子能使沉淀的溶解度明显降低。

（1）纯水中Ag_2MoO_4溶解度（用S_0表示）的计算

查表5-5得$K_{sp}=[Ag^+]^2[MoO_4^{2-}]=2.8\times10^{-12}$

$$S_0=(K_{sp}/4)^{1/3}=(2.8\times10^{-12}/4)^{\frac{1}{3}}=8.9\times10^{-5}\ \text{mol/L}$$

（2）求MoO_4^{2-}浓度为0.01mol/L时，Ag_2MoO_4的溶解度S_1

$$[Ag^+]=\sqrt{\frac{K_{sp}}{[MoO_4^{2-}]}}=\sqrt{\frac{2.8\times10^{-12}}{0.01}}$$

$$=1.7\times10^{-5}\text{mol/L}$$

$$S_1=\frac{[Ag^+]}{2}=\frac{1.7\times10^{-5}}{2}=8.5\times10^{-6}\ \text{mol/L}$$

当溶液中存在有0.01mol/L MoO_4^{2-}时，Ag_2MoO_4的溶解度大约降低到原来的$\frac{1}{10}$。

（3）求Ag^+浓度为0.01mol/L时，Ag_2MoO_4的溶解度S_2

$$S_2=[MoO_4^{2-}]=\frac{K_{sp}}{[Ag^+]^2}=\frac{2.8\times10^{-12}}{(10^{-2})^2}$$

$$=2.8\times10^{-8}\ \text{mol/L}$$

$$\frac{S_0}{S_2}=\frac{8.9\times10^{-5}}{2.8\times10^{-8}}=3.2\times10^3$$

当溶液中存在0.01 mol/LAg^+时，Ag_2MoO_4的溶解度为2.8×10^{-8}mol/L，只有纯水中的溶解度的1/3200。加入Ag^+使钼酸银溶解度降低的程度要比加入MoO_4^{2-}时显著。

在实际工作中，常利用同离子效应——即加入过量沉淀剂的方法使被测元素沉淀完全。

5.2.2 盐效应

实验结果表明，在硝酸钾、硝酸钠等强电解质存在的情况下，硫酸钡、氯化银的溶解度比在纯水中为大，而且溶解度随这些强电解质的浓度的增大而增大，这种由于加入强电解质而使沉淀溶解度增大的现象，称为盐效应。

表 5-1 AgCl与$BaSO_4$在KNO_3溶液中的溶解度(25°C)

KNO_3 (mol/L)	AgCl的溶解度 ($\times10^{-5}$mol/L)	S/S_0	KNO_3 (mol/L)	$BaSO_4$的溶解度 ($\times10^{-5}$mol/L)	S/S_0
0.0000	1.33	1.00	0.0000	1.05	1.00
0.0010	1.38	1.04	0.0010	1.20	1.14
0.0050	1.45	1.09	0.0050	1.43	1.36
0.0100	1.50	1.13	0.0100	1.64	1.56
0.0400	1.68	1.26	0.0400	2.60	2.48

由表5-1可见，强电解质（KNO_3）浓度愈大，构晶离子的电荷愈高，盐效应也愈明显。这是因为难溶化合物饱和溶液中离子的活度系数受离子强度影响的缘故。

例 5-7 求$BaSO_4$在0.01 mol/L KNO_3溶液中的溶解度。

解 $$I=\frac{1}{2}\Sigma c_iZ_i^2=\frac{1}{2}[0.01\times1^2+0.01\times(-1)^2]=0.01$$

$$=-\lg\gamma_i=0.5Z_i^2\sqrt{I}$$

将（5-2）式取负对数得：

$$pK_{sp}=pK_{sp(a)}+\lg\gamma_{Ba^{2+}}+\lg\gamma_{SO_4^{2-}} \qquad (5\text{-}18)$$

(5-18)式为难溶盐$BaSO_4$在盐溶液中溶度积的计算公式。

$pK_{sp(a)}=9.97$（查表5-5）

$$pK_{sp}=pK_{sp(a)}-0.5\times2^2\sqrt{0.01}-0.5\times(-2)^2\sqrt{0.01}$$

$$=9.97-(0.5\times4\times\sqrt{0.01})\times2=9.57$$

$$K_{sp}=2.69\times10^{-10}$$

$$S=\sqrt{K_{sp}}=\sqrt{2.69\times10^{-10}}=1.64\times10^{-5}\ \text{mol/L}$$

即$BaSO_4$在0.01 mol/L KNO_3溶液中的溶解度为

$$1.64\times10^{-5}\text{mol/L}$$

例 5-8 试计算$Ba(IO_3)_2$在下列溶液中的溶解度a.0.1mol/L KNO_3溶液；b.0.03 mol/L $Ba(NO_3)_2$溶液；c.0.03mol/L KIO_3溶液。实验测得在200ml碘酸钡饱和溶液中含有47.1mg $Ba(IO_3)_2$。

解 $M[Ba(IO_3)_2]=487.1\ \text{g/mol}$

$$S_{Ba(IO_3)_2}=4.71\times10^{-2}\times5/487.1=4.83\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$[Ba^{2+}]=S=4.83\times10^{-4}\ \text{mol/L}$$

$$[IO_3^-]=2S=2\times4.83\times10^{-4}=9.66\times10^{-4}\ \text{mol/L}$$

$$K_{sp}=[Ba^{2+}][IO_3^-]^2=4\times(4.83\times10^{-4})^3$$

$$=4.51\times10^{-10}$$

$$I=\frac{1}{2}\sum c_iZ_i^2=\frac{1}{2}(2^2\times4.83\times10^{-4}+1^2\times2\times4.83\times10^{-4})=1.45\times10^{-3}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-0.5\mid Z_+\cdot Z_-\mid\sqrt{I}=-0.5\times2\times1\sqrt{1.45\times10^{-3}}=\bar{1}.962$$

$$\gamma_{\pm}=0.916$$

$$K_{sp(a)}=K_{sp}\cdot\gamma_{\pm}^2=4.51\times10^{-10}\times(0.916)^2$$

$$=3.47\times10^{-10}$$

（1）计算$Ba(IO_3)_2$在0.1mol/L KNO_3溶液中的溶解度

当$I=0.1$时，平均离子活度系数按德拜—休克尔扩展式计算：

$$-\lg\gamma_{\pm}=\frac{0.5Z_MZ_A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}\qquad(5\text{-}19)$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-\frac{0.5\times2\times1\times\sqrt{0.1}}{1+\sqrt{0.1}}=-0.240=\bar{1}.760$$

$$\gamma_{\pm}=0.575$$

$$K_{sp}=\frac{K_{sp(a)}}{\gamma_{\pm}^3}=\frac{3.47\times10^{-10}}{(0.575)^3}=1.83\times10^{-9}$$

$$S=\sqrt[3]{K_{sp}/4}=\sqrt[3]{1.83\times10^{-9}/4}=7.7\times10^{-4}\text{mol/L}$$

（2）计算$Ba(IO_3)_2$在0.03mol/L $Ba(NO_3)_2$溶液中的溶解度

$$I=\frac{1}{2}\sum c_iZ_i^2=\frac{1}{2}(2^2\times0.03+1^2\times2\times0.03)=0.09$$

$\gamma_{\pm}$的计算方法同上　$\gamma_{\pm}=0.589$

$$K_{sp}=\frac{3.47\times10^{-10}}{(0.589)^3}=1.70\times10^{-9}$$

$$[IO_3^-]=\sqrt{\frac{K_{sp}}{[Ba^{2+}]}}=\sqrt{\frac{1.70\times10^{-9}}{0.03}}=2.38\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$S=\frac{[IO_3^-]}{2}=\frac{2.38\times10^{-4}}{2}=1.19\times10^{-4}\text{mol/L}$$

（3）计算$Ba(IO_3)_2$在0.03mol/L KIO_3溶液中的溶解度

$I=C=0.03$，　$\gamma_{\pm}=0.712$

$$K_{sp}=\frac{K_{sp(a)}}{\gamma_{\pm}^3}=\frac{3.47\times10^{-10}}{(0.712)^3}=9.61\times10^{-10}$$

$$S=[Ba^{2+}]=\frac{K_{sp}}{[IO_3^-]^2}=\frac{9.61\times10^{-10}}{(0.03)^3}=1.07\times10^{-6}\text{mol/L}$$

由以上计算可见，盐效应增大难溶盐沉淀的溶解度，同离子效应降低沉淀的溶解度。同浓度的IO_3^-与Ba^{2+}比较，IO_3^-使$Ba(IO_3)_2$溶解度降低约450倍，Ba^{2+}仅使$Ba(IO_3)_2$溶解度降低4倍。

5.2.3　酸效应

溶液的酸度（或pH）对沉淀溶解度的影响称为酸效应。

下面介绍如何依据沉淀类型，利用酸效应系数（$\alpha_{A(H)}$）来计算溶液酸度对难溶盐溶解度的影响。

MA型沉淀

$$K_{sp}=[M][A]=[M]c_A/\alpha_{A(H)}$$

令 $$K'_{s,p}=[M]c_A$$

所以 $$K'_{s,p}=K_{s,p}\alpha_{A(H)} \qquad (5\text{-}20)$$

$$S'=\sqrt{K_{s,p}\alpha_{A(H)}} \qquad (5\text{-}21)$$

式中 $\alpha_{A(H)}$——沉淀剂（A）的酸效应系数；

$K'_{s,p}$——难溶盐的条件溶度积常数；

S'——难溶盐的条件溶解度。

MA_n型沉淀（沉淀剂为一元弱酸）

$$K_{s,p}=[M][A]^n=[M](c_A/\alpha_{A(H)})^n$$

$$K'_{s,p}=K_{s,p}\alpha^n_{A(H)} \qquad (5\text{-}22)$$

$$S'=n+1\sqrt{\frac{1}{n^n}K_{s,p}\alpha^n_{A(H)}} \qquad (5\text{-}23)$$

（5-21）～（5-23）式为难溶盐沉淀的条件溶解度的计算式。

例 5-9 试计算CaC_2O_4沉淀在pH为2与4时的条件溶解度。

解 查表5-5 $K_{s,p}=2.3\times10^{-9}$；查表2-14 $H_2C_2O_4$的离解常数为 $K_{1a}=5.6\times10^{-2}$，$K_{2a}=5.4\times10^{-5}$。

（1）计算CaC_2O_4在pH＝4时的条件溶解度

$$\alpha_{A_2(H)}=\frac{K_{1a}K_{2a}+K_{1a}[H^+]+[H^+]^2}{K_{1a}K_{2a}}$$

$$=\frac{5.6\times5.4\times10^{-7}+5.6\times10^{-2}\times10^{-4}+(10^{-4})^2}{5.6\times10^{-2}\times5.4\times10^{-5}}$$

$$=2.86$$

$$S'_1=\sqrt{K_{s,p}\alpha_{A_2(H)}}=\sqrt{2.3\times10^{-9}\times2.86}$$

$$=8.1\times10^{-5}\text{mol/L}$$

（2）计算CaC_2O_4在pH＝2时的条件溶解度

$$\alpha_{A_2(H)}=\frac{5.6\times5.4\times10^{-7}+5.6\times10^{-2}\times10^{-2}+(10^{-2})^2}{5.2\times10^{-2}\times5.4\times10^{-5}}$$

$$=2.2\times10^2$$

$$S'_2=\sqrt{2.3\times10^{-9}\times2.2\times10^2}=7.1\times10^{-4}\text{mol/L}$$

即CaC_2O_4在pH＝2时的溶解度为7.1×10^{-4}mol/L，比pH＝4时的溶解度(8.1×10^{-5}mol/L)约大9倍。

例 5-10 计算CaF_2在pH＝3的盐酸介质中的溶解度。

解 CaF_2为MA_2型沉淀，$n=2$

查表2-13 $pK_{a(HF)}=3.21$；查表5-5 $K_{sp(CaF_2)}=4\times10^{-11}$

$$S'=\sqrt[n+1]{\frac{1}{n^n}K_{sp}\alpha^n_{A(H)}}$$

$$=\sqrt[3]{\frac{1}{2^2}K_{sp}(1+10^{pK_a-pH})^n}$$

$$=\sqrt[3]{\frac{1}{4}\times4\times10^{-11}(1+10^{3.21-3})^2}$$

$$=4.1\times10^{-4}\text{mol/L}$$

即CaF_2在pH＝3时的溶解度为4.1×10^{-4}mol/L。

5.2.4 络合效应

在难溶盐的饱和溶液中，可能存在两种类型的络合效应，一种是同离子络合效应，另一种是异离子络合效应。

1.同离子络合效应

(1)同离子络合效应的计算

所谓同离子络合效应，就是所加入的沉淀剂既与金属离子形成沉淀，又与金属离子形成络离子或络合物，增大沉淀的溶解度。

在MA型沉淀的溶液中，同时存在如下两种平衡：

$$M+A\rightleftharpoons MA(s) \qquad K_{sp}=[M][A] \qquad (1)$$

$$M+A\rightleftharpoons MA(l) \qquad K_1=\frac{[MA]}{[M][A]} \qquad (2)$$

$$MA+A\rightleftharpoons MA_2 \qquad K_2=\frac{[MA_2]}{[MA][A]} \qquad (3)$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$MA_{n-1}+A\rightleftharpoons MA_n \qquad K_n=\frac{[MA_n]}{[MA_{n-1}][A]} \qquad (4)$$

$$\alpha_{M(A)}=1+K_1[A]+K_1K_2[A]^2+\cdots+K_1K_2\cdots K_n[A]^n$$
$$=1+\beta_1[A]+\beta_2[A]^2+\cdots\cdots+\beta_n[A]^n \qquad (5)$$

$$\alpha_{M(A)}=c_M/[M] \qquad (6)$$

$$K_{sp}=[M][A]=\frac{c_M[A]}{\alpha_{M(A)}}=\frac{K'_{sp}}{\alpha_{M(A)}} \qquad (7)$$

$$K'_{sp}=K_{sp}\alpha_{M(A)} \qquad (5\text{-}24)$$

$$S'=K'_{sp}/[A]=K_{sp}\alpha_{M(A)}/[A] \qquad (5\text{-}25)$$

式中 c_M——金属离子M的总浓度；

K_i——络合物MA_i逐级稳定常数；

β_n——络合物MA_n的累积稳定常数；

$\alpha_{M(A)}$——金属离子的络合效应系数或副反应系数。

MA型沉淀：

$$S'=\frac{K_{sp}}{[A]}(1+\beta_1[A]+\beta_2[A]^2+\cdots+\beta_n[A]^n)$$
$$=K_{sp}\left(\frac{1}{[A]}+\beta_1+\beta_2[A]+\cdots+\beta_n[A]^{n-1}\right)$$
$$(5\text{-}26a)$$

或
$$S'=\frac{K_{sp}}{[A]}+K_{sp}\sum_{i=1}^{n}\beta_i[A]^{i-1} \qquad (5\text{-}26b)$$

MA_2型沉淀：

$$S'=\frac{K_{sp}\alpha_{M(A)}}{[A]^2}=K_{sp}\left(\frac{1}{[A]^2}+\frac{\beta_1}{[A]}+\beta_2+\cdots\beta_n[A]^{n-2}\right)$$
$$(5\text{-}27)$$

MA_4型沉淀：

$$S'=\frac{K_{sp}\alpha_{M(A)}}{[A]^4}$$
$$=K_{sp}\left(\frac{1}{[A]^4}+\frac{\beta_1}{[A]^3}+\frac{\beta_2}{[A]^2}+\frac{\beta_3}{[A]}+\beta_4\right)$$
$$(5\text{-}28)$$

（5-25）～（5-28）式为同离子络合效应对不同类型难溶盐沉淀溶解度影响的定量关系式。

例 5-11 试计算BiI_3在纯水及0.1mol/L KI溶液中的溶解度。

解 查表3-5得各级铋碘络合物的累积稳定常数为：$\lg\beta_1=3.63$，$\lg\beta_4=14.95$，$\lg\beta_5=16.8$，$\lg\beta_6=18.80$；查表5-5 $K_{sp(BiI_3)}=8.1\times10^{-19}$，$pK_{sp}=18.09$。

1）按（5-15）式计算BiI_3在纯水中的溶解度

$$pS_0=\frac{1}{m+n}(pK_{sp}+\lg m^m n^n)$$

$$=\frac{1}{1+3}(18.09+\lg 1\times 3^3)=4.88$$

$$S_0=1.32\times10^{-5}\quad mol/L$$

2）计算BiI_3在0.1mol/L KI溶液中的溶解度

$$[I^-]=0.1+3S-\{[BiI^{2+}]+4[BiI_4^-]+5[BiI_5^{2-}]+6[BiI_6^{3-}]\}$$

$$\approx0.1\quad mol/L$$

$$\alpha_{Bi(I)}=1+\beta_1[I^-]+\cdots+\beta_4[I^-]^4+\beta_5[I]^5+\beta_6[I^-]^6$$

$$=1+10^{3.63}\times10^{-1}+10^{14.95}\times10^{-1\times4}+10^{16.8}\times10^{-1\times6}$$

$$+10^{18.8}\times10^{-1\times6}=7.0\times10^{12}$$

$$S'=\frac{K_{sp}\alpha_{Bi(I)}}{[I^-]^3}=\frac{8.1\times10^{-19}\times7.0\times10^{12}}{10^{-1\times3}}$$

$$=5.7\times10^{-3}\quad mol/L$$

$$S'/S_0=5.7\times10^{-3}/1.32\times10^{-5}\approx430$$

即BiI_3在纯水中的溶解度为1.32×10^{-5}mol/L，在0.1mol/L KI溶液中的溶解度比在纯水中的溶解度大430倍。

例 5-12 分别计算氟离子浓度为1×10^{-3}，1×10^{-2}和5×10^{-1}mol/L时ThF_4沉淀的溶解度，并指出F^-浓度与沉淀溶解度的关系。

解 查表3-5得$\lg\beta_1=7.65$，$\lg\beta_2=13.46$，$\lg\beta_3=17.97$；查表5-5 $K_{sp}=5.0\times10^{-27}$，$pK_{sp}=25.3$。

1）计算ThF_4在纯水中的溶解度（$m=1$，$n=4$）

$$pS_0=\frac{1}{1+4}(25.3+\lg 1\times4^4)$$

$$=\frac{1}{5}(25.3+2.4)\ =5.54$$

$$S_1=2.9\times10^{-4}\quad \text{mol/L}$$

2）计算ThF_4在$[F^-]=0.01$mol/L时的溶解度

$$S'=\frac{K_{sp}}{[F^-]^4}+\frac{K_{sp}\beta_1}{[F^-]^3}+\frac{K_{sp}\beta_2}{[F^-]^2}+\frac{K_{sp}\beta_3}{[F^-]}$$

$$=\frac{10^{-25.3}}{[10^{-2}]^4}+\frac{10^{-25.3}\times10^{7.65}}{(10^{-2})^3}+\frac{10^{-25.3}\times10^{13.46}}{(10^{-2})^2}$$

$$+\frac{10^{-25.3}\times10^{17.97}}{10^{-2}}=10^{-5\ 33}$$

$$S'=4.7\times10^{-6}\quad \text{mol/L}$$

同理$[F^-]=0.001$mol/L时，$S'=4.7\times10^{-5}$mol/L；$[F^-]=0.5$mol/L时，$S'=9.3\times10^{-6}$mol/L。

由以上计算可见：ThF_4沉淀的溶解度在$[F^-]=0.01$mol/L时为4.7×10^{-6}mol/L，比在纯水中稍大，在$[F^-]=0.001$mol/L的溶液中，ThF_4的溶解度比纯水中增大16倍，而在$[F^-]=0.5$mol/L溶液中，ThF_4沉淀的溶解度却降低到1/30。

又例如氯化银沉淀在纯水中的溶解度为1.3×10^{-5}mol/L，当向氯化银的饱和溶液中加入0.01mol/L氯离子时，沉淀的溶解度下降到$\frac{1}{32}$。当溶液中氯离子浓度大于0.5mol/L时，氯化银沉淀的溶解度比纯水中溶解度反而增大很多，直至氯化银沉淀大部被溶解。从以上两例可见，不同浓度的沉淀剂由于同离子络合效应，对不同类型沉淀的溶解度的影响是不同的。每一种沉淀剂都有其最适宜的沉淀剂浓度，在此浓度下沉淀的溶解度可达到最小。

（2）沉淀剂最佳浓度的计算

现以氯离子使银离子形成AgCl沉淀为例来说明沉淀剂最佳浓度计算公式的推导：

$$AgCl(s)\rightleftharpoons AgCl(l)\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

在AgCl的饱和溶液中，除了Ag^+与Cl^-外，还有未离解的AgCl分子或离子对(Ag^+Cl^-)，此时根据AgCl(s)和AgCl(l)之间的沉淀平衡得到：

$$\frac{a_{AgCl(l)}}{a_{AgCl(s)}}=S^* \quad \text{平衡常数} \qquad (5\text{-}29a)$$

纯固体物质的活度等于1（即$a_{AgCl(s)}=1$）

故
$$a_{AgCl(l)}=S^* \qquad (5\text{-}29b)$$

因此在AgCl的饱和溶液中，$a_{AgCl(l)}=S^0=$常数。S^0称为AgCl的固有溶解度或分子溶解度。

已知AgCl的固有溶解度S^0在18℃时等于2.3×10^{-7}mol/L，而且固有溶解度等于其活度，即

$$[AgCl]_{(l)}=a_{AgCl(l)}=S^0 \qquad (1)$$

与AgCl沉淀平衡同时存在的还有如下的络合平衡：

$$Ag^++Cl^- \rightleftharpoons AgCl(l) \qquad \beta_1=\frac{a_{AgCl(l)}}{a_{Ag^+}a_{Cl^-}} \qquad (2)$$

$$Ag^++2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad \beta_2=\frac{a_{AgCl_2^-}}{a_{Ag^+}a_{Cl^-}^2} \qquad (3)$$

则AgCl沉淀的溶解度S'等于

$$S'=[AgCl]_{(l)}+[Ag^+]+[AgCl_2^-] \qquad (4)$$

由（1）至（3）式可得：

$$[Ag^+]=\frac{S^0}{\gamma_{Ag^+}\gamma_{Cl^-}[Cl^-]\beta_1} \qquad (5)$$

$$[AgCl_2^-]=\frac{\gamma_{Ag^+}[Ag^+]\gamma_{Cl^-}^2[Cl^-]^2\beta_2}{\gamma_{AgCl_2^-}} \qquad (6)$$

将$[Ag^+]$值代入（6）式整理得：

$$[AgCl_2^-]=\frac{S^0\beta_2\gamma_{Cl^-}[Cl^-]}{\beta_1\gamma_{AgCl_2^-}} \qquad (7)$$

再将$[Ag^+]$、$[AgCl_2^-]$浓度值代入（4）式中得：

$$S'=S^0+\frac{S^0}{\gamma_{Ag^+}\gamma_{Cl^-}[Cl^-]\beta_1}+\frac{S^0\beta_2\gamma_{Cl^-}[Cl^-]}{\beta_1\gamma_{AgCl_2^-}}$$

$$= S^0\left[1 + \frac{1}{\gamma_{Ag^+}\gamma_{Cl^-}[Cl^-]\beta_1} + \frac{\beta_2\gamma_{Cl^-}[Cl^-]}{\beta_1\gamma_{AgCl_2^-}}\right]$$

（8）

Ag^+、Cl^-、$AgCl_2^-$都为一价离子在同一溶液中，且溶液中的离子强度较小时，它们的活度可视为近似相等，则上式可简化为：

$$S' = S^0\left[1 + \frac{1}{\gamma_i^2[Cl^-]\beta_1} + \frac{\beta_2[Cl^-]}{\beta_1}\right] \qquad (5\text{-}30)$$

由上式即可算出各种Cl^-浓度下AgCl沉淀的溶解度，并可根据不同氯离子浓度与对应的AgCl的溶解度作图，得出沉淀剂（Cl^-）的最佳浓度。

为了计算简便，计算最适宜的Cl^-浓度时，可将（5-30）式取导数，当$dS'/d[Cl^-]=0$时，所得Cl^-浓度即为沉淀剂的最佳浓度。

$$\frac{dS'}{d[Cl^-]} = -\frac{1}{\gamma_i^2\beta_1[Cl^-]^2} + \frac{\beta_2}{\beta_1} = 0$$

解上述方程得：

$$[Cl^-]_{最佳} = \frac{1}{\gamma_i}\sqrt{\frac{1}{\beta_2}} \qquad (5\text{-}31)$$

（5-31）式为AgCl沉淀溶解度降至最小时Cl^-最佳浓度的计算公式。

例 5-13 分别计算溶液中氯离子浓度为0.01、0.001mol/L和最佳氯离子浓度时，氯化银沉淀的溶解度。

解 已知 $S^0 = 2.3\times10^{-7}$mol/L

查表3-5 $\lg\beta_1 = 3.4$ $\beta_1 = 2.51\times10^3$

$\lg\beta_2 = 5.3$ $\beta_2 = 2.0\times10^5$

1）计算Cl^-浓度为0.01mol/L时AgCl沉淀的溶解度。一价盐的离子强度 $I = c = 0.01$

Cl^-或Ag^+的活度系数可按（2-7）式计算：

$$-\lg\gamma_{Cl^-} \approx 0.51Z^2\sqrt{I} = 0.51\times 1^2\times\sqrt{0.01}$$

$$= 0.051$$

$$\gamma_{Cl^-} = 0.89$$

将以上各值代入（5-30）式得：

$$S_1' = S'\left[1+\frac{1}{\gamma_1^2[Cl^-]\beta_1}+\frac{\beta_2[Cl^-]}{\beta_1}\right]$$

$$= 2.3\times 10^{-7}\left[1+\frac{1}{0.89^2\times 0.01\times 2.51\times 10^3}+\frac{2.0\times 10^5\times 0.01}{2.51\times 10^3}\right]$$

$$= 4.2\times 10^{-7}\text{mol/L}$$

$$pS_1' = 6.38$$

查表2-9　当$I=0.001$时，$f_1=0.96$

计算同上 $S_2'=3.47\times 10^{-7}$mol/L，$pS_2'=6.46$

2）计算最佳Cl^-浓度时AgCl沉淀的溶解度

当$I=0.005$时，一价离子活度系数$\gamma_1=0.92$

$$[Cl^-]_{最佳}=\frac{1}{\gamma_1}\sqrt{\frac{1}{\beta_2}}=\frac{1}{0.92}\sqrt{\frac{1}{2.0\times 10^5}}$$

$$=2.43\times 10^{-3}\text{ mol/L}$$

由求出的Cl^-浓度，再按内插法查$\gamma_1=0.95$

同理计算得$[Cl^-]_{最佳}=2.36\times 10^{-3}$mol/L

再将求出的$[Cl^-]_{最佳}$值与f_1值代入（5-30）式得：

$$S_{最小}=2.3\times 10^{-7}\left[1+\frac{1}{0.95^2\times 2.36\times 10^{-3}\times 2.51\times 10^3}+\frac{2.0\times 2.36\times 10^{-3}}{2.51\times 10^3}\right]=3.17\times 10^{-7}\text{ mol/L}$$

$$pS_{最小}=6.50$$

同理可算出各种氯离子浓度下 AgCl 沉淀的溶解度。根据计算所得数据，绘制 Cl^- 浓度对氯化银沉淀溶解度影响的曲线（图5-1）。

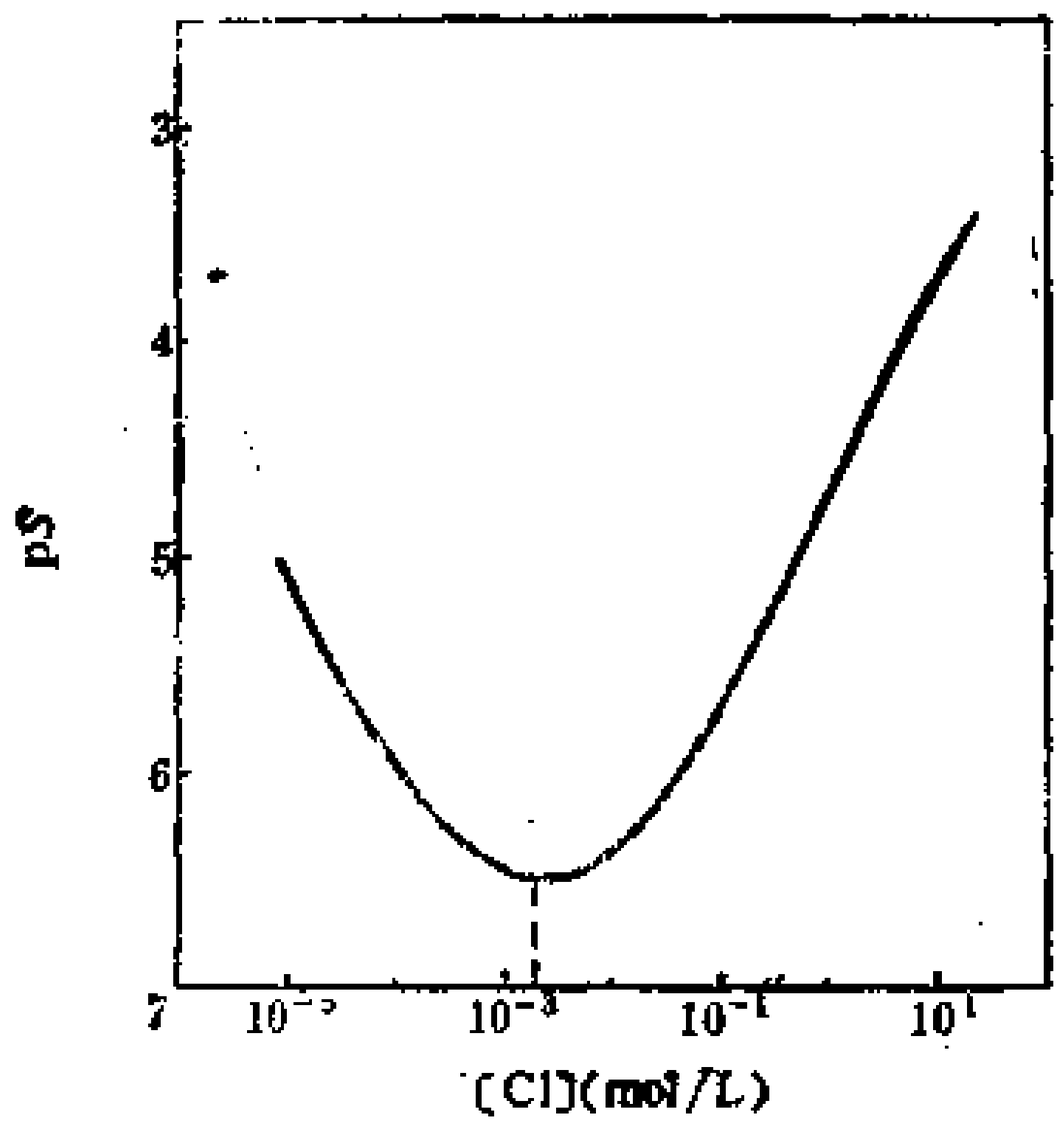


图 5-1　氯离子浓度对氯化银沉淀溶解度的影响

2.异离子络合效应

金属离子在形成沉淀的同时，与溶液中存在的络合剂进行络合反应，沉淀反应向溶解方向进行，使沉淀的溶解度增大，这种络合效应称为异离子络合效应。例如，向 AgCl 的饱和溶液中加入氨水，由于Ag^+可与氨分子进行络合反应，生成银氨络离子，故使氯化银的溶解度增大。下面进一步通过实例计算来说明。

例 5-14　试计算AgI 与AgCl在0.01mol/L 氨性介质中的溶解度。

解　已知$[NH_3]=0.01mol/L=10^{-2}mol/L$;

查表3-5得银氨络离子的累积稳定常数:

$\beta_1=2.51\times10^3$,　$\beta_2=2.51\times10^7$

$$\alpha_{Ag(NH_3)}=1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2$$
$$=1+2.51\times10^3\times10^{-2}+2.51\times10^7\times(10^{-2})^2$$
$$=2.54\times10^3$$

查表5-5　$K_{sp(AgI)}=8.32\times10^{-17}$,　$K_{sp(AgCl)}=1.78\times10^{-10}$

按下式计算AgI与AgCl沉淀的条件溶解度:

$$S'_{(AgI)}=\sqrt{K_{sp(AgI)}\alpha_{Ag(NH_3)}} \qquad (5\text{-}32)$$

$$=\sqrt{8.32\times10^{-17}\times2.54\times10^{3}}$$

$$=4.60\times10^{-7}\text{mol/L}$$

同理$S'_{(AgCl)}=\sqrt{1.78\times10^{-10}\times2.54\times10^{3}}=6.72\times10^{-4}$ mol/L

按异离子络合效应计算，碘化银、氯化银在0.01mol/L氨性溶液中的溶解度，比它们在纯水中的溶解度大50倍。这一类型的络合效应对沉淀溶解度的影响与溶度积大小无关（见表5-2），仅与络合剂的浓度和络合物的稳定性有关。对同一难溶盐沉淀来说，络合剂浓度越大，络合物越稳定，则难溶盐沉淀的溶解度增加得越多，见表5-3。

表 5-2　同一浓度络合剂对不同难溶盐沉淀溶解度的影响

沉淀名称	K_{sp}	$[NH_3]$ (mol/L)	S_0	S'	增大倍数
AgI	8.32×10^{-17}	0.01	9.12×10^{-9}	4.60×10^{-7}	50.4
AgBr	5.3×10^{-13}	0.01	7.28×10^{-7}	3.67×10^{-5}	50.4
AgCl	1.78×10^{-10}	0.01	1.33×10^{-5}	6.72×10^{-4}	50.5
$AgIO_3$	3.0×10^{-8}	0.01	1.73×10^{-4}	8.73×10^{-3}	50.5
$AgBrO_3$	5.5×10^{-5}	0.01	7.42×10^{-3}	3.74×10^{-1}	50.4

表 5-3　不同浓度的络合剂对AgI沉淀溶解度的影响

$[NH_3]$(mol/L)	K_{sp}	S_0	S	增大倍数
10^{-8}	8.32×10^{-17}	9.12×10^{-9}	9.21×10^{-9}	1.01
10^{-4}	8.32×10^{-17}	9.12×10^{-9}	1.12×10^{-8}	1.23
10^{-3}	8.32×10^{-17}	9.12×10^{-9}	4.88×10^{-8}	5.35
10^{-2}	8.32×10^{-17}	9.12×10^{-9}	4.60×10^{-7}	50.4
10^{-1}	8.32×10^{-17}	9.12×10^{-9}	4.57×10^{-6}	501
10^{0}	8.32×10^{-17}	9.12×10^{-9}	4.57×10^{-5}	5011

例 5-15 试计算$BaSO_4$在0.01mol/L EDTA与pH＝10的溶液中的溶解度。

解 $BaSO_4$沉淀在EDTA溶液中存在如下两种平衡反应

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}+SO_4^{2-}$$

$$Ba^{2+}+H_2Y^{2-} \rightleftharpoons BaY^{2-}+2H^+$$

根据EDTA的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$，可求得BaY^{2-}络合物的表观稳定常数。

查表3-8得$\lg K_{BaY}=7.86$；查表3-9当pH＝10时，$\lg\alpha_{Y(H)}=0.45$

$$\lg K'_{BaY}=\lg K_{BaY}-\lg\alpha_{Y(H)}=7.86-0.45=7.41$$

$$K'_{BaY}=10^{7.41}$$

$$c_{Ba^{2+}}=[Ba^{2+}]+[BaY^{2-}] \qquad (1)$$

$$\alpha_{Ba(Y)}=1+K'_{BaY}[H_2Y^{2-}] \qquad (2)$$

由于$BaSO_4$的溶解度较大，因而用于络合Ba^{2+}的EDTA量不能忽略不计，即

$$[H_2Y^{2-}]=0.01-[BaY^{2-}]=0.01-S' \qquad (3)$$

将$[H_2Y^{2-}]$值代入(2)式中得：

$$\alpha_{Ba(Y)}=1+10^{7.41}[0.01-S']=10^{7.41}[0.01-S'] \qquad (4)$$

再按(5-32)式计算$BaSO_4$的条件溶解度(S')

查表5-5 $K_{sp(BaSO_4)}=1.1\times10^{-10}$

$$S'^2=K_{sp}\alpha_{Ba(Y)}=1.1\times10^{-10}\times10^{7.41}[0.01-S']$$

$$S'^2+1.1\times10^{-10}\times10^{7.41}\times S'-1.1\times10^{-10}\times10^{5.41}=0 \qquad (5)$$

解此方程式得$S'=4.1\times10^{-3}$mol/L

即$BaSO_4$的条件溶解度为4.1×10^{-3}mol/L。

当沉淀剂为弱酸（如硫化氢、8-羟基喹啉）时，计算难溶化合物的溶度积或条件溶解度，需同时考虑沉淀剂的酸效应与金属离子的络合效应。

例 5-16　试计算CdS在0.1mol/LNH₃溶液中的溶解度。

解　CdS在氨性溶液中存在下述平衡

$$\begin{array}{ccccc} CdS(s) & \rightleftharpoons & Cd^{2+} & + & S^{2-} \\ & & \downarrow NH_3 & & \downarrow H^+ \\ & & Cd(NH_3)^{2+} & & HS^- \\ & & \downarrow NH_3 & & \downarrow H^+ \\ & & Cd(NH_3)_2^{2+} & & H_2S \\ & & \vdots & & \end{array}$$

首先计算0.1mol/LNH₃溶液的H^+浓度。由于CdS的溶解度很小，溶液中Cd^{2+}所消耗的NH_3亦很少，与0.1mol/L相比可忽略不计，故氨溶液中OH^-浓度可按（2-25b）式计算。

查表2-15得$K_{b(NH_3\cdot H_2O)}=1.76\times10^{-5}$，则

$$[OH^-]=\sqrt{K_b c}=\sqrt{1.76\times10^{-5}\times0.1}=1.3\times10^{-3}\text{mol/L}$$

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{1\times10^{-14}}{1.3\times10^{-3}}=7.7\times10^{-12}\text{mol/L}$$

按下式计算H_2S的酸效应系数，查表2-13得$K_{1a}=8.9\times10^{-8}$，$K_{2a}=1.2\times10^{-13}(H_2S)$。

$$\alpha_{A^{2-}(H)}=1+\frac{H^+}{K_{2a}}+\frac{[H^+]^2}{K_{1a}K_{2a}}$$

$$=1+\frac{7.7\times10^{-12}}{1.2\times10^{-13}}+\frac{(7.7\times10^{-12})^2}{8.9\times10^{-8}\times1.2\times10^{-13}}$$

$$=65.2$$

查表3-5得镉氨络合物的累积稳定常数$\lg\beta_1\sim\beta_4$分别为2.6，4.65，6.04，6.92，6.6，4.9。

$$\alpha_{M(NH_3)}=1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2+\beta_3[NH_3]^3+\beta_4[NH_3]^4$$

$$=1+10^{2.6-1}+10^{4.65-2}+10^{6.04-3}+10^{6.92-4}$$

$$=2.40\times10^3$$

$$K'_{sp}=K_{sp}\alpha_{M(L)}\alpha_{A^{2-}(H)} \qquad (5\text{-}33)$$

$$S'=\sqrt{K_{sp}\alpha_{M(L)}\alpha_{A^{2-}(H)}} \qquad (5\text{-}34)$$

查表5-7得$K_{sp(CdS)}=1.6\times10^{-28}$，则

$$S'=\sqrt{1.6\times10^{-11}\times2.4\times10^{3}\times6.52\times10^{1}}$$

$$=5.0\times10^{-11}\text{mol/L}$$

即0.1mol/L NH_3溶液中CdS的溶解度为5.0×10^{-11}mol/L。

例 5-17 实验测得8-羟基喹啉铅的针状结晶沉淀在纯水中的溶解度为$c_{Pb^{2+}}=7.6\times10^{-7}$mol/L，平衡状态母液的pH为7.6，试求8-羟基喹啉铅沉淀的溶度积常数。

解 查表3-16，将8-羟基喹啉的质子化常数转换为酸离解常数。

$$K_{1e}=7.4\times10^{-6},\quad K_{2e}=1.29\times10^{-10}$$

按（2-17）式计算8-羟基喹啉弱酸根的分布系数：

$$\delta_{A_2}=\frac{[OX^-]}{c_{OX^-}}=\frac{K_{1e}\cdot K_{2e}}{[H^+]^2+K_{1e}[H^+]+K_{1e}\cdot K_{2e}}$$

$$=\frac{7.4\times10^{-6}\times1.29\times10^{-10}}{10^{-7.6\times2}+7.4\times10^{-6}\times10^{-7.6}+7.4\times10^{-6}\times1.29\times10^{-10}}$$

$$=10^{-2.29}$$

所以$[OX^-]=c_{OX}-\delta_{A_2}=10^{-5.82}\times10^{-2.29}=10^{-8.11}$mol/L

$$c_{OX^-}=2c_{Pb^{2+}}=2\times7.6\times10^{-7}=1.52\times10^{-6}=10^{-5.82}\text{mol/L}$$

Pb^{2+}浓度可由物相平衡求出：

$$c_{Pb^{2+}}=[Pb^{2+}]+[PbOX^+]+[PbOX_2]$$

$$=[Pb^{2+}]\{1+K_1[OX^-]+K_1K_2[OX^-]^2\}$$

$$\alpha_{Pb(OX)}=1+K_1[OX^-]+K_1K_2[OX^-]^2$$

式中 K_1、K_2——$PbOX^+$与$PbOX_2$的生成常数。

$$K_1=10^9,\quad K_2=10^{8.5}$$

$$\alpha_{Pb(OX)}=1+10^9\times10^{-8.11}+10^9\cdot10^{8.5}\times10^{-8.11\times2}=27.8$$

$$[Pb^{2+}]=\frac{c_{Pb^{2+}}}{\alpha_{Pb^{2+}(OX)}}=\frac{7.6\times10^{-7}}{27.8}=10^{-7.56}\text{mol/L}$$

$$K_{sp}=[Pb^{2+}][OX]^2=10^{-7.56}\times10^{-8.11\times2}=10^{-23.78}$$

$$pK_{sp}=23.78$$

即8-羟基喹啉铅沉淀的溶度积常数为$10^{-23.78}$。

用二元有机弱酸沉淀二价金属离子，生成1:2型难溶化合物，其溶度积常数的计算式推导如下：

设溶解度$S=c_M$，$c_Q=2S$

$$[Q]=c_Q\cdot\delta_2=2S\cdot\delta_2 \qquad (1)$$

$$[M^{2+}]=\frac{c_M}{\alpha_{M(Q)}}=\frac{c_M}{1+K_1[Q]+K_1K_2[Q]^2} \qquad (2)$$

$$[M^{2+}]=\frac{S}{1+2K_1S\delta_2+4K_1K_2S^2\delta_2^2} \qquad (3)$$

$$K_{sp(MQ_2)}=[M^{2+}][Q]^2=\frac{4S^3\delta_2^2}{1+2K_1S\delta_2+4K_1K_2S^2\delta_2^2} \qquad (5\text{-}35a)$$

将上式改写为代数方程式：

$$4\delta_2^2S^3-4K_{sp}K_1K_2S^2\delta_2^2-2K_{sp}K_1S\delta_2-K_{sp}=0 \qquad (5\text{-}35b)$$

5.2.5 温度效应

由于沉淀的溶解反应一般是吸热反应，因而沉淀的溶解度一般随温度升高而增大。

下面计算不同温度下氯化银的溶解度与溶度积常数。

例 5-18 已知AgCl在25℃时的实际溶解度为1.78mg/L，在100℃时增大至21.1mg/L，试计算AgCl在两种温度下的溶度积与溶解度。

解 AgCl的摩尔质量为143.3g/mol

25℃时

$$S_1'=\frac{1.78}{143.3\times1000}=1.24\times10^{-5}\text{mol/L}$$

$$K_{sp(1)}'=S_1'^2=(1.24\times10^{-5})^2=1.54\times10^{-10}$$

100℃时

$$S_2'=\frac{21.1}{143.3\times1000}=1.47\times10^{-4}\text{mol/L}$$

$$K_{sp(2)}'=S_2'^2=(1.47\times10^{-4})^2=2.16\times10^{-8}$$

$$\frac{S_2'}{S_1'}=\frac{1.47\times10^{-4}}{1.24\times10^{-5}}=12$$

$$\frac{K'_{sp(2)}}{K_{sp(1)}}=\frac{2.16\times10^{-8}}{1.54\times10^{-10}}=140$$

AgCl在100℃时的溶解度为1.47×10^{-4}mol/L，比25℃时的的溶解度大约12倍，而溶度积常数却大了140倍。为了使Ag^+在100℃下沉淀完全（此时Ag^+的最大浓度为10^{-5}mol/L），需要加入氯离子的最小浓度应为：

$$[Cl^-]_{最小}=\frac{K'_{sp}}{[Ag^+]_{最大}}=\frac{2.16\times10^{-8}}{10^{-5}}=2.16\times10^{-3}\ mol/L$$

计算说明：在100℃时加入2.2×10^{-3}mol/L Cl^-，可使溶液中的Ag^+沉淀完全。

图5-2列出了温度对于$BaSO_4$、AgCl与$CaC_2O_4\cdot H_2O$沉淀溶解度的影响，由图5-2中曲线可见，沉淀物性质不同，温度影响程度不一样。

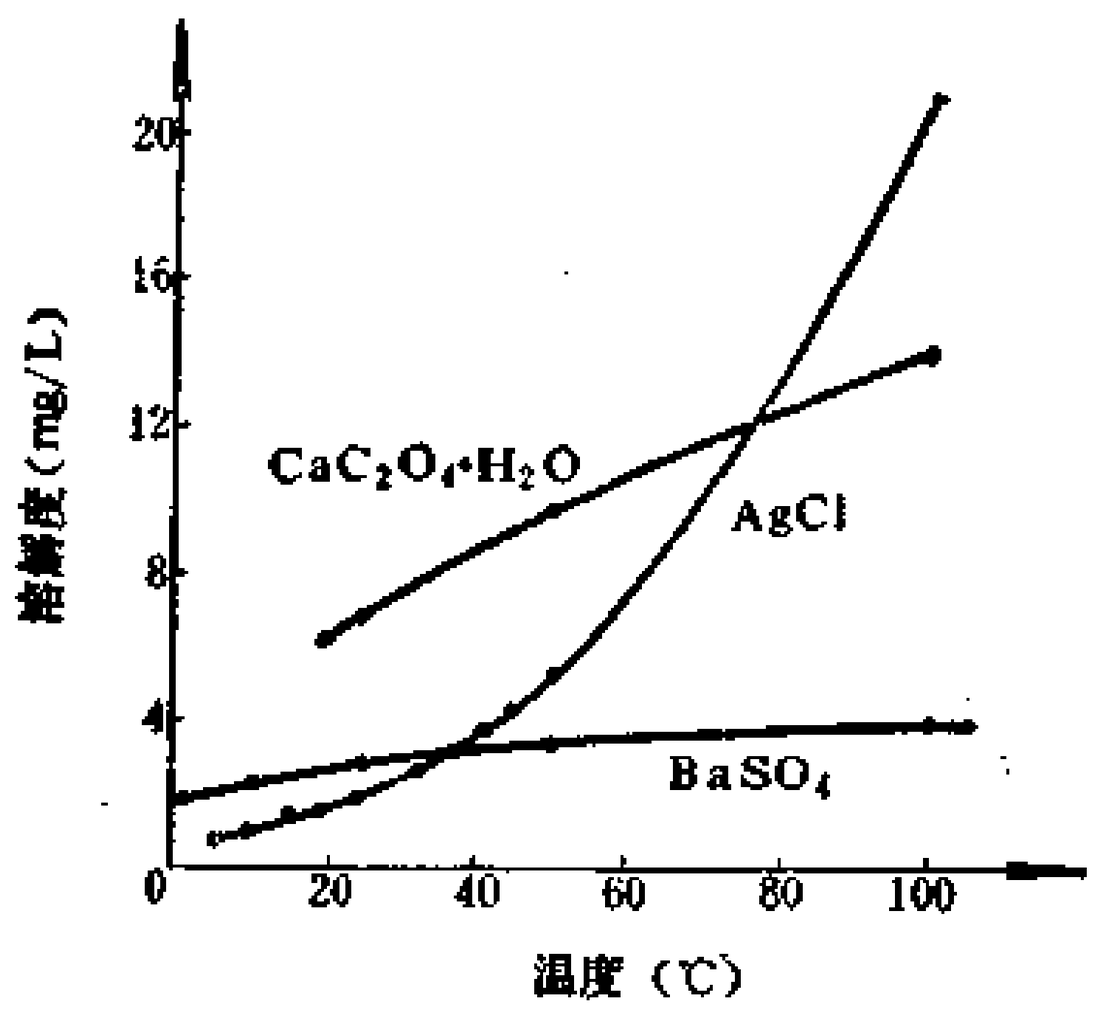


图 5-2　温度对几种沉淀溶解度的影响

5.3　氢氧化物沉淀分离

5.3.1　形成金属氢氧化物沉淀时的最小pH值

依据溶度积原理，可以估计金属离子生成沉淀时的pH值条件。例如溶液中Cr^{3+}浓度为0.01mol/L，欲使Cr^{3+}呈Cr(OH)，

沉淀析出，必须满足下述条件：

$$[Cr^{3+}][OH^-]^3 > K_{sp,Cr(OH)_3}$$

$$[OH^-]^3 > 6.3\times10^{-31}/0.01,\ [OH^-] > 10^{-9.4}$$

或 $$pOH < 9.4,\ pH > 4.6$$

由上计算可见，欲使0.01mol/L Cr^{3+}生成氢氧化物沉淀，溶液的pH值应大于4.6，或溶液最小pH值为4.6。

将上例改写为一般通式（假定沉淀无副反应），

$$[M^{m+}][OH^-]^m > K_{sp},\ [OH^-]^m > K_{sp}/c_M$$

取负对数

$$pOH < \frac{pK_{sp}+\lg c_M}{m} \qquad (5\text{-}36)$$

当25℃时，金属离子浓度为c_M，开始析出金属氢氧化物沉淀的最小pH值为：

$$pH_{始} \geqslant pK_w - \frac{1}{m}(pK_{sp}+\lg c_M) \qquad (5\text{-}37)$$

根据（5-37）式可计算0.01mol/L金属离子，开始生成氢氧化物沉淀所需的最小pH值。对照表5-10中数据可见，计算值与文献提供的值大致相同。

5.3.2 氢氧化物定量沉淀的pH值

用c_M表示M^{m+}的总浓度，并假定进行氢氧化物沉淀时溶液中只存在M^{m+}一种状态，用R_M表示金属离子定量沉淀的效率或回收率，则定量沉淀后溶液中金属离子浓度为：

$$[M]_{(f)} \approx [M^{m+}] = c_M(1-R_M)$$

金属氢氧化物定量沉淀时必须满足下列条件：

即 $$[M^{m+}][OH^-]^m = K_{sp(M)}$$

$$c_M(1-R_M)[OH^-]^m = K_{sp(M)}$$

$$[OH^-] = \left(\frac{K_{sp(M)}}{c_M(1-R_M)}\right)^{\frac{1}{m}}$$

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{K_w[c_M(1-R_M)]^{\frac{1}{m}}}{(K_{sp(M)})^{\frac{1}{m}}}$$

取负对数

$$pH=pK_w-\frac{1}{m}\lg c_M(1-R_M)-\frac{1}{m}pK_{sp(M)} \qquad (5\text{-}38)$$

在一般常量分析中，离子浓度下限可定为0.01mol/L，定量分离时金属离子的回收率定为$R_M=99.99\%$，于是可将上式简化为：

$$pH=pK_w+\frac{6}{m}-\frac{1}{m}pK_{sp(M)} \qquad (5\text{-}39)$$

（5-38）与（5-39）式为金属离子的氢氧化物定量沉淀所需pH值的定量式。

5.3.3 氢氧化物沉淀的pH范围图绘制原理

对于金属离子的氢氧化物沉淀的pH范围，按开始沉淀与完全沉淀的pH范围考虑。设金属离子起始浓度为0.01mol/L，金属离子沉淀完全的回收率为99.99%，溶液中残存的金属离子浓度为10^{-6}mol/L，并先以2价离子计算开始沉淀与完全沉淀时溶液的pH值。

按（5-37）式计算金属氢氧化物开始沉淀的pH值：

$$pH_{始}=14-\frac{1}{m}\lg c_M-\frac{1}{m}pK_{sp}=15-\frac{1}{2}pK_{sp} \qquad (1)$$

按（5-39）式计算金属氢氧化物完全沉淀的pH值：

$$pH_{终}=14+\frac{6}{m}-\frac{1}{m}pK_{sp}=17-\frac{1}{2}pK_{sp} \qquad (2)$$

比较（1）式与（2）式可得：当金属难溶氢氧化物的溶度积常数为某一定值时，$pH_{终}-pH_{始}=2$，或者当溶液中的pH值一定，沉淀完全时某氢氧化物溶度积常数值比开始沉淀时的溶度积高4个单位值。

pH	14	12	10	8	6	4	2	0
$pK_{sp(始)}$	2	6	10	14	18	22	26	30
$pK_{sp(终)}$	6	10	14	18	22	26	30	34

按上述数据画图，pH为横坐标，pK_{sp}为纵坐标，按$pK_{sp(始)}$画图得$m=2$的下线，按$pK_{sp(终)}$画图得上线。

同理，可算出1、3、4、5价金属离子氢氧化物沉淀的pH范围。

$$\Delta pH = pH_{(终)} - pH_{(始)} = 4/m \qquad (5\text{-}40)$$

（5-40）式说明金属离子自开始至完全沉淀，1价金属离子需4个pH单位，2价金属离子需2个pH单位，3价以上以此类推，根据以上计算所得数据可作图。

从图5-3可查出任一已知溶度积的金属氢氧化物开始沉淀与完全沉淀的pH值。

5.3.4 两种金属离子能否进行定量分离的判别式

要使两种以上的常量金属离子进行分离，必须使一种金属离子在一定pH条件下定量沉淀，另一种金属离子仍留于溶液中。在第一种金属离子M^{m+}定量沉淀的pH值下，第二种金属离子N^{n+}是生成沉淀还是仍存留于溶液中，可用两种方法进行判断。

（1）按定量沉淀M^{m+}所需pH值与第二种离子N^{n+}溶度积的大小来进行判断。

欲使N^{n+}不生成沉淀，则需要满足下列要求，

即 $[N^{n+}][OH^-]^n < K_{sp(N)}$，$[N^{n+}][K_w/[H^+]^n < K_{sp(N)}$

用c_N代$[N^{n+}]$，取负对数，不等式变为

$$pK_{sp(N)} < (pK_w - pH)n - \lg c_N \qquad (5\text{-}41)$$

（5-41）式是判断两种金属离子能否定量分离的第一判别式。

（2）按两种金属氢氧化物溶度积大小来进行判断。

假若$[N^{n+}][OH^-]^n < K_{sp(N)}$，$N^{n+}$就不会生成沉淀。将定量沉淀$M^{m+}$所需的$OH^-$浓度值代入上式中得：

$$[N^{n+}]\left[\frac{K_{sp(M)}}{c_M(1-R_M)}\right]^{\frac{n}{m}} < K_{sp(N)}$$

图 5-3 金属氢氧化物沉淀的pH范围

取负对数整理得：

$$pK_{s.p(N)} < \frac{n}{m} pK_{s.p(M)} + \frac{n}{m}\lg c_M(1-R_M) - \lg c_N \qquad (5\text{-}42a)$$

当$c_M = 0.01 mol/L$，$R_M = 99.99\%$时，上式可简化为：

$$pK_{s.p(N)} < \frac{n}{m}(pK_{s.p(M)} - 6) - \lg c_N \qquad (5\text{-}42b)$$

（5-42）式是确定干扰离子(N^{n+})能否沉淀的第二判别式。

例 5-19 用亚砷酸钠—亚硝钠法测定钢中锰时，高合金钢中的铬干扰锰的测定，需预先分离，试问在多大pH值下能使铬形成氢氧化物沉淀，并与锰分离，采用何种介质控制pH较为合适？

解 查表5-6 $pK_{s.Cr(OH)_3} = 30.2$ $n=3$

按（5-39）式计算氢氧化铬沉淀完全的pH值。

$$pH = pK_w + 6/n - \frac{1}{n} pK_{s.p}$$

$$= 14 + 6/3 - \frac{1}{3} \times 30.2 = 5.93 \approx 6$$

在pH＝6时，氢氧化铬定量地进行沉淀，查表5-10$Mn(OH)_2$开始沉淀的pH值为8.6，在pH＝6沉淀铬时，锰将不会沉淀而留在溶液中。按氢氧化物沉淀分离第一判别式也可进行判断。

查表5-6 $pK_{s.pMn(OH)_2} = 12.72$，$n=2$

$$pK_{s.p(N)} < (pK_w - pH)n - \lg c_N$$

若溶液中Mn^{2+}浓度约为$10^{-3} mol/L$，则

$$12.72 < (14-6) \times 2 + 3, \quad 12.72 < 19$$

上式成立，说明在pH＝6时，氢氧化锰不会产生沉淀，锰能与铬进行定量分离。

采用氧化锌作为沉淀剂，控制溶液的pH＝6，能使锰与铬达到定量分离。

例 5-20 试问在多大pH值及什么样的分离条件下能将钢中铝定量沉淀，并与铁、锰、钴、镍等元素进行定量分离。

解 查表5-6得$pK_{sp,Al(OH)_3}=32.0$，$n=3$，设溶液中Al^{3+}浓度为0.002mol/L，按（5-38）式计算Al^{3+}完全沉淀所需pH值。

$$pH=pK_W-\frac{1}{n}\lg c_M(1-R_M)-\frac{1}{n}pK_{sp(M)}$$

$$=14-\frac{1}{3}\lg 2\times 10^{-3}(1-0.9999)-\frac{1}{3}\times 32=5.6$$

用酸溶解钢样，加盐酸羟胺将三价铁还原为二价，然后在弱酸性介质中，用苯甲酸铵沉淀铝，可使Al^{3+}与钢样中的铁(II)、锰(II)、镍、钴等元素分离。

按（5-41）式检查Fe^{2+}是否会在Al^{3+}完全沉淀的条件下沉淀出来。

查表5-6 $pK_{sp,Fe(OH)_2}=15.1$，$n=2$，设样品溶液中的Fe^{2+}浓度为0.1mol/L。

$$pK_{sp(N)}<n(pK_W-pH)-\lg c_N$$

$$15.1<2(14-5.6)-\lg 0.1$$

$$15.1<17.8$$

上式成立，说明Fe(II)在定量沉淀Al的条件下不会生成沉淀。但在实际分析过程中，可能有少量铁(II)在空气中被氧化为三价而与铝共沉淀下来。

5.3.5 两性元素氢氧化物的沉淀与溶解

一般溶液的pH值越大，金属元素的氢氧化物沉淀得越完全。但对两性元素（Al、Zn）来说，溶液中pH值超过某一限度后再增大，就会引起沉淀重新溶解。例如Al是两性元素，它在弱酸性介质中形成氢氧化物沉淀，在碱性介质中，氢氧化铝又重新转变为可溶性铝的氢氧基络离子，反应如下：

$$Al(OH)_3+OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$$

或

$$Al(OH)_3+H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^-+H^+$$

$$K_{a,Al(OH)_3}=c_{Al(OH)_4^-}\cdot c_{H^+}$$

取负对数 $$pK_{s,Al(OH)_3}=pH-lgc_{Al(OH)_4^-}$$

$$pH=pK_{s,Al(OH)_3}+lgc_{Al(OH)_4^-} \qquad (5\text{-}43)$$

当溶液中的$Al(OH)_4^-$络离子浓度达10^{-2}mol/L，或氢氧化铝沉淀接近完全溶解时，求溶液中的pH值。

$$pK_{s,Al(OH)_3}=12.4$$

$$pH=pK_{s,Al(OH)_3}+lgc_{Al(OH)_4^-}=12.4+lg10^{-2}=10.4$$

同理，当 $c_{Al(OH)_4^-}=10^{-6}$mol/L时，pH＝7.4。

计算说明：氢氧化铝在pH＝7以上就开始微弱溶解；当溶液的pH＝10.4时，$Al(OH)_4^-$络离子浓度已升高为10^{-2}mol/L；当溶液的pH值上升到11～13时，即可认为氢氧化铝沉淀已被完全溶解。

5.4 硫化物沉淀分离

硫化物沉淀分离是一种经典的分离方法，在不同酸度下，能生成硫化物的金属元素有四十多种，通过调节酸度，可使溶液中硫离子浓度控制在某一数值，从而达到不同金属硫化物相互分离的目的。

硫化氢是二元弱酸，根据酸的离解常数可得：

$$[S^{2-}]=\frac{K_{1a}K_{2a}[H_2S]}{[H^+]^2} \qquad (5\text{-}44)$$

式中 K_{1a}、K_{2a}——分别为H_2S的一级与二级酸离解常数。

在硫化氢水溶液中存在2价金属离子时，就会形成硫化物沉淀，要使金属离子硫化物定量沉淀，S^{2-}浓度必须满足于下列关系。

$$[M^{2+}][S^{2-}]=K_{sp(MS)},\quad [M^{2+}]=\frac{K_{sp(MS)}}{[S^{2-}]}$$

将S^{2-}浓度值代入上式中得：

$$[M^{2+}]=\frac{K_{sp(MS)}[H^+]^2}{K_{1a}K_{2a}[H_2S]} \qquad (5\text{-}45a)$$

在室温下饱和硫化氢溶液的浓度为0.1mol/L，H_2S的离解

常数(见表2-13)$K_{1a}=8.9\times10^{-8}$，$K_{2a}=1.2\times10^{-15}$，将[H,S]、K_{1a}、K_{2a}值代入(5-45a)式中得：

$$[M^{2+}]=\frac{K_{sp(MS)}[H^+]^2}{8.9\times10^{-8}\times1.2\times10^{-15}\times0.1}$$

$$=9.36\times10^{20}K_{sp(MS)}[H^+]^2 \qquad (5\text{-}45b)$$

对于1价金属离子(如Ag^+、Tl^+等)，则

$$[M^+]=[9.36\times10^{20}K_{sp(M_2S)}]^{\frac{1}{2}}[H^+] \qquad (5\text{-}46)$$

(5-45)与(5-46)式分别是2价金属离子和1价金属离子浓度，与硫化物定量沉淀时所需H^+浓度的关系式。因此通过调节溶液的酸度，可使溶液中的硫离子浓度控制在某一数值范围内，从而使金属离子得到分离。

例 5-21 在0.25mol/L HCl介质中，含有0.01mol/L Cu^{2+}与Fe^{2+}，试问能否以硫化物沉淀形式将二者分离。

解 查表5-7 $K_{sp(CuS)}=6.3\times10^{-36}$，$K_{sp(FeS)}=5\times10^{-18}$，在0.25mol/L HCl介质中，$H_2S$浓度仍等于0.1mol/L，按(5-44)式计算0.25mol/L HCl溶液中的S^{2-}浓度：

$$[S^{2-}]=\frac{8.9\times10^{-8}\times1.2\times10^{-15}\times0.1}{(0.25)^2}=1.7\times10^{-20}$$

$$[Cu^{2+}][S^{2-}]=0.01\times1.7\times10^{-20}=1.7\times10^{-22}\gg K_{sp(CuS)}$$

由以上计算可见：在0.25mol/L HCl介质中，$[Cu^{2+}]$与$[S^{2-}]$的乘积大于硫化铜的溶度积，故能产生硫化铜沉淀，在该条件下，溶液中残留的铜离子浓度为：

$$[Cu^{2+}]=9.36\times10^{20}\times6.3\times10^{-36}\times0.25^2$$

$$=3.7\times10^{-16}\text{mol/L}$$

经验算证明，溶液中残留的铜离子浓度很小，可认为溶液中的铜离子已沉淀完全。

$$[Fe^{2+}][S^{2-}]=0.01\times1.7\times10^{-20}=1.7\times10^{-22}<K_{sp(FeS)}$$

溶液中$[S^{2-}]$与$[Fe^{2+}]$的乘积小于硫化铁的溶度积，故不能形成FeS沉淀，Fe^{2+}仍留在溶液中，说明在0.25mol/L HCl介质中，用H_2S可将Cu^{2+}、Fe^{2+}定量分离。

5.5 有机试剂沉淀分离

在沉淀分离中，近年来应用有机沉淀剂已较普遍，而且日益显示其优越性。有机沉淀剂的优点是：沉淀的溶解度一般很小，用于沉淀的金属离子有较好的选择性，同时对其他元素的吸附少，且易于过滤和洗涤，分离效果好。

5.5.1 有机沉淀剂的类型

1.螯合型沉淀剂

螯合型沉淀剂常包含一可给出电子的、能进行配位的氮、氧、硫原子的碱性基团，及另一个具有可被置换氢离子的活性基团（如羟基、羧基、磺酸基），它与金属离子反应时，形成环状结构、难溶于水、颗粒粗大的有机螯合物沉淀。属于这类螯合型沉淀剂的有铜试剂、钽试剂、丁二酮肟、8-羟基喹啉等。

2.离子缔合型沉淀剂

离子缔合型沉淀剂在水溶液中离解为带正电荷或带负电荷的大体积的原子团，并通过其电荷与水溶液中带有相反电荷的金属离子或金属络阴离子结合，形成一种不带电荷的、溶解度很小的大分子离子缔合物沉淀。属于这一类型沉淀剂的有四苯硼酸钠、氯化四苯砷等。

5.5.2 沉淀的酸度

通常有机沉淀剂是弱酸，沉淀金属离子要求保持一定的酸度。有机沉淀剂通常用HA表示。

有机沉淀剂在水溶液中，存在弱酸的离解平衡：

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_{a(HA)} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (1)$$

金属离子（M^{m+}）与有机沉淀剂（A^-）形成沉淀的反应为

$$M^{m+} + mA^- = MA_m$$

$$[M^{m+}][A^-]^m = K_{sp(MAm)} \qquad (2)$$

有机沉淀剂在水溶液中的平衡浓度[HA]，应等于总浓度c_{HA}减去沉淀金属离子所需浓度及已被离解成弱酸根A^-的浓度，即

$$[HA]=c_{HA}-mc_M\cdot R_M-[A^-] \qquad (3)$$

将（3）式值代入（1）式中，再将所得$[A^-]$值代入（2）式中，经整理后得：

$$[M^{m+}]=c_M(1-R_M)=\frac{K_{sp}[H^+]^m}{K^m_{a(HA)}[c_{HA}-mR_Mc_M-[A^-]]^m} \qquad (5\text{-}47)$$

（5-47）式表示用有机沉淀剂使沉淀完全时的金属离子浓度。当溶液酸度控制为上限，HA是溶液中的主要形式，$[A^-]$很小，可以忽略(在酸度较小或pH值较大时，$[A^-]$仍不能忽略)，故沉淀完全所要求的最大酸度为：

$$[H^+]_{最大}=\frac{K_{a(HA)}(c_{HA}-mR_Mc_M)[c_M(1-R_M)]^{1/m}}{(K_{sp})^{\frac{1}{m}}} \qquad (5\text{-}48a)$$

取负对数得：

$$pH_{最小}=pK_{a(HA)}-\frac{1}{m}pK_{sp}-\lg(c_{HA}-mR_Mc_M)$$

$$-\frac{1}{m}\lg c_M(1-R_M) \qquad (5\text{-}48b)$$

（5-48）式是用有机沉淀剂沉淀金属离子时所需溶液的最小pH值。

例 5-22 求用8-羟基喹啉沉淀铝所需最小pH值。

解 测定溶液中的Al^{3+}，一般可认为其总浓度为0.002～0.004mol/L时，Al^{3+}能沉淀完全。

设$c_{HOX}=0.025mol/L$，$R_M=0.9999$，$m=3$，查表5-9得$pK_{sp,Al(OX)_3}=29$，查表3-16将质子化常数转换成酸离解常数$pK_{a(HOX)}=9.9$，将以上各值代入（5-48）式中：

$$pH_{最小}=9.9-\frac{1}{3}\times 29-\lg(0.025-3\times 0.9999\times 0.004)$$
$$-\frac{1}{3}\lg 0.004\times 0.0001$$
$$=0.2-\lg 1.3\times 10^{-2}-\frac{1}{3}\lg 4\times 10^{-7}$$
$$=4.2$$

即用8-羟基喹啉沉淀Al，计算得出所需最小pH为4.2，与文献pH范围4.2～9.2符合。

5.5.3 M离子与N离子定量分离的判别式

要使金属离子M^{m+}定量沉淀，又使溶解度较大的N^{n+}不致析出NA_n沉淀，则必须使$[A^-]$满足下列两个要求：

$$[M^{m+}][A^-]^m \geqslant K_{sp(MA_m)} \qquad (1)$$

$$[N^{n+}][A^-]^n < K_{sp(NA_n)} \qquad (2)$$

在M^{m+}定量沉淀的饱和溶液中，有机沉淀剂酸根A^-的浓度为：

$$[A^-]=\left(\frac{K_{sp(MA_m)}}{[M^{m+}]}\right)^{\frac{1}{m}}=\left(\frac{K_{sp(MA_m)}}{c_M(1-R_M)}\right)^{\frac{1}{m}} \qquad (3)$$

将$[A^-]$值代入（2）式中并整理得：

$$[N^{n+}]K_{sp(MA_m)}^{n/m} < K_{sp(NA_n)}[c_M(1-R_M)]^{\frac{n}{m}} \qquad (4)$$

取负对数，不等式变向，且用c_N代$[N^{n+}]$得：

$$\frac{n}{m}pK_{sp(MA_m)}-\lg c_N > pK_{sp(NA_n)}$$
$$-\frac{n}{m}\lg c_M(1-R_M) \qquad (5\text{-}49)$$

当$m=n$与$c_N=c_M$时，上式可简化为：

$$pK_{sp(MA_m)} > pK_{sp(NA_n)}-\lg(1-R_M) \qquad (5\text{-}50)$$

（5-49）与（5-50）式是M^{m+}与N^{n+}能否定量分离的判别式。

例 5-23 试问用8-羟基喹啉沉淀剂，能否将 0.01mol/L Al^{3+}与Mg^{2+}定量分离。

解 已知 $c_N=c_M=0.01mol/L$，$R_M=0.9999$，$m=3$，$n=2$。

查表5-9得$K_{sp(AlOX_3)}=1.0\times10^{-29}$ $pK_{sp}=29$

$$K_{sp(MgOX_2)}=4.0\times10^{-16} \quad pK_{sp}=15.4$$

将以上各值代入（5-49）式中得：

$$\frac{2}{3}\times29-\lg0.01>15.4-\frac{2}{3}\lg0.01(1-0.9999)$$

$$21.3>19.4$$

上式成立，说明用8-羟基喹啉在定量沉淀 Al^{3+} 的条件下，Mg^{2+}不被沉淀，Al^{3+}与Mg^{2+}可进行定量分离。

5.6 共沉淀分离的理论与类型

在沉淀分离中，凡化合物未达到溶度积，而由体系中其他难溶化合物在形成沉淀时，引起该化合物同时沉淀的现象称为共沉淀，下面介绍共沉淀的理论与类型。当微量元素能与载体生成混晶或共晶（固溶体）时，微量元素的共沉淀遵守下述两个分布规律。

5.6.1 均一分布规律

在沉淀过程中，微量元素A与载体B是同名离子，且微量元素A在溶液中与在固相（晶体沉淀）中的浓度都很小。例如微量Pb可用$BaSO_4$载体来进行共沉淀。微量的Pb^{2+}也以$PbSO_4$形式进入到$BaSO_4$的晶格中，形成固溶体或共晶，当晶体沉淀与溶液达到热力学平衡后，微量元素的共沉淀遵守下列均一分布规律：

$$\left(\frac{[Pb^{2+}]}{[Ba^{2+}]}\right)_s=D\left(\frac{[Pb^{2+}]}{[Ba^{2+}]}\right)_l \qquad (5-51a)$$

将上式改写为一般通式：

$$\left(\frac{[\text{微量元素A}]}{[\text{载体B}]}\right)_s = D\left(\frac{[\text{微量元素A}]}{[\text{载体B}]}\right)_l \qquad (5\text{-}51b)$$

为了便于计算，再将上式改写为如下形式：

$$\frac{[A]_s}{[A]_l} = D\frac{[B]_s}{[B]_l} \qquad (5\text{-}51c)$$

D为均一分配系数，当$D<1$时，微量成分在溶液中浓缩，当$D>1$时，微量成分在沉淀中浓缩。

5.6.2 对数分布规律

在沉淀过程中，微晶新的表面一边与溶液保持动平衡，一边长大。沉淀与溶液间没有整体平衡，仅是晶体表面保持平衡，沉淀既没有再溶解，也没有再结晶，微量元素在固相中也不进行扩散。在这一前提下，可用下式表示其对数分布规律。

$$\lg\frac{x}{a} = \lambda \lg\frac{y}{b} \qquad (5\text{-}52)$$

式中 a、b——分别为微量元素和载体原有的总量；

x、y——分别为沉淀后溶液中微量元素和载体的量；

λ——对数分布系数。

当$\lambda<1$时，微量元素在溶液中浓缩；$\lambda>1$时，微量元素在沉淀中浓缩；当λ远大于1时，微量元素共沉淀的量或富集率明显增大。

不同对数分布系数下，微量元素在溶液与载体沉淀间的分布见表5-4。

表 5-4 微量元素在溶液与载体沉淀间的分布

载体沉淀率 (%)	微量元素A在载体中的百分数(%)			
	$\lambda=100$	$\lambda=10$	$\lambda=2$	$\lambda=0.025$
1	63.7	9	2.0	0.025
10	99.998	65.3	19	0.27
50	约100	99.9	75	1.7
90	约100	约100	99	5.6

在不同的均一分配系数与对数分布系数下，微量元素在沉淀中的富集率如图5-4所示。

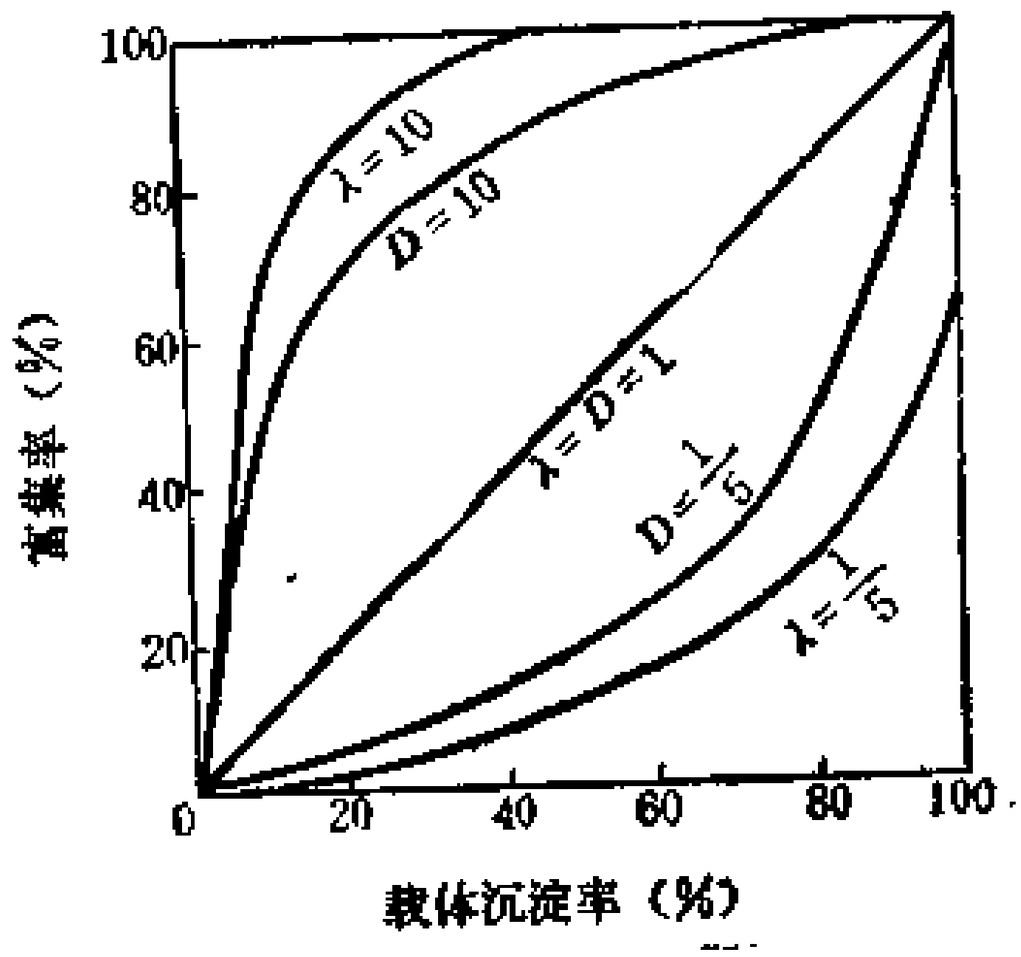


图 5-4　微量元素在沉淀中的富集率

由图5-4可见，当D、λ为1时，微量元素未被分离；当D、λ远大于1时，分离效果明显或微量元素的富集率明显增大。

例 5-24　分布系数为10，载体有50%沉淀时，求微量元素A的共沉淀效率。

解

（1）求均一分配系数$D=10$时微量元素A的共沉淀效率

设载体的总量为1，当固相中有50%沉淀时，$[B]_s=0.5$，$[B]_l=1-[B]_s=0.5$，

$$\frac{[A]_s}{[A]_l}=D\frac{[B]_s}{[B]_l}=10\times\frac{0.5}{0.5}=10$$

所以　　$$[A]_s=10[A]_l$$

又因　　$$[A]_l=1-[A]_s$$

$$[A]_s=10[1-[A]_s],\quad [A]_s=10/11=0.909$$

当$D=10$时，微量元素A有90.9%与载体B一起共沉淀出来。

（2）求对数分布系数$\lambda=10$时微量成分A的共沉淀效率

载体B有50%形成沉淀，留在溶液中的载体B也为50%，即$y/b=0.5$。

$$\lg\frac{x}{a}=\lambda\lg\frac{y}{b}=10\lg0.5=-3.01=\bar{4}.99$$

$$\frac{x}{a}=9.77\times10^{-4}\approx0.001\text{或}0.1\%$$

由以上计算可见：微量元素A仅有0.1%残留在溶液中，有99.9%的量与载体B共沉淀。

例如向含有微量汞离子的溶液中，加入较大量的铜离子作载体，可使每升含有0.02μg的汞以HgS-CuS混晶形式共沉淀析出。

5.7 重量分析结果的计算

1.称量式与被测成分的化学式一致时的计算

如用电解析出法测定钢和合金中的铜含量，用重量法测定矿石或原材料中的二氧化硅含量，可按下式计算：

$$x\%=\frac{m}{m_0}\times100\% \qquad (5\text{-}53)$$

式中 m——称量物的质量，g；

m_0——试样重（质量），g。

例 5-25 用电解析出法测定钢中铜，试样重为1.0000g，经电解在铂电极网上析出的铜为0.0021g，求钢中铜含量。

解 已知$m=0.0021$g，$m_0=1.0000$g

$$\text{Cu}\%=\frac{0.0021}{1.0000}\times100\%=0.21\%$$

即钢中的铜含量为0.21%。

2.称量式与被测成分的化学式不同时的计算

当称量式与被测成分的化学式不同时，需采用换算因素（F）来计算被测成分的百分含量，其计算方法如下：

如
$$F=\frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2}=\frac{28.086}{60.085}=0.4674$$

$$F=\frac{\text{Ni}}{\text{Ni(C}_4\text{N}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2}=\frac{58.69}{288.91}=0.2031$$

被测元素含量的计算通式如下：

$$x\% = \frac{mF}{m_0} \times 100\% \qquad (5\text{-}54)$$

式中 m——称量物的质量，g；

m_0——试样重（质量），g；

F——换算因素。

例 5-26 用重量法测定$GCr_{15}SiMn$钢中硅，试样重2.0000g，所得二氧化硅重0.0248g，求钢中硅的百分含量。

解 查表5-17得 $F=0.4674$

$$Si\% = \frac{0.0248 \times 0.4674}{2.0000} \times 100\% = 0.58\%$$

即钢中硅的含量为0.58%。

例 5-27 称取磁铁矿样0.5000g，通过分析得到0.4258g Fe_2O_3，试计算试样中Fe%与Fe_3O_4%。

解 查表5-17得 $F=2Fe/Fe_2O_3=0.6994$

$$Fe\% = \frac{0.4258 \times 0.6994}{0.5000} \times 100\% = 59.56\%$$

$$F=2Fe_3O_4/3Fe_2O_3=0.9666$$

$$Fe_3O_4\% = \frac{0.4258 \times 0.9666}{0.5000} \times 100\% = 82.32\%$$

即磁铁矿中含铁量为59.56%，含Fe_3O_4量为82.32%。

3.称样量等于换算因素或它的倍数时的计算

用重量法测定钢中硅时，称样重为0.4674g或2.3370g，分析结果为称量读数或它的几分之一。

当 $m_0=F$ 时，$x\%=m\times100$ (5-55a)

$m_0=5F$时，$x\%=m\times20$ (5-55b)

4.用校正经验公式计算

当操作方法有系统误差时，需采用经校正的经验公式来计算：

$$Y=a+bx \qquad (5\text{-}56a)$$

式中 a、b——经验系数，在实验条件下求得；

x——氯化钡重量法测得$BaSO_4$的质量，mg；

Y——按实验及经验系数求得$BaSO_4$的质量。

实验得出：

$$Y=0.10+0.9928x \qquad (5\text{-}56b)$$

此式可用于校正$BaSO_4$的溶解度和纯度。在各实验室内得出的a、b值可能略有不同，需各自求得。

5.用方程式计算混合物各成分的含量

测定混合物含量时，需首先解方程求出混合物中一种物质的量，然后再分别求混合物各成分的含量。

例 5-28 称取0.5000g试样，经一系列分析处理后，得到纯KCl和NaCl共重0.1785g，将此混合物溶于水后，加入AgCl沉淀剂，得纯AgCl重0.3865g，试计算样品中Na_2O与K_2O的百分含量。

解 设NaCl质量为x g，则KCl为$(0.1785-x)$g

查附表2 $NaCl=58.443$，$KCl=74.551$

$Na_2O=61.979$，$K_2O=94.196$

$AgCl=143.32$，$m_0=0.5000$g

$$\frac{AgCl}{NaCl}x+\frac{AgCl}{KCl}(0.1785-x)=0.3865$$

解上述方程式得，$x=0.0819$g

$$Na_2O\%=\frac{\frac{Na_2O}{2NaCl}x}{m_0}\times 100\%$$

$$=\frac{\frac{61.979}{2\times 58.443}\times 0.0819}{0.5000}\times 100\%=8.69\%$$

$$K_2O\%=\frac{\frac{K_2O}{2KCl}(0.1785-x)}{0.5000}\times 100\%$$

$$=\frac{\frac{94.196}{2\times 74.551}(0.1785-0.0819)}{0.5000}\times 100\%$$

$$=12.21\%$$

即试样中Na_2O为8.69%，K_2O为12.21%

表 5-5　　一般难溶物质的溶度积（18～25℃）

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Ag	$AgCl$	9.75	1.78×10^{-10}
	$AgBr$	12.28	5.3×10^{-13}
	AgI	16.08	8.32×10^{-17}
	$AgIO_3$	7.52	3.0×10^{-8}
	$AgBrO_3$	4.26	5.5×10^{-5}
	Ag_2SO_3	13.82	1.5×10^{-14}
	Ag_2SO_4	4.80	1.6×10^{-5}
	Ag_2CO_3	11.09	8.1×10^{-12}
	$Ag_2C_2O_4$	10.46	3.5×10^{-11}
	$AgCN$	15.84	1.4×10^{-16}
	$AgCNS$	11.97	1.1×10^{-12}
	$AgSeCN$	15.40	4.0×10^{-16}
	$AgOCN$	6.64	2.3×10^{-7}
	AgN_3	8.54	2.9×10^{-9}
	$AgNO_2$	3.22	6.0×10^{-4}
	AgN_2O_3	18.89	1.3×10^{-19}
	$AgClO_3$	3.7	2×10^{-4}
	$AgVO_3$	6.3	5.0×10^{-7}
	Ag_2WO_4	11.26	5.5×10^{-12}
	Ag_2MoO_4	11.55	2.8×10^{-12}
	Ag_2CrO_4	11.95	1.1×10^{-12}
	$Ag_2Cr_2O_7$	10	1×10^{-10}
	Ag_2SeO_3	15.01	9.8×10^{-16}
	Ag_2SeO_4	7.25	5.6×10^{-8}
	$AgReO_4$	4.10	7.95×10^{-5}
	Ag_3AsO_3	17	1×10^{-17}
	Ag_3AsO_4	22	1×10^{-22}
	Ag_3PO_4	19.89	1.3×10^{-20}
	Ag_2HPO_4	13.7	2×10^{-14}
	$Ag_3Fe(CN)_6$	22	1×10^{-22}
	$Ag_4Fe(CN)_6$	44.07	8.5×10^{-45}
	$Ag_3Co(CN)_6$	25.41	3.9×10^{-26}
Ac	$Ac_2(C_2O_4)_3$	23.7	2×10^{-24}
Al	$AlPO_4$	18.24	5.75×10^{-19}
	$AlAsO_4$	15.80	1.6×10^{-16}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Au	AuCl	12.7	2.0×10^{-13}
	$AuCl_3$	24.5	3.2×10^{-25}
	AuBr	16.3	5.0×10^{-17}
	$AuBr_3$	35.4	4.0×10^{-36}
	AuI	22.8	1.6×10^{-23}
	AuI_3	46	1×10^{-46}
	$Au_2(C_2O_4)_3$	10	1×10^{-10}
Ba	BaF_2	5.98	1.1×10^{-6}
	$BaCO_3$	9.40	4.0×10^{-10}
	$BaSO_3$	6.1	8×10^{-7}
	$BaSO_4$	9.97	1.1×10^{-10}
	BaS_2O_3	4.79	1.6×10^{-5}
	$BaSeO_3$	6.57	2.6×10^{-7}
	$BaSeO_4$	7.30	5.0×10^{-8}
	$BaCrO_4$	9.93	1.2×10^{-10}
	BaC_2O_4	6.96	1.1×10^{-7}
	$BaMnO_4$	9.60	2.5×10^{-10}
	$BaMoO_4$	7.40	4×10^{-8}
	$Ba(BrO_3)_2$	5.26	5.5×10^{-6}
	$Ba(IO_3)_2$	8.82	1.5×10^{-9}
	$Ba(NbO_3)_2$	16.50	3.2×10^{-17}
	BaPO$_3$F	6.4	4×10^{-7}
	$Ba_2P_2O_7$	10.5	3×10^{-11}
	$Ba_3(PO_4)_2$	38.22	6×10^{-39}
	$Ba_3(AsO_4)_2$	50.11	7.8×10^{-51}
	$Ba_2Fe(CN)_6$	7.5	3×10^{-8}
Be	$BeNH_4PO_4$	19.66	2.2×10^{-20}
	$Be(NbO_3)_2$	15.92	1.2×10^{-16}
	$Be_3(PO_4)_2$	37.72	1.9×10^{-38}
Bi	BiI_3	18.09	8.1×10^{-19}
	$BiPO_4$	22.90	1.3×10^{-23}
	$BiAsO_4$	9.36	4.4×10^{-10}
	BiOCl	8.65	7×10^{-9}
	BiOBr	6.52	3.0×10^{-7}
	$BiO(NO_3)$	6.31	4.9×10^{-7}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Bi	BiO(SCN)	6.80	1.6×10^{-7}
	$Bi_2(C_2O_4)_3$	35.4	4×10^{-36}
Ca	CaF_2	10.40	4.0×10^{-11}
	$CaCO_3$	8.42	3.8×10^{-9}
	$CaSO_3$	6.51	3.2×10^{-7}
	$CaSO_4$	4.60	2.5×10^{-5}
	$CaWO_4$	8.09	8.7×10^{-9}
	$CaMoO_4$	7.38	4.2×10^{-8}
	$CaCrO_4$	3.15	7.1×10^{-4}
	CaC_2O_4	8.64	2.3×10^{-9}
	$Ca(IO_3)_2$	6.15	7.1×10^{-7}
	$CaSiF_6$	3.09	8.1×10^{-4}
	$CaSeO_3$	5.53	3.0×10^{-6}
	$CaSeO_4$	3.09	8.1×10^{-4}
	$CaHPO_4$	6.57	2.7×10^{-7}
	$Ca_3(PO_4)_2$	28.70	2.0×10^{-29}
	$Ca_5(PO_4)_3OH$	57.8	1.6×10^{-58}
	$Ca(NbO_3)_2$	17.06	8.7×10^{-18}
	$Ca[Mg(CO_3)_2]$	16.70	2.0×10^{-17}
	$Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$	7.4	4×10^{-8}
Cd	$Cd(CN)_2$	8.0	1.0×10^{-8}
	$CdCO_3$	12.0	1.0×10^{-12}
	CdC_2O_4	7.8	1.5×10^{-8}
	$CdCrO_4$	4.11	7.8×10^{-5}
	$CdMoO_4$	8.66	2.2×10^{-9}
	$CdWO_4$	5.70	2.0×10^{-6}
	$CdSeO_3$	8.30	5.0×10^{-9}
	$Cd(BO_2)_2$	8.64	2.3×10^{-9}
	$Cd(IO_3)_2$	7.64	2.3×10^{-8}
	$Cd_3(AsO_4)_2$	32.66	2.2×10^{-33}
	$Cd_3(PO_4)_2$	32.6	2.5×10^{-33}
	$Cd_2Fe(CN)_6$	17.38	4.2×10^{-18}
	$Cd(NH_3)_4(BF_4)_2$	5.7	2×10^{-6}
Ce	CeF_3	15.1	8×10^{-16}
	$CePO_4$	23	1×10^{-23}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Ce	$Ce(IO_3)_3$	9.50	3.2×10^{-10}
	$Ce(IO_3)_4$	16.3	5×10^{-17}
	$Ce_2(C_2O_4)_3$	28.60	2.5×10^{-29}
	$Ce_2(SeO_3)_3$	24.43	3.7×10^{-25}
Co	$CoCO_3$	9.98	1.05×10^{-10}
	CoC_2O_4	7.2	6.3×10^{-8}
	$Co(BO_2)_2$	8.5	3.2×10^{-9}
	$Co(IO_3)_2$	4.0	1×10^{-4}
	$CoSeO_3$	6.8	1.6×10^{-7}
	$Co_3(PO_4)_2$	34.7	2×10^{-35}
	$Co_3(AsO_4)_2$	28.12	7.6×10^{-29}
	$Co[Hg(CNS)_4]$	5.82	1.5×10^{-6}
	$Co_2[Fe(CN)_6]$	37.32	4.8×10^{-38}
	$Co(NH_3)_6(BF_4)_2$	5.4	4×10^{-6}
	$Co(NH_3)_6(ReO_4)_3$	11.77	1.7×10^{-12}
Cr	CrF_3	10.18	6.6×10^{-11}
	$CrAsO_4$	20.11	7.8×10^{-21}
	$CrPO_4$(绿)	22.62	2.4×10^{-23}
	$CrPO_4$(紫)	17.00	1.0×10^{-17}
	$Cr(NH_3)_6(BF_4)_3$	4.21	6.2×10^{-5}
	$Cr(NH_3)_6(MnO_4)_3$	7.40	4.0×10^{-8}
	$Cr(NH_3)_6(ReO_4)_3$	11.11	7.7×10^{-12}
	$Cr(NH_3)_6(SO_4F)_3$	3.9	1.3×10^{-4}
Cs	$CsBF_4$	4.7	2×10^{-5}
	$CsBH_4$	6.6	2.5×10^{-7}
	$CsMnO_4$	4.08	8.3×10^{-5}
	Cs_2SiF_6	4.89	1.3×10^{-5}
	Cs_2SnCl_6	7.44	3.6×10^{-8}
	$Cs_2[PtF_6]$	5.62	2.4×10^{-6}
	$Cs_2[PtCl_6]$	7.5	3×10^{-8}
	$Cs_3[Co(NO_2)_6]$	15.24	5.8×10^{-16}
Cu	CuCl	5.92	1.2×10^{-6}
	CuBr	8.28	5.2×10^{-9}
	CuI	11.96	1.1×10^{-12}
	CuN_3	8.3	5.0×10^{-9}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Cu	$CuCN$	19.49	3.2×10^{-20}
	$CuCNS$	14.32	4.8×10^{-15}
	$CuCO_3$	9.6	2.5×10^{-10}
	$CuCrO_4$	5.44	3.6×10^{-6}
	CuC_2O_4	7.5	3×10^{-8}
	$Cu(IO_3)_2$	7.13	7.4×10^{-8}
	$CuSeO_3$	7.78	1.7×10^{-8}
	$CuWO_4$	5	1×10^{-5}
	$Cu_3(PO_4)_2$	36.9	1.3×10^{-37}
	$Cu_2P_2O_7$	15.08	8.3×10^{-16}
	$Cu_3(AsO_4)_2$	35.12	7.6×10^{-36}
	$Cu(OH)_2CO_3$	33.76	1.7×10^{-34}
	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	45.96	1.1×10^{-46}
	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	15.39	1.3×10^{-16}
Dy	$Dy(IO_3)_3$	10.92	1.2×10^{-11}
	$Dy_2(CrO_4)_3$	8	1×10^{-8}
Fe	$FeCO_3$	10.46	3.5×10^{-11}
	FeC_2O_4	6.7	2×10^{-7}
	$FePO_4$	21.89	1.3×10^{-22}
	$Fe_3(P_2O_7)_2$	22.6	3×10^{-23}
	$FeAsO_4$	20.24	5.8×10^{-21}
	$Fe_2(SeO_3)_3$	30.7	2×10^{-31}
	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	40.52	3.0×10^{-41}
Er	$Er(IO_3)_3$	10.41	3.9×10^{-11}
	$Er_2(C_2O_4)_3$	25	1×10^{-25}
Eu	$Eu(IO_3)_3$	11.32	4.8×10^{-12}
Gd	$Gd(IO_3)_3$	11.13	7.4×10^{-12}
Ga	$Ga_4[Fe(CN)_6]_3$	33.82	1.5×10^{-34}
Hg	Hg_2Cl_2	17.88	1.3×10^{-18}
	Hg_2Br_2	22.24	5.8×10^{-23}
	Hg_2I_2	28.35	4.5×10^{-29}
	$Hg_2(CN)_2$	39.3	5×10^{-40}
	$Hg_2(N_3)_2$	9.15	7.1×10^{-10}
	$Hg_2(CNS)_2$	19.52	3.0×10^{-20}
	Hg_2CO_3	16.05	8.9×10^{-17}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Hg	Hg_2SO_3	27.0	1×10^{-27}
	Hg_2SO_4	6.17	6.8×10^{-7}
	Hg_2SeO_3	14.2	6.3×10^{-15}
	$HgSeO_3$	13.82	1.5×10^{-14}
	$Hg_2C_2O_4$	13	2×10^{-13}
	Hg_2CrO_4	8.70	2.0×10^{-9}
	Hg_2WO_4	16.96	1.1×10^{-17}
	Hg_2HPO_4	12.40	4.0×10^{-13}
	$Hg_2(IO_3)_2$	13.71	2.0×10^{-14}
	$Hg(IO_3)_2$	12.5	3×10^{-13}
	$Hg(VO_3)_2$	12	1×10^{-12}
	$(Hg_2)_3[Fe(CN)_6]_2$	20.07	8.5×10^{-21}
	$(Hg_2)_4[Fe(CN)_6]_3$	11.96	1.1×10^{-12}
Ho	$Ho(IO_3)_3$	10.70	2.0×10^{-11}
In	$In_2(SeO_3)_3$	32.6	2.5×10^{-33}
	$In_4[Fe(CN)_6]_3$	43.72	1.9×10^{-44}
K	KIO_4	3.08	8.3×10^{-4}
	K_3AlF_6	8.80	1.6×10^{-9}
	K_2SiF_6	6.06	8.7×10^{-7}
	K_2TiF_6	3.3	5×10^{-4}
	K_2ZrF_6	3.3	5×10^{-4}
	K_2GeF_6	4.52	3.0×10^{-5}
	K_2IrCl_6	4.17	6.8×10^{-5}
	K_2PdCl_4	4.9	1.3×10^{-5}
	K_2PdCl_6	5.22	6.0×10^{-6}
	K_2PtCl_4	4.90	1.1×10^{-5}
	K_2PtBr_4	4.2	6×10^{-5}
	K_2PtF_6	4.54	2.9×10^{-5}
	$KAu(CNS)_4$	4.2	6×10^{-5}
	KUO_2AsO_4	22.60	2.5×10^{-23}
	$K_3Co(NO_2)_6$	9.37	4.3×10^{-10}
	$K_2NaCo(NO_2)_6$	10.66	2.2×10^{-11}
	$K_2Cu_3Fe(CN)_6$	26.66	2.2×10^{-27}
La	$La_2(CO_3)_3$	33.4	4×10^{-34}
	$La_2(C_2O_4)_3$	25.0	1×10^{-25}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
La	$La(IO_3)_3$	11.21	6.2×10^{-12}
	$La_2(SO_4)_3$	4.5	3×10^{-5}
	$LaPO_4$	22.43	3.7×10^{-23}
	$La_2(MoO_4)_3$	20.66	2.2×10^{-21}
	$La_2(WO_4)_3$	23.72	1.9×10^{-24}
Li	Li_3PO_4	8.5	3.2×10^{-9}
	$LiUO_2AsO_4$	18.82	1.5×10^{-19}
Mg	MgF_2	8.19	6.5×10^{-9}
	$MgCO_3$	4.67	2.1×10^{-5}
	MgC_2O_4	4.07	8.5×10^{-5}
	$MgSeO_3$	5.36	4.4×10^{-6}
	$MgNH_4PO_4$	12.6	2.5×10^{-13}
	$Mg_3(PO_4)_2$	13.0	1×10^{-13}
	$Mg_3(AsO_4)_2$	19.68	2.1×10^{-20}
	$Mg(NbO_3)_2$	16.64	2.3×10^{-17}
	$MgK_2[Fe(CN)_6]$	8.3	5×10^{-9}
	$Mg(NH_4)_2Fe(CN)_6$	7.4	4×10^{-8}
Mn	$MnCO_3$	10.74	1.8×10^{-11}
	MnC_2O_4	5.3	5×10^{-6}
	$MnNH_4PO_4$	12	1×10^{-12}
	$Mn_3(AsO_4)_2$	28.72	1.9×10^{-29}
	$Mn_2[Fe(CN)_6]$	12.10	7.9×10^{-13}
Na	Na_3AlF_6	9.39	4.1×10^{-10}
	Na_2SiF_6	3.56	2.8×10^{-4}
	$NaUO_2AsO_4$	21.87	1.3×10^{-22}
	$Na(NH_4)_2[Co(NO_2)_6]$	11.4	4×10^{-12}
	$NaPb_2OH(CO_3)_2$	31.0	1×10^{-31}
Nd	$Nd(IO_3)_3$	10.92	1.2×10^{-11}
Ni	$NiCO_3$	6.87	1.3×10^{-7}
	NiC_2O_4	9.4	4×10^{-10}
	$Ni(CN)_2$	22.5	3×10^{-23}
	$Ni(BO_2)_2$	8.7	2×10^{-9}
	$Ni(IO_3)_2$	7.85	1.4×10^{-8}
	$NiSeO_3$	5.0	1×10^{-5}
	$Ni_3P_2O_8$	12.77	1.7×10^{-13}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Ni	$Ni_3(PO_4)_2$	30.3	5×10^{-31}
	$Ni_3(AsO_4)_2$	25.51	3.1×10^{-26}
	$Ni_2[Fe(CN)_6]$	14.89	1.3×10^{-15}
	$Ni(NH_4)_4(BF_4)_2$	6	1×10^{-6}
	$Ni(NH_4)_2(ReO_4)_2$	3.29	5.1×10^{-4}
	$[Ni(N_2H_4)_3]SO_4$	13.15	7.1×10^{-14}
Pb	$PbCl_2$	4.79	1.6×10^{-5}
	$PbBr_2$	5.04	9.1×10^{-6}
	PbI_2	8.98	1.1×10^{-9}
	PbF_2	7.57	2.7×10^{-8}
	PbClF	8.62	2.4×10^{-9}
	PbFBr	8.48	3.3×10^{-9}
	PbFI	8.07	8.5×10^{-9}
	PbOHCl	13.7	2×10^{-14}
	Pb(OH)Br	14.70	2.0×10^{-15}
	$PbCO_3$	13.13	7.5×10^{-14}
	PbC_2O_4	9.32	4.8×10^{-10}
	$PbSO_4$	7.80	1.6×10^{-8}
	PbS_2O_3	6.40	4.0×10^{-7}
	$PbSeO_3$	11.5	3×10^{-12}
	$PbSeO_4$	6.84	1.45×10^{-7}
	$PbCrO_4$	13.75	1.8×10^{-14}
	$PbMoO_4$	5.4	4×10^{-6}
	$PbWO_4$	6.35	4.5×10^{-7}
	$Pb(BO_2)_2$	10.78	1.7×10^{-11}
	$Pb(BrO_3)_2$	5.10	8.0×10^{-6}
	$Pb(IO_3)_2$	12.58	2.6×10^{-13}
	$Pb(ClO_3)_2$	8.4	4×10^{-9}
	$Pb(CNS)_2$	4.70	2.0×10^{-5}
	$Pb(N_3)_2$	8.59	2.6×10^{-9}
	$Pb(NbO_3)_2$	16.62	2.4×10^{-17}
	$PbPO_3F$	7.0	1×10^{-7}
	$PbHPO_4$	11.36	4.4×10^{-12}
	$Pb_3(PO_4)_2$	42.10	7.9×10^{-43}
	$Pb_3(AsO_4)_2$	35.39	4.1×10^{-36}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Pb	$Pb_2Fe(CN)_6$	18.02	9.55×10^{-19}
	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	45.46	3.5×10^{-46}
	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	79.12	7.5×10^{-80}
Po	$Po(SO_4)_2$	6.58	2.6×10^{-7}
Pr	$Pr(IO_3)_3$	10.77	1.7×10^{-11}
Pt	$PtCl_4$	28.1	8.0×10^{-29}
	$PtBr_4$	40.5	3×10^{-41}
Pu	PuF_3	15.6	2.5×10^{-16}
	PuF_4	19.2	6×10^{-20}
	$Pu(IO_3)_4$	12.3	5×10^{-13}
	$Pu(C_2O_4)_2$	21.3	5×10^{-22}
	$PuO_2C_2O_4$	9.85	1.4×10^{-10}
	$Pu(HPO_4)_2$	27.7	2×10^{-28}
	PuO_2CO_3	12.77	1.7×10^{-13}
Ra	$Ra(IO_3)_2$	9.06	8.8×10^{-10}
	$RaSO_4$	10.37	4.3×10^{-11}
Rb	$RbIO_3$	3.26	5.5×10^{-4}
	$RbReO_4$	3.02	9.6×10^{-4}
	Rb_2SiF_6	6.3	5×10^{-7}
	Rb_2TiF_6	4.26	5.5×10^{-5}
	Rb_2PtCl_6	7.2	6×10^{-8}
	Rb_2PtF_6	6.12	7.6×10^{-7}
	$Rb_3[Co(NO_2)_6]$	14.83	1.48×10^{-15}
Sc	ScF_3	17.37	4.3×10^{-18}
Sm	$Sm(IO_3)_3$	11.19	6.5×10^{-12}
Sn	SnI_2	5.08	8.3×10^{-6}
Sr	SrF_2	8.61	2.5×10^{-9}
	$SrCO_3$	9.96	1.1×10^{-10}
	SrC_2O_4	6.30	1.6×10^{-7}
	$SrCrO_4$	4.44	3.6×10^{-5}
	$SrSO_3$	7.4	4×10^{-8}
	$SrSO_4$	6.49	3.2×10^{-7}
	$SrSeO_3$	5.36	4.4×10^{-6}
	$SrMoO_4$	6.7	2×10^{-7}
	$SrWO_4$	9.77	2.2×10^{-10}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Sr	$Sr(IO_3)_2$	6.48	3.3×10^{-7}
	$Sr(NbO_3)_2$	17.38	4.2×10^{-18}
	$Sr_3(AsO_4)_2$	18.09	8.1×10^{-19}
	$Sr_3(PO_4)_2$	31	1×10^{-31}
Tb	$Tb(IO_3)_3$	11.11	7.8×10^{-12}
Th	ThF_4	25.3	5×10^{-26}
	$ThOCO_3$	8.05	8.9×10^{-9}
	$Th(IO_3)_4$	14.6	2.5×10^{-15}
	$Th(C_2O_4)_2$	24.96	1.1×10^{-25}
	$Th(HPO_4)_2$	21.0	1×10^{-21}
	$Th_3(PO_4)_4$	78.59	2.6×10^{-79}
Tl	TlCl	3.76	1.7×10^{-4}
	TlBr	5.41	3.9×10^{-6}
	TlI	7.24	5.8×10^{-8}
	TlN_3	3.66	2.2×10^{-4}
	$TlIO_3$	5.51	3.1×10^{-6}
	$TlBrO_3$	4.07	8.5×10^{-5}
	Tl_2SO_3	3.2	6.3×10^{-4}
	$Tl_2S_2O_3$	6.70	2.0×10^{-7}
	TlCNS	3.77	1.7×10^{-4}
	$TlVO_3$	8.26	5.5×10^{-9}
	$TlReO_4$	4.92	1.2×10^{-5}
	Tl_2CrO_4	12.01	9.8×10^{-13}
	$Tl_2C_2O_4$	3.7	2×10^{-4}
	Tl_3PO_4	7.18	6.7×10^{-8}
	Tl_2PtCl_6	11.4	4×10^{-12}
	$Tl_4V_2O_7$	18.59	2.6×10^{-19}
	$Tl_4Fe(CN)_6$	9.3	5×10^{-10}
	$Tl_3[Co(NO_2)_6]$	16.0	1×10^{-16}
	$Tl_2(SeO_4)_3$	38.7	2×10^{-39}
Tm	$Tm(IO_3)_3$	10.36	4.4×10^{-11}
U	UF_4	21.24	5.8×10^{-22}
	$U(HPO_4)_2$	26.80	1.6×10^{-27}
	UO_2CO_3	11.73	1.9×10^{-12}
	$UO_2C_2O_4$	3.7	2×10^{-4}

续表

元 素	化 学 式	pK_{sp}	K_{sp}
U	$UO_2(IO_3)_2$	7.5	3×10^{-8}
	UO_2SO_3	8.59	2.6×10^{-9}
	UO_2SeO_3	10.42	3.8×10^{-11}
	UO_2HPO_4	10.67	2.1×10^{-11}
	UO_2KPO_4	23.11	7.8×10^{-24}
	$UO_2NH_4PO_4$	26.36	4.4×10^{-27}
	$(UO_2)_3(PO_4)_2$	46.68	2.1×10^{-47}
	UO_2HAsO_4	10.50	3.2×10^{-11}
	$UO_2NH_4AsO_4$	23.77	1.7×10^{-24}
	$(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$	13.15	7.1×10^{-14}
V	$(VO)_3(PO_4)_2$	24.1	8×10^{-25}
Y	YF_3	12.14	6.6×10^{-13}
	$Y_2(C_2O_4)_3$	28.28	5.3×10^{-29}
Yb	$Yb(IO_3)_3$	10.21	6.2×10^{-11}
Zn	$Zn(CN)_2$	12.59	2.6×10^{-13}
	$ZnCO_3$	10.84	1.4×10^{-11}
	ZnC_2O_4	7.56	2.7×10^{-8}
	$Zn(BO_2)_2$	10.18	6.6×10^{-11}
	$Zn(IO_3)_2$	7.7	2×10^{-8}
	$ZnSeO_3$	7.72	1.9×10^{-8}
	$Zn_3(AsO_4)_2$	27.89	1.3×10^{-28}
	$Zn_3(PO_4)_2$	32.04	9.1×10^{-33}
	$Zn_2[Fe(CN)_6]$	15.68	2.1×10^{-16}
	$ZnHg(CNS)_4$	6.66	2.2×10^{-7}
Zr	$Zr_3(PO_4)_4$	132.0	1×10^{-132}
	$ZrO(HPO_4)_2$	17.64	2.3×10^{-18}

表 5-6　　难溶氢氧化物的溶度积（18～25℃）

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Ac	$Ac(OH)_3$	18.68	2.1×10^{-19}
Ag	$Ag_2O(Ag^+、OH^-)$	7.80	1.6×10^{-8}
Al	$Al(OH)_3$	32.0	1.0×10^{-32}
Am	$Am(OH)_3$	19.57	2.7×10^{-20}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Am	$Am(OH)_3$	56	1×10^{-56}
Au	AuOH	19.1	7.9×10^{-20}
	$Au(OH)_3$	45.26	5.5×10^{-46}
Be	$Be(OH)_2$	21.2	6.3×10^{-22}
Bi	BiO(OH)	9.4	4.0×10^{-10}
	$Bi(OH)_3$	31.5	3×10^{-32}
Ca	$Ca(OH)_2$	5.26	5.5×10^{-6}
Cd	$Cd(OH)_2$(新)	13.66	2.2×10^{-14}
	$Cd(OH)_2$(陈)	14.23	5.9×10^{-15}
Ce	$Ce(OH)_3$	24.40	4.0×10^{-25}
	$Ce(OH)_4$	54.8	1.6×10^{-55}
Co	$Co(OH)_2$(浅蓝色)	14.20	6.3×10^{-15}
	$Co(OH)_2$(粉红，新)	14.80	1.6×10^{-15}
	$Co(OH)_2$(粉红，陈)	15.70	2.0×10^{-16}
Cr	$Cr(OH)_3$	17.0	1.0×10^{-17}
	$Cr(OH)_2$	30.20	6.3×10^{-31}
	$Co(OH)_3$	40.5	3×10^{-41}
Cu	Cu_2O	14.7	2×10^{-15}
	$Cu(OH)_2$	19.89	1.3×10^{-20}
Dy	$Dy(OH)_3$(新)	23.1	8×10^{-24}
	$Dy(OH)_3$(陈)	25.9	1.3×10^{-26}
Er	$Er(OH)_3$(新)	23.39	4.1×10^{-24}
	$Er(OH)_3$(陈)	26.57	2.7×10^{-27}
Fe	$Fe(OH)_2$	15.1	8×10^{-16}
	$Fe(OH)_3$	37.4	4×10^{-38}
	$Fe(OH)_3$	39.4	4×10^{-40}
Ga	$Ga(OH)_3$	36.8	1.6×10^{-37}
Gd	$Gd(OH)_3$	26.88	1.3×10^{-27}
Hf	$HfO(OH)_2$	25.4	4×10^{-26}
Hg	Hg_2O	22.8	1.6×10^{-23}
	HgO	25.52	3.0×10^{-26}
Ho	$Ho(OH)_3$(新)	22.3	5×10^{-23}
	$Ho(OH)_3$(陈)	25.7	2×10^{-26}
In	$In(OH)_3$	33.3	5×10^{-34}
La	$La(OH)_3$(新)	18.7	2×10^{-19}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
La	$La(OH)_3$(陈)	21.7	2×10^{-22}
Lu	$Lu(OH)_3$(新)	23.72	1.9×10^{-24}
	$Lu(OH)_3$(陈)	27.00	1.0×10^{-27}
Mg	$Mg(OH)_2$(新)	9.22	6.0×10^{-10}
	$Mg(OH)_2$(陈)	11.15	7.1×10^{-12}
Mn	$Mn(OH)_2$	12.72	1.9×10^{-13}
	$Mn(OH)_3$	36	1×10^{-36}
	$Mn(OH)_4$	56	1×10^{-56}
Nb	$Nb(OH)_5$	71	1×10^{-71}
Nd	$Nd(OH)_3$(新)	21.49	3.2×10^{-22}
	$Nd(OH)_3$(陈)	23.89	1.3×10^{-24}
Ni	$Ni(OH)_2$(新)	14.89	2.0×10^{-15}
	$Ni(OH)_2$(陈)	17.20	6.3×10^{-18}
Np	$NpO_2(OH)_2$	21.6	2.5×10^{-22}
Pa	$Pa(OH)_5$	55	1×10^{-55}
Pb	$Pb(OH)_2$	15.3	5×10^{-16}
	$PbO_2(Pb^{4+},\ 4OH^-)$	65.5	3×10^{-66}
Pd	$Pd(OH)_2$	31.0	1×10^{-31}
	$Pd(OH)_4$	70.2	6.5×10^{-71}
Pm	$Pm(OH)_3$(新)	21.8	1.6×10^{-22}
	$Pm(OH)_3$(陈)	34	1×10^{-34}
Pr	$Pr(OH)_3$(新)	22.08	8.3×10^{-23}
	$Pr(OH)_3$(陈)	28.66	2.2×10^{-29}
Pt	$Pt(OH)_2$	35	1×10^{-35}
	$Pt(OH)_4$	71.8	1.6×10^{-72}
Pu	$Pu(OH)_3$	19.7	2×10^{-20}
	$Pu(OH)_4$	52	1×10^{-53}
	$PuO_2(OH)_2$	20.5	3×10^{-21}
Rh	$Rh_2O_3(Rh^{3+},\ 3OH)$	47.7	2×10^{-48}
Ru	$Ru(OH)_3$	38	1×10^{-38}
	$Ru(OH)_4$	49	1×10^{-49}
Sb	SbOOH	17.1	8×10^{-18}
	$Sb(OH)_5$	41.4	4×10^{-42}
Sc	$Sc(OH)_3$	29.7	2×10^{-30}
Sm	$Sm(OH)_3$	23.89	1.3×10^{-24}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Sn	$Sn(OH)_4$	26.20	6.3×10^{-27}
	$Sn(OH)_4$	57	1×10^{-57}
Tb	$Tb(OH)_3$(新)	22.9	1.3×10^{-23}
	$Tb(OH)_3$(陈)	25.8	1.6×10^{-26}
Te	$Te(OH)_4$	53.52	3.0×10^{-54}
Th	$ThO(OH)_2$	23.3	5×10^{-24}
	$Th(OH)_4$	44.7	2×10^{-45}
Ti	$TiO(OH)_2$	29.9	1×10^{-29}
	$Ti(OH)_3$	40	1×10^{-40}
	$Ti(OH)_4$	53.10	8.0×10^{-54}
Tl	$Tl(OH)_3$	45.20	6.3×10^{-46}
Tm	$Tm(OH)_3$	23.43	3.3×10^{-24}
U	$U(OH)_3$	19.0	1×10^{-19}
	$U(OH)_4$	45.0	1×10^{-45}
	$UO_2(OH)_2$	22.0	1×10^{-22}
V	$VO(OH)_3$	22.13	7.4×10^{-23}
	$V(OH)_4$	15.4	4×10^{-16}
	$V(OH)_5$	34.4	4×10^{-35}
Y	$Y(OH)_3$(新)	23.3	5×10^{-24}
	$Y(OH)_3$(陈)	24.5	3×10^{-25}
Yb	$Yb(OH)_3$(新)	23.60	2.5×10^{-24}
	$Yb(OH)_3$(陈)	25.06	8.7×10^{-26}
Zn	$Zn(OH)_2$	16.92	1.2×10^{-17}
Zr	$ZrO(OH)_2$	25.5	3×10^{-26}
	$Zr(OH)_4$	52.0	1×10^{-52}

表 5-7　　难溶硫化物的溶度积（18～25℃）

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Ag	Ag_2S	49.7	2×10^{-50}
Bi	Bi_2S_3	97.0	1.0×10^{-97}
Cd	CdS	27.8	1.6×10^{-28}
Ce	Ce_2S_3	10.22	6.0×10^{-11}
Co	CoS(α)	20.40	4.0×10^{-21}

续表

元　素	化　学　式	pK_{sp}	K_{sp}
Co	CoS(β)	24.70	2.0×10^{-25}
Cu	CuS	35.20	6.3×10^{-36}
	Cu_2S	47.60	2.6×10^{-48}
Fe	FeS	17.3	5.0×10^{-18}
	FeS_2	30.2	6.3×10^{-31}
Ge	GeS	34.5	3.0×10^{-35}
Hg	HgS(黑)	51.8	1.6×10^{-52}
	HgS(红)	52.4	4.0×10^{-53}
	Hg_2S	47.0	1.0×10^{-47}
In	In_2S_3	73.24	5.7×10^{-74}
Ir	IrS_2	75	1×10^{-75}
La	La_2S_3	12.70	2.0×10^{-13}
Mn	MnS(肉色)	9.60	2.5×10^{-10}
	MnS(绿)	12.60	2.5×10^{-13}
Ni	NiS(α)	18.5	3.2×10^{-19}
	NiS(β)	24.0	1.0×10^{-24}
	NiS(γ)	25.7	2.0×10^{-26}
Pb	PbS	26.60	2.5×10^{-27}
Po	PoS	28.3	5.0×10^{-29}
Pt	PtS	72.1	8.0×10^{-73}
Sb	Sb_2S_3	92.8	1.6×10^{-93}
Sn	SnS	26.6	2.5×10^{-27}
Tl	Tl_2S	20.30	5.0×10^{-21}
Zn	ZnS(α)	23.80	1.6×10^{-24}
	ZnS(β)	21.60	2.5×10^{-22}

表 5-8　　**难溶硒化物、碲化物的溶度积**（18～25℃）

元　素	化　学　式	K_{sp}	pK_{sp}
Ag	Ag_2Se	2.0×10^{-64}	63.7
Cd	CdSe	6.3×10^{-36}	35.2
Co	CoSe	6.3×10^{-32}	31.2
Cu	Cu_2Se	1.6×10^{-61}	60.8
	CuSe	1.0×10^{-49}	49.0

续表

元　素	化　学　式	K_{sp}	pK_{sp}
Fe	FeSe	1.0×10^{-26}	26.0
Hg	HgSe	1.0×10^{-59}	59.0
Mn	MnSe	3.2×10^{-12}	11.5
Ni	NiSe	2.0×10^{-33}	32.7
Pb	PbSe	1.0×10^{-38}	38.0
Pd	PdSe	4.0×10^{-74}	73.4
Pt	PtSe	4.0×10^{-82}	81.4
Sn	SnSe	4.0×10^{-39}	38.4
Tl	Tl_2Se	7.9×10^{-34}	33.1
Zn	ZnSe	4.0×10^{-30}	29.4
Ag	Ag_2Te	2.0×10^{-72}	71.7
Cd	CdTe	3.2×10^{-42}	41.5
Co	CoTe	4.0×10^{-38}	37.4
Cu	Cu_2Te	5.0×10^{-63}	62.3
	CuTe	1.6×10^{-54}	53.8
Fe	FeTe	1.0×10^{-30}	30.0
Hg	HgTe	2.5×10^{-70}	69.6
Mn	MnTe	1.3×10^{-16}	15.9
Ni	NiTe	7.9×10^{-38}	38.1
Pb	PbTe	5.0×10^{-47}	46.3
Pd	PdTe	1.0×10^{-79}	79.0
Pt	PtTe	1×10^{-87}	87
Sn	SnTe	2.0×10^{-45}	44.7
Tl	Tl_2Se	6.3×10^{-40}	39.2
Zn	ZnTe	6.0×10^{-34}	33.3

表 5-9　　难溶有机盐沉淀的溶度积（18～25℃）

元　素	有　机　盐	K_{sp}	pK_{sp}
	酒石酸盐		
Ca	$CaC_4H_4O_6\cdot2H_2O$	7.8×10^{-7}	6.11
Ce	$Ce(C_4H_4O_6)_3\cdot9H_2O$	8×10^{-20}	19.1
	$Ce_2(C_4H_4O_6)_3$	1.0×10^{-19}	19.0
Hg	$HgC_4H_4O_6$	1.0×10^{-10}	10.0

续表

元　素	有　机　盐	K_{sp}	pK_{sp}
K	$KHC_4H_4O_6$	3×10^{-4}	3.5
La	$La_2(C_4H_4O_6)_3$	2×10^{-19}	18.7
Zn	$ZnC_4H_4O_6$	2.9×10^{-7}	6.54
	丁二酮肟盐		
Ni	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$	4×10^{-24}	23.4
		2.3×10^{-25}	24.64
Cu	$Cu(C_4H_7N_2O_2)_2$	4.6×10^{-22}	21.34
	环己酮二肟盐		
Ni	$Ni[C_6H_9(NOH)NO]_2$	4.1×10^{-29}	28.39
	铜试剂盐		
Cd	$Cd[(C_2H_5)_2NS_2]_2$	1×10^{-22}	22
Cu	$Cu[(C_2H_5)_2NS_2]_2$	2.5×10^{-20}	29.6
Hg	$Hg[(C_2H_5)_2NS_2]_2$	3×10^{-44}	43.5
In	$In[(C_2H_5)_2NS_2]_3$	1.0×10^{-25}	25.0
Pb	$Pb[(C_2H_5)_2NS_2]_2$	2.0×10^{-22}	21.7
Zn	$Zn[(C_2H_5)_2NS_2]_2$	1.3×10^{-17}	16.5
	铜铁试剂盐		
Al	$Al(C_6H_4O_2N_2)_3$	2.3×10^{-19}	18.64
Bi	$Bi(C_6H_4O_2N_2)_3$	6.0×10^{-28}	27.22
Cu	$Cu(C_6H_4O_2N_2)_2$	9.3×10^{-17}	16.03
Fe	$Fe(C_6H_4O_2N_2)_3$	1.0×10^{-25}	25.0
Sn	$Sn(C_6H_4O_2N_2)_2$	8.0×10^{-33}	34.1
Ti	$Ti(C_6H_4O_2N_2)_2$	1.1×10^{-31}	30.94
	苯甲酸盐		
Ag	AgC_6H_5COO	9.3×10^{-5}	4.03
	苯砷酸盐		
Nb	$(C_6H_5O_3As)_2NbO$	8.0×10^{-61}	60.1
	四苯硼酸盐		
K	$KB(C_6H_5)_4$	2.2×10^{-8}	7.65
Cu	$CuB(C_6H_5)_4$	1.0×10^{-8}	8.0
	四苯胂(膦)盐		
In	$[(C_6H_5)_4As]_3IrCl_6$	1.1×10^{-14}	13.96
Re	$(C_6H_5)_4As\cdot ReO_4$	4.8×10^{-9}	8.32
	$(C_6H_5)_4P\cdot ReO_4$	2.75×10^{-9}	8.56
	水杨酸盐		
Ag	AgC_6H_4OHCOO	1.4×10^{-5}	4.85

续表

元　素	有　机　盐	K_{sp}	pK_{sp}
	苦杏仁酸盐		
Zr	$Zr[C_6H_5CHOHCOO]_4$	1.0×10^{-29}	29.0
	α-安息香肟盐		
Mo	$MoO_2(C_{14}H_{11}O_2N)_2$	3.0×10^{-16}	14.52
	α-亚硝基-β萘酚		
Co	$Co(C_{10}H_6O_2N)_2\cdot2H_2O$	5.0×10^{-17}	16.3
	邻氨基苯甲酸盐		
Cd	$Cd(C_6H_4NH_2COO)_2$	4.0×10^{-9}	8.4
Co	$Co(C_6H_4NH_2COO)_2$	1.0×10^{-11}	11.0
Cu	$Cu(C_6H_4NH_2COO)_2$	6.3×10^{-15}	14.2
Ni	$Ni(C_6H_4NH_2COO)_2$	2.0×10^{-12}	11.7
Pb	$Pb(C_6H_4NH_2COO)_2$	4.0×10^{-9}	8.4
Zn	$Zn(C_6H_4NH_2COO)_2$	1.8×10^{-10}	9.75
	喹哪啶酸盐		
Ag	$Ag(C_{11}H_8NCOO)$	1.3×10^{-18}	17.9
Cd	$Cd(C_{11}H_8NCOO)_2$	5.0×10^{-13}	12.3
Co	$Co(C_{11}H_8NCOO)_2$	1.6×10^{-11}	10.8
Cu	$Cu(C_{11}H_8NCOO)_2$	1.6×10^{-17}	16.8
Fe	$Fe(C_{11}H_8NCOO)_2$	1.3×10^{-17}	16.9
Hg	$Hg(C_{11}H_8NCOO)_2$	1.6×10^{-17}	16.8
	$Hg_2(C_{11}H_8NCOO)_2$	1.3×10^{-16}	17.9
Ni	$Ni(C_{11}H_8NCOO)_2$	8.0×10^{-11}	10.1
Pb	$Pb(C_{11}H_8NCOO)_2$	2.5×10^{-11}	10.6
Pd	$Pd(C_{11}H_8NCOO)_2$	1.3×10^{-13}	12.9
Zn	$Zn(C_{11}H_8NCOO)_2$	1.6×10^{-14}	13.8
	8-羟基喹啉盐		
Al	$Al(C_9H_6ON)_3$	1.0×10^{-29}	29.0
		5.0×10^{-33}	32.3
Ba	$Ba(C_9H_6ON)_2$	5.0×10^{-7}	6.3
Ca	$Ca(C_9H_6ON)_2$	1.0×10^{-11}	11.0
Co	$Co(C_9H_6ON)_2$	1.6×10^{-25}	24.8
Cu	$Cu(C_9H_6ON)_2$	2.0×10^{-30}	29.7
Fe	$Fe(C_9H_6ON)_3$	3.1×10^{-44}	43.51
Ga	$Ga(C_9H_6ON)_3$	8.7×10^{-33}	32.06
In	$In(C_9H_6ON)_3$	4.6×10^{-32}	31.34

续表

元　素	有　机　盐	K_{sp}	pK_{sp}
Mn	$Mn(C_9H_6ON)_2$	2.0×10^{-23}	21.7
Mg	$Mg(C_9H_6ON)_2$	4.0×10^{-14}	15.4
Ni	$Ni(C_9H_6ON)_2$	8.0×10^{-27}	26.1
Pb	$Pb(C_9H_6ON)_2$	3.0×10^{-24}	23.5
Sr	$Sr(C_9H_6ON)_2$	2.0×10^{-9}	8.7
Tl	$Tl(C_9H_6ON)_3$	4.0×10^{-33}	32.4
Zn	$Zn(C_9H_6ON)_2$	5.0×10^{-25}	24.3

表 5-10　　金属氢氧化物沉淀的pH值

氢 氧 化 物	开始沉淀PH值		定量沉淀	沉淀重新溶解
	文 献 值	计 算 值	PH值	PH值
$Ti(OH)_4$	0.3	<0	0.90	
$SbO(OH)$	(0.4)	<0	2.90	
$Sn(OH)_4$	0.5	0.2	1.2	
$Co(OH)_2$	0.5	0.3	1.7	
$TiO(OH)_2$	0.5	0.5	2.5	
$Ce(OH)_4$	0.8	0.8	1.8	
$Sn(OH)_2$	2.1	1.9	3.9	
$Fe(OH)_3$	2.3	2.2	3.5	
$ZrO(OH)_2$	2.25	2.25	4.25	
HgO	2.4	2.2	4.2	
$Ga(OH)_3$	3.5	2.4	3.7	9.7～13
$Th(OH)_4$	3.0	3.3	4.3	
$In(OH)_3$	3.4	3.6	4.9	14
H_2UO_4	3.6	4.0	6.0	
$Al(OH)_3$	4.0	4.0	5.3	11～13
$VO(OH)_2$		3.0	5.9	
$Bi(OH)_3$	4	4.2	5.5	
$Be(OH)_2$	6.2	4.4	6.4	13.5
$Cr(OH)_3$	4.9	4.6	5.9	13～14
$Cu(OH)_2$①	5.0	5.2	7.2	15
$Ni(OH)_2$①	7.7	6.4	8.4	
$Zn(OH)_2$	6.4	6.5	8.5	12～13
$Ce(OH)_3$	7.1—7.4	6.6	7.9	

续表

氢氧化物	开始沉淀pH值		定量沉淀pH值	沉淀重新溶解pH值
	文献值	计算值		
$Co(OH)_2$①	7.6	7.2	8.2	
$Pb(OH)_2$①	7.2	7.4	9.4	
$Fe(OH)_3$	7.5	7.4	9.4	
$Cd(OH)_2$	8.2	7.9	9.9	
Ag_2O	8.2	8.2	12.2	
$Mn(OH)_2$①	8.8	8.6	10.6	
$Mg(OH)_2$	10.4	9.4	11.4	
$Ca(OH)_2$	—	12.4	14.4	
$SiO_2 \cdot nH_2O$	<0			7.5～11
$WO_3 \cdot nH_2O$	<0			约3
H_2MoO_4	—			3～4
$PbO_2 \cdot nH_2O$	<0			12
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	<0			约14
$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$	<0			约14

①析出氢氧化物沉淀之前，先形成碱式盐沉淀。

表 5-11　　稀土氢氧化物开始沉淀的pH值

稀土离子	无阴离子影响	硝酸盐体系	硫酸盐体系	氯化物体系	醋酸盐体系	高氯酸盐体系
Se^{3+}				4.8	6.1	
Y^{3+}	5.84	6.95	6.83	6.78	6.83	6.81
La^{3+}	6.77	7.82	7.41	8.03	7.93	8.10
Ce^{3+}		7.60	7.35	7.41	7.77	
Pr^{3+}	6.64	7.35	7.17	7.05	7.66	7.40
Nd^{3+}	6.03	7.31	6.95	7.40	7.59	7.3
Sm^{3+}	5.37	6.92	6.70	6.83	7.40	7.13
Eu^{3+}	5.15	6.82	6.68		7.18	6.91
Gd^{3+}	5.04	6.83	6.75		7.10	6.81

续表

稀土离子	无阴离子影响	硝酸盐体系	硫酸盐体系	氯化物体系	醋酸盐体系	高氯酸盐体系
Tb^{3+}	5.23					
Dy^{3+}	5.37					
Ho^{3+}	5.15					
Er^{3+}	5.14	6.76	6.50		6.59	6.61
Tm^{3+}		6.40	6.21		6.53	
Yb^{3+}	5.12	6.30	6.18		6.50	7.30
Lu^{3+}	5.00	6.30	6.18		6.46	6.45

表 5-12　　数种硫化物生成沉淀的最大酸度

硫化物	最大酸度		
	c_B(mol/L)	百分浓度(%)	pH
As_2S_3	12.0	37% HCl	
HgS	7.5	24% HCl	
CuS	7.5	24% HCl	
Sb_2S_3	3.7	12.5% HCl	
Bi_2S_3	2.5	8.5% HCl	
SnS_2	2.5	8.5% HCl	
CdS	0.7	2.5% HCl	0.40
PbS	0.31	1% HCl	0.68
SnS	0.31	1% HCl	0.68
ZnS	0.02	0.08% HCl	1.78
CoS	10^{-3}		3
NiS	10^{-4}		3
FeS	10^{-4}		4
MnS	10^{-4}		4

表 5-13　　8-羟基喹啉沉淀金属离子的pH值与介质

元　素	开始沉淀 pH 值	沉淀完全 pH 值	沉　淀　介　质
Al	2.9	4.2～9.8	醋酸盐缓冲溶液
Be		8.0～8.4	氨水，氨性酒石酸溶液
Bi	3.7	4.8～10.5	醋酸缓冲溶液，氨水—酒石酸溶液
Ca	6.8	9.2～13	氨性溶液
Cd	4.5	5.4～14.6	醋酸缓冲溶液，氨水，碱性溶液
Ce			微碱性溶液，氨性酒石酸溶液
Co	3.6	4.2～11.6	醋酸溶液(在酒石酸溶液中不沉淀)
Cr		氨　性	氨性溶液
Cu	3.0	5.3～14.6	醋酸缓冲溶液，氨性酒石酸溶液
Fe		2.8～11.2	醋酸溶液(在酒石酸溶液中不沉淀)
Ga		3.1～11.5	
Gd		5.4～14.6	
In	2.5	2.5～3.0	醋酸盐缓冲溶液
Mg	7.0	9.4～12.7	氨性溶液；含有酒石酸的碱性溶液
Mn	4.3	5.9～9.5	醋酸缓冲溶液
Mo^{VI}	2.0	3.6～7.3	醋酸缓冲溶液
Ni	3.5	4.6～10.6	醋酸缓冲溶液
P		酸　性	含有酒石酸的酸性溶液
Pb	4.8	8.4～9.5	
Pd		3.0～11	稀盐酸溶液
Sb		1.4～4.0	酒石酸溶液
Sc		6.5～8.5	
Sr		氨　性	
Th	3.9	4.4～4.8	醋酸缓冲溶液
Ti	3.6	4.8～8.6	醋酸缓冲溶液，氨性酒石酸溶液
		酸　性	<0.05mol/LHCl，含有20%～30%丙酮
Tl		4～8	
U^{VI}	3.7	5.7～9.3	醋酸缓冲溶液
V	1.4	2.7～6.1	醋酸盐缓冲溶液
W	3.5	5.0～5.7	醋酸—醋酸铵缓冲溶液
Y		5.5～8.5	
Zn	3.3	4.6～13.4	醋酸盐缓冲溶液，氨水或酒石酸碱性溶液
Zr		4.8～8.6	醋酸盐缓冲溶液(Cl^-及亚硫酸盐不应存在)

表 5-14　　铜铁试剂沉淀金属离子的酸度与介质

元　素	沉淀的酸度(PH值)	元　素	沉淀的酸度(PH值)
Ag	中　性	Sb(Ⅲ)	1.2mol/L HCl, H_2SO_4 (1:9)
Al	中性至弱酸性，2～5，5.5～5.7	Sb(V)	—
As	—	Sn(Ⅱ)	1.5mol/L HCl至弱酸，5.5～5.7
Be	5.5～5.7		
Bi	酸性(HCl、H_2SO_4)，HCl(1:9)，H_2SO_4 (1:9)	Sn(IV)	稀无机酸，弱酸，5.5～5.7
		Ta(V)	HCl(1:4)，H_2SO_4；H_2SO_4(1:9)，5.5～5.7
Cd	中　性	Ti	H_2SO_4(1:9)，酸性
Co(Ⅱ)	中性至弱酸性	Ti(Ⅲ)	5.5～5.7
Cr(Ⅲ)	中性至弱醋酸	Ti(IV)	5.5～5.7
Cu(Ⅱ)	H_2SO_4(1:9)	V(IV)	HCl(1:99)，H_2SO_4 (1:99)
Fe(Ⅱ)	弱酸性		
Fe(Ⅱ)	HCl(1:4)，H_2SO_4(1:4) H_2SO_4(1:9)，5.5～5.7	V(V)	HCl(1:99至1:9) H_2SO_4(1:99)，5.5～5.7
Hf	1.2mol/L HCl, H_2SO_4 (1:9) 5.5～5.7	W	H_2SO_4(1:19至1:4)
		Pb	中性至弱酸性
		Zn	中　性
Mn(Ⅱ)	中　性	Zr	H_2SO_4(1:19至2:3)，5.5～5.7
Mo(VI)	酸性，HCl(1:9)，H_2SO_4(1:9)	Ce(Ⅲ)	H_2SO_4(1:9)，弱酸 5.5～5.7
Nb(V)	H_2SO_4(1:9)，HCl(1:4)，4.5～5.5，5.5～5.7	Ce(IV)	H_2SO_4(1:9)，弱酸，5.5～5.7
Ni	中　性	稀　土	弱　酸

表 5-15　　N-BPHA沉淀金属离子的pH值与沉淀组成

金属离子	沉淀适宜的PH值	沉　淀　组　成
Al^{3+}	PH3.6～6.4	$Al(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Be^{2+}	PH5.5～6.5	$Be(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Bi^{3+}	PH6.0～6.8	$Bi(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Ce^{IV}	PH4.2～5.2	$Ce(C_{13}H_{11}O_2N)_4$
Ce^{III}	PH6.5～7.5	$Ce(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Cd^{2+}	PH5.8～6.5	$Cd(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Co^{2+}	PH5.5～6.5	$Co(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Cu^{2+}	PH3.6～6.0	$Cu(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Fe^{3+}	PH3.0～5.5	$Fe(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Ga^{3+}	PH2.0～4.0	$Ga(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Hg^{2+}	PH3.0～6.0	$Hg(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
In^{3+}	PH4.8～5.3	$In(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
La^{3+}	PH6.4～7.2	$La(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Mg^{2+}	PH7.5～9.0	$Mg(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Mo^{VI}	0.01～2.5mol/L HCl	$MoO_2(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Nb^{5+}	PH4～6(酒石酸)	$NbO(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Ni^{2+}	PH5.5～6.5	$Ni(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Sc^{3+}	PH3.5～9.2	$Sc(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Sn^{4+}	0.1～1mol/L HCl	$Sn(C_{13}H_{11}O_2N)_2Cl_2$
Sb^{3+}	1mol/L HCl	$Sb(C_{13}H_{11}O_2N)_3$
Ta^{5+}	PH约1	组成不定
Th^{4+}	PH4～5.5	$Th(C_{13}H_{11}O_2N)_4$
Ti^{4+}	0.1～0.4mol/L HCl	组成不定
U^{6+}	PH5.2～5.6	$UO_2(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
V^{5+}	PH～2.5	—
W^{VI}	0.1～3mol/L HCl	$WO_2(C_{13}H_{11}O_2N)_2$
Zr^{4+}	0.15～2.5mol/L HCl 或<1.8mol/L H_2SO_4	$Zr(C_{13}H_{11}O_2N)_4$

表 5-16　　常见元素的共沉淀剂

共沉淀元素	共　沉　淀　剂　（富　集　剂）
Al	$Fe(OH)_3$或$Zr(OH)_4$
As	$Be(OH)_2$、$Fe(OH)_3$、MnO_2或$MgNH_4PO_4$
Ba	$PbSO_4$
Be	在pH≤4.4时，用$AlPO_4$、$TiPO_4$共沉淀
Bi	MnO_2、甲基紫可共沉淀BiI_4^-；于pH=9以Fe、Al、La的氢氧化物共沉淀$Bi(OH)_3$
Ca	在pH=9.5～10.0，用8-羟基喹啉作共沉淀剂
Cd	HgS、甲基紫
Cr	$Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$（在加入共沉淀剂前预先加入盐酸羟胺）
Co	ZnO、ZnS、$Al(OH)_3$、$Bi(OH)_3$、硫氰酸汞锌
Cu	ZnO、甲基紫、硫氰酸汞锌
Fe	MnO_2、CdS、$Ni(OH)_2$
Mg	$Fe(OH)_3$；在pH=9.4　用8-羟基喹啉铜共沉淀
Mn	$Fe(OH)_3$、$Mg(OH)_2$、8-羟基喹啉铜共沉淀
Mo	MnO_2、$Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、ZnO、Sb_2S_3
Ni	FeS、$Zn_2[Fe(CN)_6]$、$Bi(OH)_3$、$Fe(OH)_3$、$Mg(OH)_2$
La	草酸钍、氟化钍
Pb	$BaCrO_4$、FeS、磷酸钙
Sb	$Fe(OH)_3$、$Cr(OH)_3$、MnO_2
Sn	MnO_2、$Al(OH)_3$、$Fe(OH)_3$、CuS、CdS、$Be(OH)_2$及铜铁试剂
Se	在微酸性溶液中，$PbSO_4$作共沉淀剂；在pH6～8氨性溶液中，用$Fe(OH)_3$共沉淀
Ti	$Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$Zr_3(PO_4)_4$；在5% H_2SO_4或c(HCl)=1mol/L介质中，用砷酸锆共沉淀
Tl	MnO、AgI、Bi或Pb的铬酸盐、硫酸盐
Th	草酸镧、草酸铈、混合稀土草酸盐、氟化镧、氯化亚汞、碘酸银、磷酸锆、氢氧化铝、氢氧化铁、氢氧化锆、硫酸铅等
W	$Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、ZnO
V	$Fe(OH)_3$、铜铁试剂铁
Zn	Cu、Hg的硫化物，过碘酸铁，邻氨基苯甲酸铜，8-羟基喹啉铜盐等
Zr	$Al(OH)_3$、铜铁试剂

表 5-17　　无机盐沉淀的换算因素（*F*）

测定物	称量物	*F*	lg*F*
Al	Al_2O_3	0.5293	$\bar{1}.7237$
	$AlPO_4$	0.2212	$\bar{1}.3448$
	$Al_2(SO_4)_3$	0.1577	$\bar{1}.1978$
	$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	0.05688	$\bar{2}.7550$
Al_2O_3	$AlPO_4$	0.4180	$\bar{1}.6212$
	$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	0.1075	$\bar{1}.0314$
As	As_2O_3	0.7574	$\bar{1}.8793$
	As_2O_5	0.6519	$\bar{1}.8142$
	As_2S_3	0.6090	$\bar{1}.7846$
	As_2S_5	0.4831	$\bar{1}.6840$
	$Mg_2As_2O_7$	0.4827	$\bar{1}.6837$
	$Ca_2As_2O_7$	0.4381	$\bar{1}.6416$
	$(MgNH_4AsO_4)_2\cdot H_2O$	0.3938	$\bar{1}.5953$
As_2O_3	$Ca_2As_2O_7$	0.5875	$\bar{1}.7623$
	$Mg_2As_2O_7$	0.6373	$\bar{1}.8043$
	$(MgNH_4AsO_4)_2\cdot H_2O$	0.5199	$\bar{1}.7159$
	As_2S_3	0.8041	$\bar{1}.9053$
As_2O_5	As_2S_5	0.9342	$\bar{1}.9704$
	As_2S_3	0.7410	$\bar{1}.8698$
	$Mg_2As_2O_7$	0.7403	$\bar{1}.8694$
	$(MgNH_4AsO_4)_2\cdot H_2O$	0.6040	$\bar{1}.7810$
B	B_2O_3	0.3106	$\bar{1}.4922$
	KBF_4	0.08587	$\bar{2}.9338$
	H_3BO_3	0.1748	$\bar{1}.2425$
	Ba_3BO_6	0.02834	$\bar{2}.4524$
	$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	0.1134	$\bar{1}.0546$
Ba	BaO	0.8956	$\bar{1}.9521$
	$BaCO_3$	0.6959	$\bar{1}.8425$
	$BaSO_4$	0.5884	$\bar{1}.7697$
	BaC_2O_4	0.6094	$\bar{1}.7849$
	$BaCrO_4$	0.5421	$\bar{1}.7341$
	$BaSiF_6$	0.4915	$\bar{1}.6915$
	$BaCl_2\cdot 2H_2O$	0.5622	$\bar{1}.7499$
BaO	$BaCO_3$	0.7770	$\bar{1}.8904$
	$BaSO_4$	0.6570	$\bar{1}.8176$

续表

测定物	称量物	F	lgF
BaO	$BaCrO_4$	0.6053	$\bar{1}.7820$
Bi	BiOCl	0.8024	$\bar{1}.9044$
	Bi_2O_3	0.8970	$\bar{1}.9528$
	Bi_2S_3	0.8129	$\bar{1}.9100$
	$BiPO_4$	0.6875	$\bar{1}.8373$
	$BiAsO_4$	0.6007	$\bar{1}.7787$
Be	BeO	0.3603	$\bar{1}.5567$
	$Be_2P_2O_7$	0.09389	$\bar{2}.9726$
	$BeSO_4\cdot 4H_2O$	0.05088	$\bar{2}.7065$
	$Be(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	0.04394	$\bar{2}.6429$
C	CO_2	0.2729	$\bar{1}.4360$
	$BeCO_3$	0.06086	$\bar{2}.7843$
	$CaCO_3$	0.1200	$\bar{1}.0792$
Ca	CaO	0.7147	$\bar{1}.8541$
	CaF_2	0.5133	$\bar{1}.7104$
	$CaSO_4$	0.2944	$\bar{1}.4689$
	$CaCO_3$	0.4004	$\bar{1}.6025$
	$CaC_2O_4\cdot H_2O$	0.2743	$\bar{1}.4382$
	$Ca_3As_2O_7$	0.2344	$\bar{1}.3700$
CaO	$CaCO_3$	0.5603	$\bar{1}.7484$
	$CaSO_4$	0.4119	$\bar{1}.6148$
	CaC_2O_4	0.4378	$\bar{1}.6413$
	$CaMoO_4$	0.2804	$\bar{1}.4478$
	$CaWO_4$	0.1948	$\bar{1}.2896$
	$CaAs_2O_7$	0.3280	$\bar{1}.5159$
Ce	CeO_2	0.8141	$\bar{1}.9107$
	Ce_2O_3	0.8538	$\bar{1}.9314$
	$Ce(SO_4)_2$	0.4217	$\bar{1}.6250$
	$Ce_2(C_2O_4)_3$	0.5149	$\bar{1}.7117$
Cd	CdO	0.8754	$\bar{1}.9422$
	CdS	0.7780	$\bar{1}.8910$
	$Cd_2P_2O_7$	0.5638	$\bar{1}.7511$
	$Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	0.3644	$\bar{1}.5616$
CdO	$Cd_2P_2O_7$	0.6440	$\bar{1}.8089$
Co	CoO	0.7865	$\bar{1}.8957$

续表

测定物	称量物	F	lgF
Co	Co_3O_4	0.7342	$\bar{1}.8658$
	$Co(NO_3)_2$	0.3221	$\bar{1}.5080$
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.2097	$\bar{1}.3216$
	$Co_2P_2O_7$	0.4039	$\bar{1}.6065$
	$K_3[Co(NO_2)_6]$	0.1303	$\bar{1}.1149$
Cr	Cr_2O_3	0.6842	$\bar{1}.8352$
	Ag_2CrO_4	0.1567	$\bar{1}.1951$
	$BaCrO_4$	0.2053	$\bar{1}.3124$
	$PbCrO_4$	0.1609	$\bar{1}.2066$
	K_2CrO_4	0.2678	$\bar{1}.4278$
	$K_2Cr_2O_7$	0.3535	$\bar{1}.5484$
Cr_2O_3	$BaCrO_4$	0.3000	$\bar{1}.4771$
	$K_2Cr_2O_7$	0.5166	$\bar{1}.7132$
Cu	CuO	0.7989	$\bar{1}.9025$
	Cu_2O	0.8882	$\bar{1}.9485$
	CuS	0.6646	$\bar{1}.8226$
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.2545	$\bar{1}.4057$
	CuCNS	0.5225	$\bar{1}.7181$
CuO	CuCNS	0.6540	$\bar{1}.8156$
Fe	FeO	0.7773	$\bar{1}.8906$
	Fe_2O_3	0.6994	$\bar{1}.8447$
	Fe_3O_4	0.7236	$\bar{1}.8595$
	FeS	0.6353	$\bar{1}.8030$
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.2009	$\bar{1}.3030$
FeO	Fe_2O_3	0.8998	$\bar{1}.9541$
	Fe_3O_4	0.9309	$\bar{1}.8689$
	FeS	0.8172	$\bar{1}.9123$
Fe_2O_3	FeS_2	0.6655	$\bar{1}.8231$
	$FePO_4$	0.5294	$\bar{1}.7238$
	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0.2036	$\bar{1}.3088$
F	CaF_2	0.4867	$\bar{1}.6873$
	PbClF	0.0726	$\bar{2}.8609$
	$Na_3[AlF_6]$	0.5430	$\bar{1}.7348$
	$BaSiF_6$	0.4080	$\bar{1}.6107$
Ga	Ga_2O_3	0.7439	$\bar{1}.8715$

续表

测定物	称量物	F	lgF
Hg	HgO	0.9261	$\bar{1}.9667$
	HgS	0.8622	$\bar{1}.9356$
	$HgCl_2$	0.7388	$\bar{1}.8685$
	HgC_2O_4	0.6950	$\bar{1}.8420$
In	In_2O_3	0.8271	$\bar{1}.9176$
K	K_2O	0.8301	$\bar{1}.9191$
	KCl	0.5244	$\bar{1}.7197$
	$KClO_4$	0.2822	$\bar{1}.4506$
	K_2PtCl_6 ①	0.1609	$\bar{1}.2066$
	K_2PtCl_6 ②	0.1603	$\bar{1}.2049$
	K_2SO_4	0.4487	$\bar{1}.6520$
	$K_2NaCO(NO_2)_6 \cdot H_2O$	0.1722	$\bar{1}.2360$
K_2O	KCl	0.6318	$\bar{1}.8006$
	$KClO_4$	0.3399	$\bar{1}.5314$
	K_2PtCl_6 ①	0.1938	$\bar{1}.2874$
	K_2PtCl_6 ②	0.1931	$\bar{1}.2858$
KCl	K_2PtCl_6 ①	0.3068	$\bar{1}.4869$
	K_2PtCl_6 ②	0.3056	$\bar{1}.4852$
	$KClO_4$	0.5381	$\bar{1}.7309$
	$KB(C_6H_5)_4$	0.2081	$\bar{1}.3183$
La	La_2O_3	0.8527	$\bar{1}.9308$
	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.3208	$\bar{1}.5062$
Mg	MgO	0.6030	$\bar{1}.7803$
	$MgCO_3$	0.2883	$\bar{1}.4598$
	$Mg_2P_2O_7$	0.2184	$\bar{1}.3393$
	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	0.09904	$\bar{2}.9958$
MgO	$Mg_2P_2O_7$	0.3622	$\bar{1}.5589$
$MgCO_3$	$Mg_2P_2O_7$	0.7577	$\bar{1}.8795$
Mn	MnO	0.7745	$\bar{1}.8890$
	MnO_2	0.6319	$\bar{1}.8006$
	Mn_3O_4	0.7203	$\bar{1}.8575$
	MnS	0.6314	$\bar{1}.8003$
	$MnCl_2$	0.4366	$\bar{1}.6401$
	$MnSO_4$	0.3638	$\bar{1}.5609$
	$KMnO_4$	0.3476	$\bar{1}.5411$

续表

测定物	称量物	F	lgF
Mn	$Mn_2P_2O_7$	0.3871	$\bar{1}.5878$
MnO	MnS	0.8153	$\bar{1}.9113$
	$MnSO_4$	0.4698	$\bar{1}.6719$
	$Mn_2P_2O_7$	0.4999	$\bar{1}.6989$
Mo	MoO_3	0.6665	$\bar{1}.8238$
	MoS_2	0.5194	$\bar{1}.7777$
	MoS_3	0.4993	$\bar{1}.6984$
	$PbMoO_4$	0.2613	$\bar{1}.4171$
	$(NH_4)_2MoO_4$	0.4894	$\bar{1}.6897$
	$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$	0.3965	$\bar{1}.5982$
MoO_3	$(NH_4)_2MoO_4$	0.7343	$\bar{1}.8659$
	NH_4Cl	0.2619	$\bar{1}.4181$
	$(NH_4)_2PtCl_6$ ②	0.06286	$\bar{2}.7984$
	$(NH_4)_2PtCl_4$ ①	0.06311	$\bar{2}.8001$
	$NH_4B(C_6H_5)_4$	0.0415	$\bar{2}.6180$
Na	Na_2O	0.7419	$\bar{1}.8703$
	NaCl	0.3934	$\bar{1}.5946$
	$NaNO_3$	0.2705	$\bar{1}.4322$
	Na_2CO_3	0.4338	$\bar{1}.6373$
	$NaClO_4$	0.1878	$\bar{1}.2737$
	$NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 6H_2O$	0.01536	$\bar{2}.1864$
	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	0.01608	$\bar{2}.2063$
	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 6H_2O$	0.01495	$\bar{2}.1746$
	$Na_2U_2O_7\cdot 2ZnU_2O_7$	0.02369	$\bar{2}.3746$
Na_2O	NaCl	0.5303	$\bar{1}.7245$
	$NaClO_4$	0.2531	$\bar{1}.4033$
	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	0.02167	$\bar{2}.3359$
	$Na_2U_2O_7\cdot 2ZnU_2O_7$	0.03193	$\bar{2}.5042$
Nb	Nb_2O_5	0.6990	$\bar{1}.8445$
Ni	NiO	0.7858	$\bar{1}.8953$
	$NiSO_4$	0.3792	$\bar{1}.5789$
	$NiSO_4\cdot 7H_2O$	0.2090	$\bar{1}.3201$
	$Ni_2P_2O_7$	0.4029	$\bar{1}.6052$
NiO	$NiSO_4\cdot 7H_2O$	0.2659	$\bar{1}.4247$
	$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	0.2569	$\bar{1}.4098$

续表

测定物	称量物	F	lgF
O	Al_2O_3	0.4708	$\bar{1}.6723$
P	P_2O_5	0.4364	$\bar{1}.6399$
	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	0.01722	$\bar{2}.2360$
P_2O_5	KH_2PO_4	0.2276	$\bar{1}.3572$
	$(NH_4)_2HPO_4$	0.2346	$\bar{1}.3703$
	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ①	0.0165	$\bar{2}.2175$
	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ②	0.0164	$\bar{2}.2143$
	$Mg_2P_2O_7$	0.2783	$\bar{1}.4445$
	$AlPO_4$	0.5820	$\bar{1}.7649$
	$FePO_4$	0.4706	$\bar{1}.6727$
	$Mg_2P_2O_7$	0.6378	$\bar{1}.8047$
	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	0.03947	$\bar{2}.5963$
	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ①	0.03782	$\bar{2}.5777$
	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ②	0.03753	$\bar{2}.5744$
Pb	PbO	0.9283	$\bar{1}.9677$
	PbO_2	0.8662	$\bar{1}.9376$
	Pb_3O_4	0.9067	$\bar{1}.9575$
	$PbSO_4$	0.6832	$\bar{1}.8345$
	$Pb(NO_3)_2$	0.6256	$\bar{1}.7963$
	$PbCrO_4$	0.6411	$\bar{1}.8069$
	$PbMoO_4$	0.5644	$\bar{1}.7516$
	$Pb_3P_2O_7$	0.7044	$\bar{1}.8478$
	PbS	0.8660	$\bar{1}.9375$
PbO	$PbSO_4$	0.7360	$\bar{1}.8669$
	$PbCrO_4$	0.6906	$\bar{1}.8392$
	$PbMoO_4$	0.6079	$\bar{1}.7838$
	$Pb_3P_2O_7$	0.7587	$\bar{1}.8801$
Pt	K_2PtCl_6	0.4014	$\bar{1}.6036$
	$(NH_4)_2PtCl_6$	0.4395	$\bar{1}.6430$
S	SO_3	0.5005	$\bar{1}.6994$
	SO_4	0.4005	$\bar{1}.6026$
	CaS	0.4445	$\bar{1}.6479$
	Ag_2S	0.1294	$\bar{1}.1119$
	K_2SO_4	0.1840	$\bar{1}.2648$
	$BaSO_4$	0.1374	$\bar{1}.1380$

续表

测定物	称量物	F	lgF
Sb	Sb_2O_3	0.8353	$\bar{1}.9218$
	Sb_2O_4	0.7919	$\bar{1}.8937$
	Sb_2O_4	0.7922	$\bar{1}.8988$
	Sb_2O_5	0.7527	$\bar{1}.8766$
	Sb_2S_3	0.7168	$\bar{1}.8554$
	Sb_2S_3	0.7173	$\bar{1}.8557$
	Sb_2S_5	0.6030	$\bar{1}.7803$
	$K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 0.5H_2O$	0.3646	$\bar{1}.5618$
Si	SiO_2	0.4674	$\bar{1}.6697$
	K_2SiF_6	0.1275	$\bar{1}.1055$
SiO_2	$BaSiF_6$	0.2150	$\bar{1}.3324$
Sn	SnO	0.8812	$\bar{1}.9451$
	SnO_2	0.7877	$\bar{1}.8964$
	SnS	0.7873	$\bar{1}.8961$
	SnS_2	0.6492	$\bar{1}.8124$
Sr	$SrCO_3$	0.5935	$\bar{1}.7731$
	$SrSO_4$	0.4770	$\bar{1}.6785$
	$SrCrO_4$	0.4303	$\bar{1}.6338$
	SrC_2O_4	0.4989	$\bar{1}.6980$
SrO	$SrCO_3$	0.7019	$\bar{1}.8463$
	$SrSO_4$	0.5641	$\bar{1}.7514$
Sr	SrC_2O_4	0.5899	$\bar{1}.7708$
Ta	Ta_2O_5	0.8190	$\bar{1}.9133$
Th	ThO_2	0.8788	$\bar{1}.9439$
	$Th(NO_3)_4$	0.4834	$\bar{1}.6843$
	$Th(C_2O_4)_2\cdot 6H_2O$	0.4495	$\bar{1}.6527$
Ti	TiO_2	0.5994	$\bar{1}.7777$
	K_2TiF_6	0.1994	$\bar{1}.2997$
U	UO_2	0.8815	$\bar{1}.9452$
	$UO_2(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$	0.5612	$\bar{1}.7491$
	$UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	0.4740	$\bar{1}.6758$
	$(UO_2)_2P_2O_7$	0.6667	$\bar{1}.8239$
V	VO_2	0.5149	$\bar{1}.7117$
	V_2O_3	0.6797	$\bar{1}.8323$
	V_2O_5	0.5602	$\bar{1}.7483$

续表

测定物	称量物	F	lgF
V	NH_4VO_3	0.4355	$\bar{1}.6390$
	$Pb_2V_2O_7$	0.1622	$\bar{1}.2101$
W	WO_3	0.7930	$\bar{1}.8993$
	$PbWO_4$	0.4040	$\bar{1}.6064$
	Na_2WO_4	0.6257	$\bar{1}.7964$
	$Na_2WO_4\cdot 2H_2O$	0.5574	$\bar{1}.7462$
WO_3	$PbWO_4$	0.5095	$\bar{1}.7071$
	$CaWO_4$	0.8052	$\bar{1}.9059$
Zn	ZnO	0.8034	$\bar{1}.9049$
	ZnS	0.6709	$\bar{1}.8267$
	$ZnSO_4$	0.4050	$\bar{1}.6075$
	$ZnSO_4\cdot 7H_2O$	0.2274	$\bar{1}.3568$
	$Zn_2P_2O_7$	0.4292	$\bar{1}.6327$
	$ZnNH_4PO_4$	0.3665	$\bar{1}.5641$
	$ZnHg(CNS)_4$	0.1312	$\bar{1}.1179$
ZnO	$ZnNH_4PO_4$	0.4562	$\bar{1}.6592$
	$Zn_2P_2O_7$	0.5342	$\bar{1}.7277$
Zr	ZrO_2	0.7403	$\bar{1}.8694$
	ZrP_2O_7	0.3440	$\bar{1}.5366$
	K_2ZrF_6	0.3219	$\bar{1}.5077$
	$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$	0.2831	$\bar{1}.4519$
ZrO_2	ZrP_2O_7	0.4647	$\bar{1}.6672$
	K_2ZrF_6	0.4348	$\bar{1}.6383$

①理论值。

②实验值。

表 5-18　　有机难溶盐沉淀换算因素（F）

测定物	称量物	F	lgF
	8-羟基喹啉		
Al	$Al(C_9H_6ON)_3$	0.05873	$\bar{2}.7689$
Al_2O_3	$Al(C_9H_6ON)_3$	0.1110	$\bar{1}.0453$
Bi	$Bi(C_9H_6ON)_3$	0.3258	$\bar{1}.5130$

续表

测定物	络合物	F	lgF
Cu	$Cu(C,H,ON)_2$	0.1806	$\bar{1}.2567$
Cr	$Cr(C,H,ON)_3$	0.1073	$\bar{1}.0306$
Co	$Co(C,H,ON)_2$	0.1697	$\bar{1}.2297$
	$Co(C,H,ON)_2\cdot 2H_2O$	0.1538	$\bar{1}.1870$
Ce	$Ce(C,H,ON)_3$	0.2447	$\bar{1}.3886$
Cd	$Cd(C,H,ON)_2$	0.2805	$\bar{1}.4479$
Fe	$Fe(C,H,ON)_2$	0.1144	$\bar{1}.0584$
Fe_2O_3	$Fe(C,H,ON)_3$	0.1635	$\bar{1}.2135$
Ga	$Ga(C,H,ON)_3$	0.1388	$\bar{1}.1424$
In	$In(C,H,ON)_3$	0.2098	$\bar{1}.3218$
Mn	$Mn(C,H,ON)_2$	0.1601	$\bar{1}.2044$
Mg	$Mg(C,H,ON)_2$	0.07775	$\bar{2}.8907$
	$Mg(C,H,ON)_2\cdot 2H_2O$	0.06971	$\bar{2}.8433$
Mo	$MoO_2(C,H,ON)_2$	0.2305	$\bar{1}.3627$
Ni	$Ni(C,H,ON)_2$	0.1691	$\bar{1}.2281$
Pb	$Pb(C,H,ON)_2$	0.4182	$\bar{1}.6214$
Sb	$Sb(C,H,ON)_3$	0.2197	$\bar{1}.3418$
Ti	$TiO(C,H,ON)_2$	0.1359	$\bar{1}.1332$
Th	$Th(C,H,ON)_4$	0.2869	$\bar{1}.4577$
W	$WO_2(C,H,ON)_2$	0.3647	$\bar{1}.5619$
V	$V_2O_3(C,H,ON)_2$	0.1402	$\bar{1}.1467$
Zn	$Zn(C,H,ON)_2$	0.1849	$\bar{1}.2669$
Zr	$Zr(C,H,ON)_4$	0.1366	$\bar{1}.1355$
Bi	$HBiI_4\cdot C_9H_7ON$	0.2422	$\bar{1}.3842$
Sc	$Sc(C,H,ON)_3\cdot(C,H,ON)$	0.07221	$\bar{2}.8586$
Th	$Th(C,H,ON)_4\cdot(C,H,ON)$	0.2433	$\bar{1}.3861$
U	$UO_2(C,H,ON)_2\cdot(C,H,ON)$	0.3384	$\bar{1}.5294$
	2-甲基-8-羟基喹啉		
Mg	$Mg(C,H,CH,ON)_2$	0.07135	$\bar{2}.8534$
Zn	$Zn(C,H,CH,ON)_2$	0.1713	$\bar{1}.2338$
	5,7-二溴(氯)-8-羟基喹啉		
Fe	$Fe(C,H,Br_2ON)_3$	0.05807	$\bar{2}.7640$
Ga	$Ga(C,H,Br_2ON)_3$	0.07147	$\bar{2}.3541$
Ti	$TiO(C,H,Br_2ON)_2$	0.07170	$\bar{2}.8555$
	$TiO(C,H,Cl_2ON)_2$	0.09772	$\bar{2}.9900$

续表

测定物	称　　量　　物	F	lgF
	喹啉-硅钼酸		
SiO_2	$(C_9H_7N)_4H_4[SiO_4\cdot 12MoO_3]$	0.02563	$\overline{2}.4087$
	8-羟基喹啉-磷钼酸		
P	$(C_9H_7ON)_3H_3[PMo_{12}O_{40}]$	0.01370	$\overline{2}.1367$
	$H_7[P(Mo_2O_7)_6][(C_9H_7ON)_3\cdot 2H_2O]$	0.01328	$\overline{2}.1232$
P_2O_5	$H_7[P(Mo_2O_7)_6][(C_9H_7ON)_3\cdot 2H_2O]$	0.03042	$\overline{2}.4832$
	喹哪啶酸		
Cd	$Cd(C_{10}H_6NO_2)_2$	0.2461	$\overline{1}.3911$
Cu	$Cu(C_{10}H_6NO_2)_2\cdot H_2O$	0.1492	$\overline{1}.1738$
Pd	$Pd(C_{10}H_6NO_2)_2$	0.2361	$\overline{1}.3731$
Zn	$Zn(C_{10}H_6NO_2)_2\cdot H_2O$	0.1529	$\overline{1}.1844$
	邻氨基苯甲酸		
Cd	$Cd(C_7H_6O_2N)_2$	0.2922	$\overline{1}.4657$
Co	$Co(C_7H_6O_2N)_2$	0.1779	$\overline{1}.2502$
Cu	$Cu(C_7H_6O_2N)_2$	0.1892	$\overline{1}.2769$
Hg	$Hg(C_7H_6O_2N)_2$	0.4242	$\overline{1}.6276$
Mn	$Mn(C_7H_6O_2N)_2$	0.1679	$\overline{1}.2251$
Ni	$Ni(C_7H_6O_2N)_2$	0.1773	$\overline{1}.2487$
Pb	$Pb(C_7H_6O_2N)_2$	0.4321	$\overline{1}.6356$
Pd	$Pd(C_7H_6O_2N)_2$	0.2810	$\overline{1}.4487$
Zn	$Zn(C_7H_6O_2N)_2$	0.1937	$\overline{1}.2871$
	苯乙醇酸		
Zr	$Zr(C_6H_5CHOHCOO)_4$	0.1311	$\overline{1}.1176$
	溴代苯乙醇酸		
Zr	$Zr(C_6H_4BrCHOHCOO)_4$	0.0902	$\overline{2}.9552$
	苦 酮 酸		
Ca	$Ca(C_{10}H_7N_4O_5)_2\cdot 8H_2O$	0.05640	$\overline{2}.7513$
Pb	$Pb(C_{10}H_7N_4O_5)_2\cdot 1.5H_2O$	0.2724	$\overline{1}.4352$
Th	$Th(C_{10}H_7N_4O_5)_4\cdot H_2O$	0.1781	$\overline{1}.2507$
	四苯硼酸钠		
K	$K[B(C_6H_5)_4]$	0.1091	$\overline{1}.0378$
	硝酸试剂		
B	$C_{10}H_{14}N_4\cdot HBF_4$	0.02701	$\overline{2}.4315$
	联 苯 胺		
S	$C_{12}H_{12}N_2\cdot H_2SO_4$	0.1136	$\overline{1}.0554$

续表

测定物	称量物	F	lgF
	二苦胺		
K	$KN(C_6H_2)_2(NO_2)_6$	0.0819	$\bar{2}.9133$
	邻苯三酚		
Bi	$Bi(C_6H_6O_3)$	0.6293	$\bar{1}.7989$
Sb	$Sb(C_6H_6O_3)$	0.4973	$\bar{1}.6966$
	吡啶		
Co	$Co(C_5H_5N)_2\cdot(CNS)_2$	0.1199	$\bar{1}.0788$
Cu	$Cu(C_5H_5N)_2\cdot(CNS)_2$	0.1881	$\bar{1}.2744$
Ni	$Ni(C_5H_5N)_2\cdot(CNS)_2$	0.1195	$\bar{1}.0774$
Zn	$Zn(C_5H_5N)_2\cdot(CNS)_2$	0.1925	$\bar{1}.2844$
	α-亚硝基-β-萘酚		
Cd	$Cd(C_{10}H_6ONO)_2$	0.2461	$\bar{1}.3911$
Co	$Co(C_{10}H_6ONO)_3$	0.1024	$\bar{1}.0103$
	$Co(C_{10}H_6ONO)_3\cdot 2H_2O$	0.09838	$\bar{2}.9840$
Pd	$Pd(C_{10}H_6ONO)_2$	0.2361	$\bar{1}.3731$
	α-安息香肟		
Cu	$CuC_{14}H_{17}O_2N$	0.2200	$\bar{1}.3424$
Mo	$MoO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$	0.1653	$\bar{1}.2183$
	水杨醛肟		
Cu	$Cu(C_7H_6O_2N)_2$	0.1892	$\bar{1}.2769$
Ni	$Ni(C_7H_6O_2N)_2$	0.1773	$\bar{1}.2487$
Pb	$Pb(C_7H_6O_2N)_2$	0.4321	$\bar{1}.6356$
Pd	$Pd(C_7H_6O_2N)_2$	0.2810	$\bar{1}.4487$
	环己酮二肟		
Pd	$Pd(C_6H_{10}N_2O_2)_2$	0.2738	$\bar{1}.4374$
	丁二酮肟		
Ni	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	0.2031	$\bar{1}.3077$
Pd	$Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$	0.3161	$\bar{1}.4998$
Bi	$[BiOCl,CNO]_2$	0.7410	$\bar{1}.8698$
	二苯基二乙醇肟		
Ni	$NiC_{16}H_{12}O_4N_4$	0.1093	$\bar{1}.0386$
	二甲基己二酮		
Be	$Be(C_6H_{12}O_2)_2$	0.03093	$\bar{2}.4904$
	铋试剂II		
Bi	$Bi(C_6H_5N_2S_2)_3\cdot\frac{1}{2}H_2O$	0.2333	$\bar{1}.3683$

续表

测定物	称量物	F	lgF
	钽试剂		
Al	$Al(C_{14}H_{14}O_2N)_3$	0.04066	$\bar{2}.6092$
Sc	$Sc(C_{14}H_{14}O_2N)_3$	0.06595	$\bar{2}.8192$
W	$WO_2(C_{14}H_{14}O_2N)_2$	0.2871	$\bar{1}.4580$
	2-巯基并苯噻唑		
Ag	$Ag(C_7H_4NS_2)$	0.3935	$\bar{1}.5949$
Cd	$Cd(C_7H_4NS_2)_2$	0.2527	$\bar{1}.4026$
Pb	$Pb(C_7H_4NS_2)OH$	0.5307	$\bar{1}.7248$
Tl	$Tl(C_7H_4NS_2)_3$	0.5514	$\bar{1}.7415$
	巯基乙酰替苯胺		
Bi	$Bi(C_{14}H_{14}NOS)_3 \cdot H_2O$	0.2386	$\bar{1}.3777$
Cu	$Cu(C_{14}H_{14}NOS)_2$	0.1281	$\bar{1}.1075$
	$Cu(C_{14}H_{14}NOS)_2 \cdot H_2O$	0.1236	$\bar{1}.0920$
Hg	$Hg(C_{14}H_{14}NOS)_2$	0.3168	$\bar{1}.5008$
Pb	$Pb(C_{14}H_{14}NOS)_2$	0.3239	$\bar{1}.5104$
Sb	$Sb(C_{14}H_{14}NOS)_3$	0.1580	$\bar{1}.1987$
Tl	$Tl(C_{14}H_{14}NOS)$	0.4859	$\bar{1}.6865$
	1,2(邻)羟基并苯咪唑		
Hg	$Hg(C_{14}H_8N_2O)_2$	0.3240	$\bar{1}.5105$
	2(羟基苯)并苯噁唑		
Cd	$Cd(C_{14}H_8O_2N)_2$	0.2110	$\bar{1}.3243$
	二安替比林甲烷		
	$[H_2CdBr_4][C_{23}H_{24}O_2N_4]_2$		
	二安替比林甲烷-磷钼酸	0.0928	$\bar{2}.9675$
P	$[C_{23}H_{24}N_4O_2]_3H_3P(Mo_2O_7)_6]_2$	0.01023	$\bar{2}.0099$
	二安替比林丙基甲烷		
Ga	$[HGaCl_4] \cdot [C_{24}H_{26}N_4O_2]$	0.1084	$\bar{1}.0350$
Tl	$[HTlCl_4] \cdot [C_{24}H_{26}N_4O_2]$	0.2628	$\bar{1}.4196$
	邻菲啰啉		
Co	$[Co(C_{12}H_8N_2)_3] \cdot (SCN)_2$	0.1100	$\bar{1}.0414$
Ge	$[Ge(O_2C_6H_4)_3]_2[Cd(C_{12}H_8N_2)_4]_3$	0.0835	$\bar{2}.9217$

第 6 章　误差与数理统计分析

6.1　误　　差

6.1.1 误差的概念及分类

由于测定方法、设备仪器、操作熟练程度的不同及一些难以预测的因素等，测定值与真实值（或标准值）之间存在一定的差值，这种差值在分析化学中就称为误差。

根据误差的性质和产生的原因可将其分为三类。

1.系统误差

系统误差又称为恒定误差或可测误差，它指在一定的实验条件下的数次测定中，由于某种固定的原因或某些经常出现的因素，重复出现的误差。系统误差的特点是，它的大小及其符号在同一试验中是恒定的，或在实验条件改变时，误差按照某一确定规律变化。重复测定不能发现和减小系统误差，只有改变试验条件才能发现系统误差。因而要减小和消除系统误差，可按照它产生的规律，如采用仪器校正、对照实验和标准样品换算等手段来实现。

2.随机误差

随机误差又称不定误差或偶然误差，它是由测定过程中一系列的微小随机波动造成的。多次测量同一量值时，随机误差的大小和符号都是可变的，当测定次数足够多时，出现数值相等、符号相反的误差（或偏差）的概率近乎相等，各种大小误差出现的概率遵循统计分布规律。分析工作者可以通过增加测定次数，在某种程度上将随机误差尽可能的减小。

3.过失误差

过失误差主要由于分析操作人员的粗枝大叶或工作过失（如加错试剂，看错、记错读数等）所引起。这种过失误差无一定规

律可循，但只要分析人员加强责任心，集中精力进行操作，这种误差是完全可以避免的。

根据误差的性质及其表示方法又可分为：

1.绝对误差

准确度是指测定结果与真实结果之间相接近的程度，它们之间的差值称为绝对误差。

$$\text{绝对误差}=\text{测定值}-\text{真实值} \qquad (6\text{-}1)$$

2.相对误差

绝对误差与真实值之比称为相对误差，通常以百分比式表示。

$$\text{相对误差}(\%)=\frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值(或标准值)}}\times 100\% \qquad (6\text{-}2)$$

真实值是客观存在的，但在有限次测定中，人们不可能求得真实值，因此通常所说的真实值并不是绝对真实值，而是相对真实值，如国际公认的量值（标准原子量值），国家标准样品的标准值等。

由于真实值往往是未知的，所以在实际工作中，常用多次分析结果的平均值代替真实值。因而观测值与平均值的差，就称为偏差。

3.平均偏差

观测值距某个中心值（平均值）偏差的算术平均值，称为平均偏差。其中所有偏差都取正值，用符号$\bar{d}$表示平均偏差。

$$d_i=|x_i-\bar{x}| \qquad (6\text{-}3)$$

$$\bar{d}=\frac{\sum_{i=1}|x_i-x|}{n}=\frac{\sum_{i=1}d_i}{n} \qquad (6\text{-}4)$$

式中 x_i——样本每次的测定值；

$\bar{x}$——样本各次测量值的算术平均值；

d_i——i次测定值与算术平均值的偏差；

n——测定次数。

平均偏差与算术平均值的比值称为相对平均偏差，通常用百分比表示。

$$\text{相对平均偏差}\% = \frac{\overline{d}}{\overline{x}} \times 100\% \qquad (6\text{-}5)$$

4.极差

一个定量特性的观测值中最大值和最小值之差，称为极差（或全距），通常用符号R表示。

$$R = x_{max} - x_{min} \qquad (6\text{-}6)$$

式中 x_{max}——一个定量特性（或一组）的测定值中的最大值；

x_{min}——一个定量特性（或一组）的测定值中的最小值。

5.标准偏差

标准偏差（或称标准差）是目前多种误差处理方法中较好的一种，因而被国内外各实验室普遍采用。样本标准偏差S的数学表达式为：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n-1}} \qquad (6\text{-}7)$$

式中 $\overline{x}$——样本多次测定的算术平均值；

x_i——样本i次的测定值；

n——测定次数。

这就是所谓贝塞尔公式。

样本的$\overline{x}$是有限次（$n<30$）测量结果的平均值。当n趋近于无限大时，$\overline{x}$趋近于总体平均值（或真实值）μ，相应地样本标准偏差S趋近于总体标准偏差σ。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2}{n}} \qquad (6\text{-}8)$$

式中 μ——总体的真实值。

标准偏差是偏差平方和的统计平均值，是表征整个测定值离散程度的特征值，它不仅取决于一组测定值中各个测定值，而且

对一组测定值中的极值反映也比较灵敏。当一组测定值出现极值时，标准偏差会明显增大。测定值波动越大，标准偏差也就越大。标准偏差可表明测定的重复性和被测定量本身的稳定性。

6.相对标准偏差

相对标准偏差又称变动系数（或变异系数），用符号C.V表示。

$$C.V=\frac{S}{\bar{x}}\times 100\% \qquad (6\text{-}9)$$

式中 S——样本的标准偏差；

$\bar{x}$——各测量值的平均值。

6.1.2 误差的计算

1.算术平均偏差与相对平均偏差的计算

例 6-1 用丁二酮肟重量法测定钢中镍的百分含量，五次分析结果为10.48%、10.37%、10.47%、10.43%、10.40%，试计算单次分析结果的平均偏差和相对平均偏差。

解 测定值 10.48 10.37 10.47 10.43 10.40（%）

平均值 10.43（%）

偏 差 0.05 0.06 0.04 0.00 0.03（%）

$$\bar{d}=\frac{\sum_{i=1}^{n}|x_i-\bar{x}|}{n}=\frac{0.05+0.06+0.04+0.03}{5}$$

$$=0.036\%$$

$$\text{相对平均偏差}\%=\frac{\bar{d}}{\bar{x}}\times 100\%$$

$$=\frac{0.036}{10.43}\times 100\%=0.35\%$$

2.用贝塞尔公式计算标准偏差

例 6-2 分析某铁矿中铁的含量，五次分析结果为37.45%、7.20%、37.30%、37.50%、37.25%，试计算标准偏差、相对标准偏差。

解 $n=5$，首先计算Fe含量的平均值，

$$\overline{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n}=\frac{37.45+37.20+\cdots+37.25}{5}=37.34(\%)$$

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n-1}}$$

$$=\sqrt{\frac{(37.45-37.34)^2+(37.20-37.34)^2+\cdots}{5-1}}$$

$$=0.13\%$$

$$C.V=\frac{S}{\overline{x}}\times 100\%=\frac{0.13}{37.34}\times 100\%=0.35\%$$

标准偏差为0.13%，相对标准偏差为0.35%。

按（6-7）式计算标准偏差，当x_i值比较大或算术平均值除不尽时就显得不方便，通过如下演算可简化计算。

$$\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2=\sum_{i=1}^{n}x_i^2-2\overline{x}\sum_{i=1}^{n}x_i+\sum_{i=1}^{n}\overline{x}^2$$

$$=\sum_{i=1}^{n}x_i^2-2n\overline{x}^2+n\overline{x}^2$$

$$=\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2}{n}$$

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2/n}{n-1}} \qquad (6-10)$$

当x_i值很大，使用（6-10）式计算S甚为不便，此情况下可任选一个接近于x_i的近似值C，从而使计算进一步简化。

设$x_i=\Delta x_i+C$或$\Delta x_i=x_i-C$

则 $\sum_{i=1}^{n}x_i=\sum_{i=1}^{n}\Delta x_i+nC$

上式各项除n得，$\overline{x}=\overline{\Delta x}+C$

式中 $$\overline{\Delta x}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\Delta x_i}{n} \qquad (6-11)$$

因为　　$x_i-\overline{x}=\Delta x_i-\overline{\Delta x}$

所以　　$\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2=\sum_{i=1}^{n}(\Delta x_i-\overline{\Delta x})^2$

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\Delta x_i^2-\left(\sum_{i=1}^{n}\Delta x_i\right)^2/n}{n-1}} \qquad (6\text{-}12)$$

例 6-3　用重铬酸钾容量法对某铁矿石样品进行16次铁的分析（分析结果如下），求该样品中铁的平均含量与方法的标准偏差。

解　选择接近于x_i的$c=52.40\%$

n	$x_i(\%)$	$\Delta x_i=x_i-52.40(\%)$	Δx_i^2
1	52.40	0.00	0.00
2	52.38	−0.02	0.0004
3	52.42	+0.02	0.0004
4	52.45	+0.05	0.0025
5	52.50	+0.10	0.0100
6	52.48	+0.08	0.0064
7	52.46	+0.06	0.0036
8	52.43	+0.03	0.0009
9	52.35	−0.05	0.0025
10	52.45	+0.05	0.0025
11	52.43	+0.03	0.0009
12	52.46	+0.06	0.0036
13	52.42	+0.02	0.0004
14	52.48	+0.08	0.0064
15	52.46	+0.06	0.0036
16	52.47	+0.07	0.0049

$$\overline{x}=\frac{\Sigma\Delta x_i}{n}+c=\frac{0.64}{16}+52.40=52.44(\%)$$

按（6-12）式计算标准偏差：

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\Delta x_i^2-\left(\sum_{i=1}^{n}\Delta x_i\right)^2/n}{n-1}}$$

$$=\sqrt{\frac{0.0490-(0.64)^2/16}{16-1}}=0.04(\%)$$

样品中Fe的平均值为52.44%，标准偏差为0.04%。

3.按极差估算标准偏差

在工业统计分析中，为了简化标准偏差的计算，有时可按极差估算标准偏差。这样不仅方便，而且有效，计算公式如下：

$$S_R=\frac{R}{D_{(n,l)}} \qquad (6\text{-}13)$$

式中 R——极差或平均极差；

$D_{(n,l)}$——校正因子，n为分析次数，l为组数。

对例6-2中的数据，用极差估算标准偏差

$$R=37.50\%-37.20\%=0.30\%$$

当$n=5$，$l=1$，查表6-16得$D_{(5,1)}=2.48$

$$S_R=\frac{R}{D_{(n,l)}}=\frac{0.30}{2.48}=0.12(\%)$$

此种计算方法极为简便，当测定次数n较少时，其计算结果接近于采用贝塞尔法计算的结果。但是当分析次数超过10次($n>10$)时，计算值往往偏差较大，这时可将测定值任意分为若干组，使每一组内n_i小于10，然后采用各组标准偏差的平均值来表征总的标准偏差，或用各组的平均极差来估算总的标准偏差。

$$S_R=\frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}S_i=\frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}\frac{R_i}{D_{(n,l)}} \qquad (6\text{-}14a)$$

当分组后，每组测定值的个数相同时，上式可变为：

$$S_R=\frac{1}{D_{(n,l)}}\times\frac{\sum_{i=1}^{l}R_i}{l}=\frac{\overline{R}}{D_{(n,l)}} \qquad (6\text{-}14b)$$

例 6-4 对某样品测定15次的分析结果如下，试用极差估算标准偏差。

解 先将15次分析结果分为3组 $l=3$

I组	1.36	1.49	1.43	1.41	1.37	$R_1=0.13$
II组	1.40	1.32	1.42	1.47	1.39	$R_2=0.15$
III组	1.41	1.36	1.40	1.34	1.42	$R_3=0.08$

$$\overline{R}=\frac{1}{3}(R_1+R_2+R_3)$$

$$=\frac{1}{3}(0.13+0.15+0.08)=0.12$$

查表6-16得$D_{(5,3)}=2.38$

$$S_R=\frac{\overline{R}}{D_{(n,l)}}=\frac{0.12}{2.38}=0.05$$

用极差估算的标准偏差值与按（6-7）式计算的结果一样。

4.用中位值的偏差估算标准偏差

当一组有限次（$n\leqslant 20$）的测定值按顺序大小排列时，$x_1\leqslant x_2\leqslant x_3\cdots x_n$，$n$为奇数，居中的测定值为中位值；$n$为偶数，居中的两个测定值的平均值为中位值。当偏差取自中位值时，可按表6-1中计算公式来估算标准偏差。这种方法的估算值非常接近于（6-7）式的计算值。

例 6-5 用重铬酸钾容量法测定铁矿石中的铁，六次分析结果分别为59.27、59.17、59.14、59.13、59.10、59.09(%)，试用中位值计算公式来估算标准偏差。

解 当$n=6$，按表6-1中计算公式估算标准偏差

$$S=0.2619(x_6+x_5-x_2-x_1)$$

$$=0.2619\times(59.27+59.17-59.10-59.09)$$

$$=0.065(\%)$$

按（6-7）式计算标准偏差$S=0.065\%$，按中位值估算标准偏差为0.065%，两方法计算结果一致。

例 6-6 一电炉钢样，测氧18次分析结果分别为32、31、33、35、30、34、29、26、25、34、33、33、24、22、26、32、32、34（ppm），试用中位值计算公式估算标准偏差。

表 6-1　　中位值法估算标准偏差的计算公式

测定次数n	计　　算　　公　　式
2	$0.8862(x_2-x_1)$
3	$0.5908(x_3-x_1)$
4	$0.4857(x_4-x_1)$
5	$0.4299(x_5-x_1)$
6	$0.2619(x_6+x_5-x_2-x_1)$
7	$0.2370(x_7+x_6-x_2-x_1)$
8	$0.2197(x_8+x_7-x_2-x_1)$
9	$0.2068(x_9+x_8-x_2-x_1)$
10	$0.1968(x_{10}+x_9-x_2-x_1)$
11	$0.1608(x_{11}+x_{10}+x_9-x_4-x_2-x_1)$
12	$0.1524(x_{12}+x_{11}+x_9-x_4-x_2-x_1)$
13	$0.1456(x_{13}+x_{12}+x_{10}-x_4-x_3-x_1)$
14	$0.1399(x_{14}+x_{13}+x_{11}-x_4-x_3-x_1)$
15	$0.1355(x_{15}+x_{14}+x_{12}-x_4-x_3-x_1)$
16	$0.1311(x_{16}+x_{15}+x_{13}-x_4-x_3-x_1)$
17	$0.1050(x_{17}+x_{16}+x_{15}+x_{12}-x_6-x_3-x_2-x_1)$
18	$0.1020(x_{18}+x_{17}+x_{16}+x_{14}-x_5-x_3-x_2-x_1)$
19	$0.09939(x_{19}+x_{18}+x_{17}+x_{15}-x_5-x_3-x_2-x_1)$
20	$0.09706(x_{20}+x_{19}+x_{18}+x_{16}-x_4-x_3-x_2-x_1)$

解　先将18个测定值由小到大按顺序排列：22、24、25、26、26、29、…33、33、34、34、35（ppm），按表6-1中估算公式计算标准偏差S：

$$S=0.1020(x_{18}+x_{17}+x_{16}+x_{14}-x_5-x_3-x_2-x_1)$$
$$=0.1020(35+34+34+33-26-25-24-22)$$
$$=4\ (\text{ppm})$$

按（6-7）式计算$S=4$ppm，两方法计算结果一致。

6.1.3　误差的传递

一个测定结果往往是通过几项测量后才得到的，而每项测定都有它自己的误差，所以最后测定的计算结果会有一个总的测量误差。它们之间的关系如何，或者说各项测量误差是怎样传递而形成总的误差的，简述如下：

1.可测误差（系统误差）的传递

以单个测定量A、B、C为计算基础，来计算测定结果x，设ΔA、ΔB、ΔC分别为测定量A、B、C的绝对可测误差，Δx为x值的最大形成误差，它们之间的关系为：

（1）加减法

当$x=A+B-C$时，

$$x+\Delta x=(A+\Delta A)+(B+\Delta B)-(C+\Delta C)$$

将$x=A+B-C$代入上式中得：

$$\Delta x=\Delta A+\Delta B-\Delta C \qquad (6\text{-}15a)$$

考虑到在最不利的情况下，所有误差相加。

$$\Delta x_{最大}=\Delta A+\Delta B+\Delta C \qquad (6\text{-}15b)$$

计算说明：分析结果可能的最大绝对误差是各测量绝对误差的总和。

（2）乘除法

当$x=AB/C$，即分析结果x是A、B、C三个测量值相乘除的结果时

$$x+\Delta x=\frac{(A+\Delta A)(B+\Delta B)}{C+\Delta C}$$

$$=\frac{AB+A\Delta B+B\Delta A+\Delta A\Delta B}{C+\Delta C}$$

因误差与测定值比较，误差很小，故ΔA、ΔB项可忽略不计，同时将上式的x项移项得：

$$\Delta x=\frac{AB+A\Delta B+B\Delta A}{C+\Delta C}-\frac{AB}{C}$$

$$\Delta x=\frac{ABC+AC\Delta B+BC\Delta A-(ABC+AB\Delta C)}{C(C+\Delta C)}$$

上式除以等式（$x=AB/C$）得：

$$\frac{\Delta x}{x}=\frac{AC\Delta B+BC\Delta A-AB\Delta C}{C(C+\Delta C)}\times\frac{C}{AB}$$

分母项的ΔC与C相比，ΔC很小可忽略不计。

上式简化为：

$$\frac{\Delta x}{x}=\frac{\Delta A}{A}+\frac{\Delta B}{B}-\frac{\Delta C}{C} \qquad (6\text{-}16a)$$

$$\Delta x=\left(\frac{\Delta A}{A}+\frac{\Delta B}{B}-\frac{\Delta C}{C}\right)x \qquad (6\text{-}16b)$$

上述计算表明，当x值为各测量值相乘除的结果时，其测定总误差Δx为x值乘以各项测量值的相对误差之代数和。

例 6-7 用容量法测定钢中铝，加入过量的c(EDTA)=0.02mol/L的标准溶液22.46ml，加热煮沸使铝络合完全，回滴时用了$c(CuSO_4)=0.02$mol/L标准溶液8.96ml，求标准溶液滴定体积的总误差。

解 设各次测量体积的误差均为±0.02ml，滴定钢中铝共消耗$c=0.02$mol/L标准溶液为：

$$22.46-8.96=13.50\text{ml}$$

滴定体积的总误差为：$\Delta V=(\pm 0.02)+(\pm 0.02)=\pm 0.04$ml

滴定体积的精密度为13.50±0.04ml。

例 6-8 用重量法测定某试样中的硅，各测量值及误差累积如下：

试样重	1.0898±0.0002g
沉淀+坩埚重	25.3692±0.0001g
空坩埚重	25.2646±0.0001g
沉淀重	0.1046±0.0002g

重量换算因素(F)=0.4674±0.0001

$$x=\frac{0.1046\times 0.4674}{1.0898}\times 100\%=4.486\%$$

$$\Delta x=\left(\frac{0.0002}{0.1046}+\frac{0.0001}{0.4674}-\frac{0.0002}{1.0898}\right)\times 4.486\%$$

$$=0.009\%$$

最终硅的分析结果为4.486±0.009%。

2.不定误差（随机误差）的传递

根据统计原理，不定误差传递的结论是：

①在加减法中，即对$x=A+B-C$来说，各项测定值的方差（标准偏差的平方）之和等于总的方差。

即
$$S_x^2=S_A^2+S_B^2+S_C^2 \qquad (6\text{-}17)$$

②在乘除法中，即对$x=AB/C$来说，各项相对标准偏差的平方和等于总的相对标准偏差的平方。

$$\left(\frac{S_x}{x}\right)^2=\left(\frac{S_A}{A}\right)^2+\left(\frac{S_B}{B}\right)^2+\left(\frac{S_C}{C}\right)^2 \qquad (6\text{-}18)$$

下面进一步用实例计算来介绍不定误差的传递。

例 6-9 用重铬酸钾容量法直接测定矿石中铁，实验结果如下：五次称量的试样重为1.1139、1.1140、1.1140、1.1137、1.1138g。重铬酸钾标准溶液对铁的滴定度$T_{Fe}=0.005683\pm0.000006$g/ml。消耗$K_2Cr_2O_7$标准溶液的体积为：22.62、22.67、22.64、22.65、22.65ml，试求铁的百分含量及总误差。

解 矿石中Fe含量按下式计算：

$$Fe\%=\frac{V_{K_2Cr_2O_7}T_{Fe}}{m_0}\times100\%$$

测定Fe结果的总误差为：

$$\left(\frac{S_{Fe\%}}{Fe_{\%}}\right)^2=\left(\frac{S_V}{V}\right)^2+\left(\frac{S_T}{T}\right)^2+\left(\frac{S_{m_0}}{m_0}\right)^2$$

$$S_{Fe\%}=Fe\%\times\sqrt{\left(\frac{S_V}{V}\right)^2+\left(\frac{S_T}{T}\right)^2+\left(\frac{S_{m_0}}{m_0}\right)^2}$$

试样的平均重量为1.1139g，$S_{m_0}=0.00013$

标准溶液的平均体积为22.65ml，$S_V=0.018$

$$Fe\%=\frac{22.65\times0.005683}{1.1139}\times100\%=11.56\%$$

$$S_{Fe\%}=Fe\%\sqrt{\left(\frac{0.018}{22.65}\right)^2+\left(\frac{0.000006}{0.005683}\right)^2+\left(\frac{0.00013}{1.1139}\right)^2}$$

$$=11.56\%\times0.013$$

$$=0.02\%$$

矿石中Fe含量为$11.56\pm0.02\%$。

6.2 少量实验数据的统计处理

6.2.1 真实值的置信区间及其计算方法

分析工作者的最终目的是求得被测成分的真实值，而绝对真实值往往是不可知的，通常用少量测定的算术平均值作为被测对象真实值的估计量，在数理统计上叫作对总体参数的定值估计。但是测定结果单有定值估计是不够的，还要估计真实值所在的某一范围，这叫对总体参数作区间估计。在一定置信度下，以测定结果为中心的包括总体平均值在内的可靠性范围，称为置信区间（置信界限）。它是正确表示真实值的一种统计测定，可用两种方法计算置信区间。

1.斯图登特法

若取n次测量的平均值$\overline{x}$，则总体平均值（即真实值）μ落于如下界限之内。

$$\mu = \overline{x} \pm 1.96\sigma/\sqrt{n} \qquad 95\%\text{置信度}$$

$$\mu = \overline{x} \pm 2.58\sigma/\sqrt{n} \qquad 99\%\text{置信度}$$

总体标准偏差一般是难于得知的，对于有限次测定只能以样本标准偏差近似表示总体的标准偏差。对符合正态分布规律的有限次测定值，可用统计量t（斯图登特t）来表述真实值的置信区间。统计量t定义为：

$$t = \frac{(\overline{x} - \mu)\sqrt{n}}{S} \qquad (6\text{-}19)$$

对于有限次测定值而言，真实值的置信区间可写成：

$$\mu = \overline{x} \pm \frac{t_{(\alpha,f)}S}{\sqrt{n}} \qquad (6\text{-}20)$$

式中 μ——总体平均值（相当于真实值）；

$\overline{x}$——已预先消除系统误差的有限测定值的平均值；

$t_{(\alpha,f)}$——校正系数，其数值随置信度（或置信水平）与测定次数而定；

S——标准偏差；

n——测定次数。

若选定显著性水平（或置信水平）为α，则真实值μ在下列区间内的置信度为$(1-\alpha)\times 100\%$：

$$\overline{x}-t_{(\alpha,f)}S/\sqrt{n}<\mu<\overline{x}+t_{(\alpha,f)}S/\sqrt{n}$$

例 6-10 对某样品中的硅进行了10次分析，结果为 2.71、2.76、2.79、2.78、2.82、2.76、2.78、2.74、2.76、2.74(%)；试求真实值的置信区间（取置信度为95%）。

解 为使计算简化，取$C=2.75\%$.

n	x_i	$\Delta x_i=x_i-C$	Δx_i^2
1	2.71	−0.04	16×10^{-4}
2	2.76	+0.01	1×10^{-4}
3	2.79	+0.04	16×10^{-4}
4	2.78	+0.03	9×10^{-4}
5	2.82	+0.07	49×10^{-4}
6	2.76	+0.01	1×10^{-4}
7	2.78	+0.03	9×10^{-4}
8	2.74	−0.01	1×10^{-4}
9	2.76	+0.01	1×10^{-4}
10	2.74	−0.01	1×10^{-4}
$\sum$	27.64	0.14	104×10^{-4}

$$\overline{x}=\frac{\Sigma\Delta x_i}{n}+C=0.14/10+2.75=2.764(\%)$$

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma\Delta x_i^2-(\Sigma x_i)^2/n}{n-1}}=\sqrt{\frac{1.04\times10^{-2}-(0.14)^2/10}{10-1}}$$

$$=0.03\,(\%)$$

查表6-18当$\alpha=0.05$，$f=9$时，$t_{(0.05,9)}=2.26$

$$\mu=\overline{x}\pm\frac{t_{(\alpha,f)}S}{\sqrt{n}}=2.764+\frac{2.26\times0.03}{\sqrt{10}}$$

$$=2.764\pm0.021\%$$

在置信度为95%时，真实值的置信区间为2.743%～2.785%。

2.极差（全距）法

真实值μ的置信区间也可由极差方便地估计出来。

$$\mu = \overline{x} \pm A\Sigma R \qquad (6\text{-}21)$$

式中A是与测定次数n有关的置信系数，如果选定显著性水平$\alpha = 0.05$，则有95%的把握说，真实值μ落在区间($\overline{x} - A\Sigma R$, $\overline{x} + A\Sigma R$)内。

例 6-11 18次分析钢中钛的结果如下，用极差法求测定值的置信区间。

解 将18次分析结果分成三组，随机排列如下（%），

I 0.120 0.122 0.125 0.123 0.115 0.124 $R_1 = 0.010$

II 0.122 0.122 0.117 0.123 0.114 0.117 $R_2 = 0.009$

III 0.122 0.122 0.115 0.114 0.125 0.122 $R_3 = 0.011$

查表6-17 当$\alpha = 0.05$, $n = 6$, $l = 3$时, $A = 0.065$,

$$\overline{x} = 0.120\%$$

$$\mu = \overline{x} \pm A\Sigma R = 0.120 \pm 0.065 \times (0.010 + 0.009 + 0.11)$$

$$= 0.120 \pm 0.002\%$$

若按斯图登特法，则$\mu = 0.120 \pm 0.002\%$

极差法求得的置信区间与斯图登特法的相同。

6.2.2 两组分析结果的比较

1.平均值与标准值的比较

在分析化学中，常需要将一组分析结果与标准值或另一组结果进行比较，以检验两组分析结果的平均值是否存在显著性差异，下面简单介绍t检验。

检验中所用统计量服从t分布的规律，称为t检验。统计量为：$t = \overline{x_1} - \overline{x_2} / S_{\bar{x}}$

式中 $S_{\bar{x}}$ ——平均值的标准偏差($S/\sqrt{n}$)。

所以

$$t = \frac{(\overline{x_1} - \overline{x_2})\sqrt{n}}{S} \qquad (6\text{-}22)$$

将统计量 t 与表6-18中临界值t_{α}（在一定置信度条件下）进行比较，若 $t<t_{\alpha}$值，表示分析结果基本一致，两者不存在显著性差异；若 $t>t_{\alpha}$值，则说明两者存在显著性差异。下面分几种情况举例说明之。

例 6-12 用某种新方法测定分析纯氯化钠中氯的百分含量，10次测定结果为60.64、60.63、60.67、60.66、60.70、60.71、60.75、60.70、60.61和60.70(%)。已知试样中氯的标准值为60.66%，问这种新方法是否准确可靠？

解 计算得 $\overline{x}=60.68\%$，$S=0.044\%$，查表6-18当置信度为95%，$f=9$时，$t_{\alpha}=2.26$，

$$t=\frac{(\overline{x}-x_{标})\sqrt{n}}{S}=\frac{(60.68-60.66)\sqrt{10}}{0.044}$$

$$=1.44$$

$t<t_{\alpha}$，说明平均值与标准值没有显著性差异，故可认为新方法是准确可靠的。

2.两组测定次数 n 相等时，分析结果平均值的比较

例 6-13 两个实验室共同分析9批氧气，实验结果如下：

批数	实验室A	实验室B	$d(=A-B)$
1	93.08	92.97	+0.11
2	92.59	92.85	−0.26
3	91.36	91.86	−0.50
4	91.60	92.17	−0.57
5	91.91	92.33	−0.42
6	93.49	93.28	+0.21
7	92.03	92.30	−0.27
8	92.80	92.70	+0.10
9	91.03	91.50	−0.47
$\overline{x}$	92.21	92.44	Σ −2.07

解

$$S_d=\sqrt{\frac{\Sigma d_i^2-(\Sigma d_i)^2/n}{n-1}}=0.296$$

$$t=\frac{(\bar{B}-\bar{A})\sqrt{n}}{S_d}=\frac{(92.44-92.21)\sqrt{9}}{0.296}$$

$$=2.33$$

查表6-18当 $\alpha=0.05$， $f=8$时， $t_{\alpha}=2.31$

$t>t_{\alpha}$，两个实验室结果存在显著性差异。

3.两组测定次数 n 不等时，分析结果平均值的比较

进行具有不同测量次数的两组分析结果平均值的比较时，首先用 F 检验判断两组分析数据的精确度是否有显著性差异，然后再进行 t 检验。

F 检验先计算两组数据的标准偏差，比较两组数据的方差，以方差小的一组为分母，方差大的一组为分子。

$$F=\frac{S_1^2}{S_2^2} \qquad (6\text{-}23)$$

当计算的 $F>F_0$（见表6-19）时，两组测定数据的精确度存在显著性差异； $F<F_0$ 时，两组数据无明显差异。确定两组数据的精确度无明显差异后，再进一步用 t 检验来比较两组具有不同测量次数的平均值的差异，在这种情况下，总体标准偏差计算式如下：

$$\overline{S}=\sqrt{\frac{\Sigma(x_{1i}-\overline{x_1})^2+\Sigma(x_{2i}-\overline{x_2})^2}{(n_1-1)+(n_2-1)}} \qquad (6\text{-}24a)$$

因 $$S_1^2=\frac{\Sigma(x_{1i}-\overline{x_1})^2}{n_1-1}=\frac{\Sigma x_{1i}^2-(\Sigma x_{1i})^2/n_1}{n_1-1}$$

故 $$(n_1-1)S_1^2=\Sigma(x_{1i}-\overline{x_1})^2=\Sigma x_{1i}^2-(\Sigma x_{1i})^2/n_1$$

$$(n_2-1)S_2^2=\Sigma(x_{2i}-\overline{x_2})^2=\Sigma x_{2i}^2-(\Sigma x_{2i})^2/n_2$$

$$\overline{S}=\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2+(n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}} \qquad (6\text{-}24b)$$

$$t=\frac{\overline{x_1}-\overline{x_2}}{\overline{S}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}} \qquad (6\text{-}25)$$

当$t>t_0$时，两组分析数据存在显著性差异，$t<t_0$时，二组分析结果无明显差异。

例 6-14 由甲乙两名化验员分析硅铁中硅的结果如下：试问甲、乙二人的化验结果有无显著性差异。

解 甲 71.06、71.38、71.40、71.25、71.32、71.18(%)

($n_1=6$)

乙 71.38、71.45、71.48、71.50、71.26、71.32、71.45、71.42、71.16(%)($n_2=9$)

$\overline{x_1}=71.265\%$ $S_1=0.130\%$

$\overline{x_2}=71.38\%$ $S_2=0.113\%$

$$F=\frac{S_1^2}{S_2^2}=\frac{0.130^2}{0.113^2}=1.32$$

查表6-19 $\alpha=0.05$, $f_1=5$, $f_2=8$时, $F_0=3.69$

$F<F_0$，两组结果的精确度无明显差异，进一步进行t检验。

$$\overline{S}=\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2+(n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}}$$

$$=\sqrt{\frac{(6-1)0.130^2+(9-1)0.113^2}{9+6-2}}=0.12\%$$

$$t=\frac{71.38-71.265}{0.12}\sqrt{\frac{6\times 9}{6+9}}=1.82$$

查表6-18 $\alpha=0.05$, $f=13$时, $t_0=2.16$

因$t<t_0$值，故甲、乙两名化验员之间的分析结果无显著性差异，可认为两人分析结果基本一致。

6.3 可疑测定值的取舍

当对同一量进行多次重复测定时，常常发现一组测定值中某

一、二个测定值比其余测定值明显地偏大或偏小，我们将这种明显偏大或偏小的值称为离群值或可疑值。对于这种可疑值，必须首先从技术上弄清其出现的原因，如果查明这种可疑值是由实验技术上的失误引起的，则应舍去，而不必进行统计检验。对于不能从实验过程中查明原因的可疑值，既不能随意地舍去，也不能轻易地保留，必须借助于统计检验方法来决定取舍。统计检验方法有多种，每种方法都有其优缺点，目前国内外尚无统一规定，分析工作者可根据具体情况自行选择，下面介绍常用的统计检验方法。

6.3.1 Q检验法

用Q检验法检验时，先将一组数据从小到大排列为：x_1、$x_2 \cdots x_{n-1}$、x_n，设x_1或x_n为可疑值，根据统计量进行判断，确定其取舍。统计量Q为：

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \qquad (6\text{-}26\,a)$$

$$\text{或} Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \qquad (6\text{-}26\,b)$$

式中分子为可疑值与其相邻的一个数值的差值，分母为整个数据的极差。Q值越大，说明x_1或x_n离群越远。当计算所得Q值大于$Q_{表}$值时，该可疑值即应舍去；当$Q < Q_{表}$时，应予保留。Q称为“舍弃商”。

表 6-2　　Q值表（置信度为90%和95%）

测定次数n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0.90}$	…	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
$Q_{0.95}$	…	1.53	1.05	0.86	0.76	0.69	0.64	0.60	0.58

例 6-15　4次标定盐酸溶液的浓度c(HCl)分别为0.1014、0.1012、0.1019和0.1016mol/L，试用Q检验法确定0.1019mol/L是否应该舍弃。

解

$$Q=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}=\frac{0.1019-0.1016}{0.1019-0.1012}=0.43$$

查表6-2当$n=4$，$Q_{0.90}=0.76$

$Q<Q_{表}$，所以0.1019mol/L不应舍弃。

6.3.2 拉依达（Райта）检验准则

根据拉依达检验准则，如果可疑值x_p与测定平均值$\overline{x}$之差的绝对值大于3倍标准偏差，即

$$|x_p-\overline{x}|>3S \qquad (6\text{-}27)$$

则认为x_p为异常值，应将x_p从该组测定值中剔除。

这个准则的依据是，如果观测值服从正态分布规律，则根据正态分布的原理，偏差大于2倍标准偏差的测定值出现的概率只有5%，即平均每20次测定中仅出现1次；偏差大于3倍标准偏差的测定值出现的概率只有0.3%，即每1000次测定中只能出现3次；而通常测定只进行数次，故出现偏差大于3S的可能性很小，如果出现了就应判为异常值从该组数据中剔除或舍弃。

拉依达检验准则使用方便，不需查表，当测定次数较多或要求不高时可应用它，当测定次数$n\leqslant10$时，无法剔除异常值。

例 6-16 用吸光光度法测定某样品中的W的含量，测定值如下，试用拉依达检验准则判断W=0.30%是否为异常值，从该组数据中剔除。

测定次数（n）	测定值(%)	平均值(%)	偏差(%)
1	0.42	0.404	0.016
2	0.43		0.026
3	0.40		−0.004
4	0.43		0.026
5	0.42		0.016
6	0.43		0.026
7	0.39		−0.014

8	0.30	−0.104
9	0.40	0.004
10	0.43	0.026
11	0.42	0.016
12	0.41	0.006
13	0.39	−0.014
14	0.39	−0.014
15	0.40	−0.004

解 按（6-7）式计算 $S=0.033\%$，$\overline{x}=0.404\%$

因 $$|x_8-\overline{x}|=|0.30-0.404|=0.104>3S$$

故应剔除$x_8=0.30\%$，剔掉x_8后重算其余数据得：

$$\overline{x}=0.411\%,\quad S=0.016\%$$

因所余的偏差的绝对值均小于$3S$，故剔掉 x_8后，其余14个测量值均应保留。

6.3.3 狄克松（Dixon）检验准则

有一组测定值$x_1\leqslant x_2\leqslant x_3\cdots\leqslant x_{n-1}\leqslant x_n$，可能为异常值的测定值必然出现在两端，即$x_1$或$x_n$。检验$x_1$或$x_n$，分别使用不同的统计量（详见表6-3），根据不同的测定次数，求出统计量γ，若γ大于表6-20中相应的狄克松检验临界值γ_a，则此测定值为异常值应舍去，当小于临界值γ，时仍应保留。

表 6-3　　狄克松检验的统计量

测定次数 n	最小可疑值	最大可疑值
$n=3\sim7$	$\gamma_{10}=\dfrac{x_2-x_1}{x_n-x_1}$	$\gamma_{10}=\dfrac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}$
$n=8\sim10$	$\gamma_{11}=\dfrac{x_2-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	$\gamma_{11}=\dfrac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2}$
$n=11\sim13$	$\gamma_{21}=\dfrac{x_3-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	$\gamma_{21}=\dfrac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2}$
$n=14\sim25$	$\gamma_{22}=\dfrac{x_3-x_1}{x_{n-2}-x_1}$	$\gamma_{22}=\dfrac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_2}$

例 6-17 用8-羟基喹啉重量法测定某试样中Mo含量，12次分析结果为4.01、4.02、4.03、4.04、4.04、4.04、4.07、4.08、4.09、4.10、4.11、4.22(%)，其中4.22与其他测定值相比明显偏高，技术原因不明，判断该值是否为异常值而应舍去。

解 当 $n=12$时，按表6-3中公式计算 γ 值

$$\gamma_{21}=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_2}=\frac{4.22-4.10}{4.22-4.02}=0.60$$

查表6-20，当$n=12$、$\alpha=0.05$时，$\gamma_0=0.546$，因$\gamma_{21}>\gamma_0$，故4.22%为异常值，应舍去。

例 6-18 12个实验室共同测定同一钢样中硫，得到结果为：0.064、0.066、0.066、0.067、0.068、0.069、0.070、0.070、0.071、0.074、0.074、0.080(%)，试问0.080是否应判为异常值而舍去。

解

$$\gamma_{21}=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_2}=\frac{0.080-0.074}{0.080-0.066}=0.429$$

查表6-20，当$n=12$、$\alpha=0.05$时，$\gamma_0=0.546$，因$\gamma_{21}<\gamma_0$，故0.080%仍需保留。

6.3.4 格鲁布斯(Grubbs)检验准则

格鲁布斯检验法比狄克松检验法更为完善，日本工业规格标准(JIS)，美国材料试验协会标准(ASTM)都列有此法，特别当测定值的取舍与狄克松检验法有矛盾时，最好采用此法检验。

有一组测定值x_1、x_2、$x_3\cdots x_n$，检查其可疑值，可使用统计量。

$$G=\frac{|x_p-\bar{x}|}{S} \qquad (6\text{-}28)$$

若统计量G大于表6-21中的临界值G_0时，应将可疑值作为异常值舍去；反之$G<G_0$时，对可疑值应予保留。

例 6-19 用燃烧法测定钢中硫的结果为0.070、0.067、0.065、0.073、0.071、0.066、0.071、0.066、0.064、0.056、0.069、0.068(%)，试问其中的0.056是否应作为异常值舍弃。

解

$$\bar{x}=\frac{0.070+0.067+0.065+\cdots+0.068}{12}=0.067\%$$

$$S=0.0044\%$$

$$G=\frac{|x_p-\bar{x}|}{S}=\frac{|0.056-0.067|}{0.0044}=2.50$$

查表6-21当 $\alpha=0.05$、$n=12$时，$G_0=2.29$

统计量大于临界值（2.50＞2.29），故0.056应判为异常值舍去。

以上四种方法用于标准偏差未知的场合，若已知标准偏差则可用T检验法。

6.3.5 T检验

已知标准偏差时，检验异常值使用统计量 T

$$T=\frac{|x_p-\bar{x}|}{\sigma} \qquad (6\text{-}29)$$

式中 x_p——被检验的离群值或异常值；

$\bar{x}$——一组测定值的算术平均值；

σ——由不包括异常值在内的其它实验测定值求得的标准偏差，或由同一样品至少进行10次以上测定值求得的标准偏差。

美国标准材料协会（ASTM）使用 T 检验法取舍结果，当统计量 T大于ASTM:E178-61T的舍弃界限，即表6-22中相应显著性水平α下的临界值时，则x_p作为异常值舍弃。

例 6-20 用重铬酸钾容量法测定铁矿石中的Fe，经长期实践得到标准偏差为0.085%。现分析一批铁矿石试样，Fe的测定结果为65.32%、65.28%、65.30%、65.35%、65.33%、65.41%、65.60%、65.36%，试问65.60%是否应判为异常值而舍弃。

解 $\overline{x}=\frac{65.32+65.28+65.30+\cdots+65.36}{8}=65.37\%$

$$T=\frac{|x_n-\overline{x}|}{\sigma}=\frac{65.60-65.37}{0.085}=2.71$$

因为σ是由长期实践中得到的，所以可认为它的自由度f为∞。

被检验样本$n=8$，查表6-22得：$T_{(0.05)}=2.56$

统计量大于临界值，故65.60%应判为异常值舍弃。

6.4 有效数字及计算规则

6.4.1 有效数字

在科学实验中，为了得到准确的分析结果，不仅需要准确的测定，还需要正确地记录和计算。例如读取滴定管上的刻度，甲得35.65ml，乙得35.64ml，丙得35.67ml。这三个四位数字中，前三位数字都是准确的，第四位数字因为没有刻度是估计出来的，所以稍有差别，这第四位数字不甚准确，称为可疑数字，但它不是臆造的，所以记录时应保留它，这四位数字都是有效数字。在有效数字中，只有最后一位数字是不确定的。具体说有效数字就是实际上能得到的数字。请看下面各数的有效数字的位数。

1.3013	72385	五位有效数字
0.1012	13.18%	四位有效数字
0.0453	6.64×10^{-2}	三位有效数字
0.0046	82	二位有效数字
0.005	2×10^{4}	一位有效数字

在计算有效数字的位数时，“0”可以是有效数字，也可以不是有效数字。有效数字中间的“0”都是有效的，例如1.0116中的0是有效数字。而数字前面的0（如0.0453）只起定位作用，不是有效数字。对于数字后的0究竟是否为有效数字，要依

据情况而定。

6.4.2 数字修约规则

各测量值的有效数字位数确定后，就要将它后面多余的数字舍弃。舍弃多余数字的过程称为数字修约过程，它所遵循的规则称为“数字修约规则”。过去人们习惯采用“四舍五入”数字修约规则，它的缺点是见五就进一，总是出现单向偏差。现在则通用国家标准局推荐的“四舍六入五单双”的数字修约规则。它的优点是进舍项数和进舍误差具有平衡性（见表6-4），也就是说，进舍项数相同，进舍所引起的误差本身可自相抵消，取舍出现的偏差值接近于零或等于零。

表 6-4　　进舍项数和进舍误差的平衡性表

原　数	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
修约数	00	00	00	00	00	00	10	10	10	10
误　差	0	−1	−2	−3	−4	−5	+4	+3	+2	+1
原　数	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
修约数	10	10	10	10	10	20	20	20	20	20
误　差	0	−1	−2	−3	−4	+5	+4	+3	+2	+1

我国现行国家标准规定的“四舍六入五单双”的修约方法，具体介绍如下（修约到保留一位小数）：

1）在拟舍弃的数字中，若左边第一个数字小于5（不包括5）时，则舍去，即所拟保留的末位数字不变。

14.2432修约为14.2，3.6499修约为3.6

2）在拟舍弃的数字中，若左边第一个数字大于5（不包括5）时，则进一，即所拟保留的末位数字加一。

26.4843修约为26.5，8.368修约为8.4

3）在拟舍弃的数字中，若左边第一个数字等于5，其右边的数字并非全部为0时，则进一，即所拟保留的末位数字加一。

9.3599修约为9.4　　1.0501修约为1.1

4）在拟舍弃的数字中，若左边第一个数字等于5，其右边的

数字皆为0时，所拟保留的末位数字若为奇数则进一，若为偶数（包括“0”）则不进。

0.3500→0.4，0.4500→0.4，1.0500→1.0

数字修约时，只允许对原数字进行一次修约，不能连续多次进行修约，例如将15.4546修改成整数。

正确的作法是　15.4546→15

不正确的作法、

15.4546→15.455→15.46→15.5→16

为了确保产品质量对界限数值修约的问题，需按国家标准局关于数字修约规则的补充规定执行。

6.4.3　有效数字的计算规则

测量数据相加或相减时，所得结果只能保留一位可疑数字。其有效数字位数的保留，可以按照小数点后位数最少的那个数来保留其它各数的位数，或先修约成比小数点后位数最少的多一位数字。

例如　0.0121＋25.64＋1.0578＝？

第I法	第II法
0.01	0.012
25.64	25.64
＋ 1.06	＋ 1.058
26.71	26.710

三个数据中25.64的第二位小数是可疑的，有±0.01的误差，因此三个数相加后只能保留两位小数，即26.71，两种方法计算结果一致。根据加减法误差的传递规律，也可得到同样的结果，若已知三个数据最后一位数都有±1的绝对误差，则总绝对误差＝0.0001＋0.01＋0.0001＝0.01，可见计算结果中小数点第二位有±0.01的误差。

测量数据相乘除时，各个数据的相对误差相互传递，所得结果的相对误差应与各数中相对误差最大的那个数相适用，通常可按照有效数字位数最少的那个数来保留其他各数的位数，以便运算。例如0.0121×25.64×1.0578＝？

这三个数的相对误差是：

0.0121　±0.0001/0.0121×100%＝±0.8%

25.64　±0.01/25.64×100%＝0.04%

1.0578　±0.0001/1.0578×100%＝±0.009%

由以上计算可见，其中第一个数（三位有效数字）的相对误差最大，所以应以三位有效数字为准来修约其它数据的位数，然后相乘，即

$$0.0121\times25.6\times1.06=0.328$$

这样最后结果仍为三位有效数字，相对误差为±0.3%，与准确度最差的第一个数相适应。

在化学分析中，常遇到化学反应中的计量关系，例如$M_r(K_2Cr_2O_7)/6$，分母6表示用$K_2Cr_2O_7$作氧化剂时，1 mol $K_2Cr_2O_7$相当于6mol电子，它的有效数字不是1位，而可不受限制，计算时需要几位就取几位。

在对数计算中，所取对数位数应与真数有效数字相同。

上述是一般运算规律，但在实际工作中，可依据实际情况多保留一位有效数字或规定有效数字的位数。

6.5 方 差 分 析

方差的大小反映了测定的精密度，是衡量分析操作条件稳定性的一个重要指标。方差检验或进行方差分析，对于指导生产与科学实验具有重要意义。

在分析工作实践中，往往藉助方差检验来判断试样的均匀性，判断几个化验室（员）得到不同方差的原因，研究产生方差较大的那个化验室所提供结果的可靠性等。

方差分析是一种数理统计分析方法，它在分析测试中被广泛应用。

6.5.1 单因素的方差分析

方差具有相加的特性，即总方差等于各方差的总和，亦可将

总方差分解成各因素形成的方差。

表6-5中 i 表示行，j 表示列，x_{ij}表示j列第 i 次试验的测定值，$ab=n$为容量。

表6-5　　单因素方差分析安排表

同一室(组)分析的次数	不同分析室(组)数				总计
	1	2	j	b	
1	x_{11}	x_{12}	x_{1j}	x_{1b}	
2	x_{21}	x_{22}	x_{2j}	x_{2b}	
3	x_{31}	x_{32}	x_{3j}	x_{3b}	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	
i	x_{i1}	x_{i2}	x_{ij}	x_{ib}	
a	x_{a1}	x_{a2}	x_{aj}	x_{ab}	
总计	T_1	T_2	T_j	T_b	T
平均	$\overline{x_1}$	$\overline{x_2}$	$\overline{x_j}$	$\overline{x_b}$	$\overline{x}$

方差的计算公式推导如下：

$$T_j=\sum_{i=1}^{a}x_{ij}$$

$$\overline{x_j}=\frac{T_j}{a}=\frac{\sum_{i=1}^{a}x_{ij}}{a}$$

$$\overline{x}=\frac{1}{b}\sum_{j=1}^{b}\overline{x_j}=\frac{1}{ab}\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}$$

$$x_{ij}-\overline{x}=(x_{ij}-\overline{x_j})+(\overline{x_j}-\overline{x})$$

将上式两边平方，并就 i 和 j 求和，则：

$$\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}(x_{ij}-\overline{x})^2=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}[(x_{ij}-\overline{x_j})+(\overline{x_j}-\overline{x})]^2=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}(x_{ij}-\overline{x_j})^2+a\sum_{j=1}^{b}(\overline{x_j}-\overline{x})^2$$

进一步推导各公式

$$Q_T=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}(x_{ij}-\overline{x})^2$$

$$=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}(x_{ij}^2-2x_{ij}\overline{x}+\overline{x}^2)$$

$$=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}^2-2\overline{x}\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}+\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\overline{x}^2=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}^2$$

$$-\frac{2\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}\right)^2}{ab}+\frac{\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}\right)^2}{ab}$$

$$Q_T=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}^2-\frac{\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}\right)^2}{ab} \qquad (6\text{-}30)$$

$$Q_a=a\sum_{j=1}^{b}\overline{(x_i-\overline{x})^2}=\frac{\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a}x_{ij}\right)^2}{a}$$

$$-\frac{\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}\right)^2}{ab} \qquad (6\text{-}31)$$

$$Q_e=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}(x_{ij}-\overline{x_i})^2=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}^2$$

$$-\frac{\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a}x_{ij}\right)^2}{a} \qquad (6\text{-}32)$$

为了使计算简便，可将x_{ij}值进行如下变换。

设

$$x_{ij}=x'_{ij}+C$$

$$\overline{x}=\overline{x'}+C$$

$$\Sigma(x_{ij}-\overline{x})^2=\Sigma[(x'_{ij}+C)-(\overline{x'}+C)]^2$$

$$=\Sigma(x'_{ij}-\overline{x'})^2=\Sigma x_{ij}^2-\frac{(\Sigma x'_{ij})^2}{ab}$$

(6-33)

在计算方差S^2时，还需用自由度除变差的平方和，

$$S_T^2 = Q_T/ab-1 = Q_T/f_T \qquad (6\text{-}34)$$

$$S_G^2 = Q_G/b-1 = Q_G/f_G \qquad (6\text{-}35)$$

$$S_E^2 = Q_E/b(a-1) = Q_E/f_E \qquad (6\text{-}36)$$

为明确起见，可列方差分析表（表6-6）。

表 6-6　　方 差 分 析 表

方差来源	变差的平方和	自由度	方差 s^2
室(组)之间	$Q_G = a\sum_{j=1}^{b}\left(\overline{x_j}-\overline{\overline{x}}\right)^2$	$b-1$	$Q_G/(b-1)$
室(组)之内	$Q_E = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(x_{ij}-\overline{x_j}\right)^2$	$b(a-1)$	$Q_E/b(a-1)$
总　　和	$Q_T = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(x_{ij}-\overline{\overline{x}}\right)^2$	$ab-1$	$Q_T/(ab-1)$

方差的比较称为方差检验，是用所得的两个方差的比值或一个方差与数个方差之和的比值，作为衡量试样的均匀性、生产的稳定性、实验显著性影响以及数据是否离群的尺度。下面介绍两种方差检验方法。

1.F检验法

检验中所用的统计量服从F分布的检验，称为F检验。F检验中使用的统计量为：

$$F = \frac{S_G^2}{S_E^2} = \frac{Q_G/f_1}{Q_E/f_2} = \frac{Q_G/b-1}{Q_E/b(a-1)} \qquad (6\text{-}37)$$

当统计量F大于一定置信水平下的临界值F_a时，检验因素A有显著影响或试样不均匀；当$F<F_a$时，说明检验因素A影响很小或试样均匀。

例 6-21　五个化验室同时分析某钢样中硫的结果(%)如下：

分析次数	分析单位 1	2	3	4	5
1	0.0058	0.0049	0.0058	0.0050	0.0053
2	0.0058	0.0052	0.0054	0.0058	0.0063
3	0.0056	0.0054	0.0059	0.0060	0.0054
4	0.0064	0.0055	0.0056	0.0061	0.0054
平　均	0.0059	0.00525	0.00568	0.00573	0.00573

试用方差分析判断试样是否均匀，不同化验室的结果是否有显著性差异。

解　为计算方便，可将原数据乘以10^4并减50，所得数据如表6-7所列。

表 6-7　　数　　据　　表

分析次数 i	分析单位 j				
	1	2	3	4	5
1	8	−1	8	0	3
2	8	2	4	8	13
3	6	4	9	10	4
4	14	5	6	11	9
$T_j=\sum_{i=1}^{a} x_{ij}$	36	10	27	29	29
T_j^2	1296	100	729	841	841
$\sum_{i=1}^{a} x_{ij}^2$	360	46	197	285	275

$$\left(\sum_{j=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} x_{ij}\right)^2=(36+10+27+29+29)^2=131^2$$

$$\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a} x_{ij}\right)^2=36^2+10^2+27^2+29^2+29^2=3807$$

$$\sum_{i=1}^{a}\left(\sum_{j=1}^{b} x_{ij}^2\right)=360+46+197+285+275=1163$$

$$Q_\sigma = \frac{\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a} x_{ij}\right)^2}{a} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} x_{ij}\right)^2}{ab}$$

$$= \frac{3807}{4} - \frac{131^2}{4 \times 5} = 93.7$$

$$Q_E = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} x_{ij}^2 - \frac{\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a} x_{ij}\right)^2}{a}$$

$$= 1163 - \frac{3807}{4} = 211.2$$

$$F = \frac{Q_\sigma/(b-1)}{Q_E/b(a-1)} = \frac{93.7/(5-1)}{211.2/5(4-1)}$$

$$= \frac{23.4}{14.1} = 1.66$$

查表6-19当 $\alpha = 0.05$, $f_1 = 4$, $f_2 = 15$, $F_0 = 3.06$

$F < F_0$，故分析钢样是均匀的，不同化验室的结果没有显著性差异。

例 6-22 用F检验$12CrNi_3A$标准钢样中镍含量的均匀性，抽检20瓶标准钢样，对每瓶钢样分析3次，共得60个分析结果（如表6-8所示）试问$12CrNi_3A$标准钢样的均匀性如何？

解 为简化计算，取 $c = 2.830$, $a = 3$, $b = 20$

$$\Delta x_{ij} = (x_{ij} - 2.830) \times 10^3$$

$$Q_\sigma = \frac{\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a} \Delta x_{ij}\right)^2}{a} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} \Delta x_{ij}\right)^2}{ab}$$

$$= \frac{34830}{3} - \frac{810^2}{3 \times 20} = 675$$

$$Q_E = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} \Delta x_{ij}^2 - \frac{\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a} \Delta x_{ij}\right)^2}{a}$$

$$= 16410 - \frac{34830}{3} = 4800$$

$$F = \frac{Q_\sigma/f_1}{Q_E/f_2} = \frac{675/(20-1)}{4800/20(3-1)} = \frac{675/19}{4800/40} = 0.30$$

表 6-8　　检验12CrNi,A标准钢样中Ni的均匀性实例

样　号	X_{ij}(%)			ΔX_{ij} $(X_{ij}-2.830)\times10^3$			$\sum_{i=1}^{a}\Delta x_{ij}$	$\sum_{i=1}^{a}\Delta X_{ij}^2$	$\left(\sum_{i=1}^{a}\Delta X_{ij}\right)^2$
	1	2	3	1	2	3			
1	2.831	2.861	2.846	1	31	16	48	1218	2304
2	2.861	2.846	2.831	31	16	1	48	1218	2304
3	2.831	2.846	2.846	1	16	16	33	513	1089
4	2.831	2.861	2.846	1	31	16	48	1218	2304
5	2.831	2.846	2.846	1	16	16	33	513	1089
6	2.846	2.846	2.846	16	16	16	48	768	2304
7	2.861	2.846	2.831	31	16	1	48	1218	2304
8	2.831	2.861	2.846	1	31	16	48	1218	2304
9	2.846	2.831	2.846	16	1	16	33	513	1089
10	2.846	2.861	2.846	16	31	16	63	1473	3969
11	2.846	2.861	2.831	16	31	1	48	1218	2304
12	2.846	2.846	2.831	16	16	1	33	513	1089
13	2.846	2.831	2.846	16	1	16	33	513	1089
14	2.831	2.861	2.846	1	31	16	48	1218	2304
15	2.846	2.831	2.846	16	1	16	33	513	1089
16	2.846	2.846	2.831	16	16	1	33	513	1089
17	2.831	2.846	2.846	1	16	16	33	513	1089
18	2.846	2.831	2.846	16	1	16	33	513	1089
19	2.831	2.831	2.846	1	1	16	18	258	324
20	2.846	2.846	2.846	16	16	16	48	768	2304
						Σ	810	16410	34830

查表6-19　当$\alpha=0.05$、$f_1=19$、$f_2=40$时，$F_0=1.84$

计算得出，$F<F_0$值，故12CrNi$_3$A标准钢样中的Ni分布是均匀的，即12CrNi$_3$A标准钢样是均匀的。

2.柯奇拉（Cochrane）检验法

柯奇拉检验法使用的统计量为：

$$G_{max}=\frac{S^2_{max}}{S_1^2+S_2^2+\cdots+S_m^2} \qquad (6\text{-}38)$$

式中　S^2_{max}——被检验的m个方差中的最大方差；

m——被检验方差的个数。

当统计量G_{max}大于给定显著性水平和相应自由度下的柯奇拉临界值$G_{(\alpha,f)}$（见表6-23）时，可认为该组数据显著地不同于其他组数据，应作为异常值被剔除，再进行重复检验，直至$G_{max}<G_{(\alpha,f)}$时为止。

例 6-23　九个实验室用重量法测定金属钨中镍的含量，其结果如表6-9所示，试用柯奇拉检验法判断哪两个实验室的结果为异常值，应该舍弃，并求余下七个实验室数据的室间与室内的标准偏差。

表 6-9　　重量法测定金属钨中镍的结果

实验室 m \ 分析次数 n / 分析结果 (%)	1	2	3	4	5	6	$\bar{X}_i$	S_i^2 (×10^{-4})
1	1.065	1.081	1.081	1.064	1.107	1.077	1.079	0.243
2	1.073	1.081	1.077	1.050	1.077	1.077	1.072	0.128
3	1.080	1.090	1.073	1.089	1.097	1.097	1.088	0.091
4	1.097	1.109	1.073	1.089	1.097	1.097	1.094	0.144
5	1.053	1.055	1.050	1.059	1.053	1.061	1.055	0.017
6	1.084	1.044	1.084	1.076	1.093	1.073	1.076	0.290
7	1.061	1.050	1.047	1.118	1.057	1.078	1.068	0.707
8	1.052	1.061	1.073	1.037	1.048	1.040	1.052	0.181
9	1.203	1.049	1.316	1.118	1.322	1.483	1.248	24.770

解 各实验室Ni的分析结果平均值与方差按如下方法计算。

$$\overline{X}_i=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}X_i=\frac{1.065+1.081+\cdots+1.077}{6}=1.079$$

$$S_i^2=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(X_i-\overline{X}_i\right)^2=\frac{0.001217}{5}=0.243\times10^{-3}$$

然后按柯奇拉检验法检验实验室的最大方差S_i^2

$$G_{max}=\frac{S_{max}^2}{S_1+S_2+\cdots+S_m}=\frac{24.77\times10^{-3}}{(0.243+0.128+\cdots+24.77)\times10^{-3}}$$

$$=0.93$$

查表6-23 当$\alpha=0.05$、$m=9$、$n=6$时，$G_{(\alpha,f)}=0.3286$

$G_{max}>G_{(\alpha,f)}$值，故S_9^2为异常值应舍去。

再进行第二个最大方差值（S_7^2）检验

$$G_{max}=\frac{0.707\times10^{-3}}{(0.243+0.128+\cdots+0.181)\times10^{-3}}=0.39$$

查表6-23 当$\alpha=0.05$、$m=8$、$n=6$时，$G_{(0.05,8)}=0.3595$

$G_{max}>G_{(0.05,8)}$，故S_7^2亦为异常值也应舍弃。

再进行第三个最大方差值（S_5^2）检验

$$G_{max}=\frac{0.290\times10^{-3}}{1.094\times10^{-3}}=0.265$$

查表6-23 当$\alpha=0.05$、$m=7$、$n=6$时，$G_{(0.05,8)}=0.3974$

$G_{max}<G_{(0.05,6)}$，故S_5^2为正常值，应予以保留。

将7、9两个实验室的数据剔除后，再求余下七个实验室数据的室间与室内的标准偏差。

先求出每个实验室Ni的分析结果的总和如下

1	2	3	4	5	6	8	Σ
6.475	6.435	6.526	6.562	6.331	6.454	6.311	45.094(%)

$$Q_a=\frac{\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a}x_{ij}\right)^2}{a}-\frac{\left(\sum_{j=1}^{b}\sum_{i=1}^{a}x_{ij}\right)^2}{ab}$$

$$=\frac{1}{6}(6.475^2+6.435^2+\cdots+6.311^2)-\frac{(45.094)^2}{6\times7}$$

$$=0.009$$

$$Q_e=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}x_{ij}^2-\frac{1}{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a}x_{ij}\right)^2$$

$$=48.430-48.425=0.005$$

$$S_o=\sqrt{\frac{Q_o}{b-1}}=\sqrt{\frac{0.009}{7-1}}=0.039 \quad (\text{室间})$$

$$S_e=\sqrt{\frac{Q_e}{b(a-1)}}=\sqrt{\frac{0.005}{7(6-1)}}=0.012 \quad (\text{室内})$$

余下七个实验室的实间标准偏差大于室内的标准偏差。

6.5.2 两因素交叉分组全面试验的方差分析

两因素交叉分组全面试验安排如表6-10所示：

表 6-10 两因素交叉分组全面试验安排表

B / x_{ijk} / A	B_1	B_2	…	B_b
A_1	$x_{111}, x_{112}\cdots x_{11n11}$	$x_{121}, x_{122}\cdots x_{12n12}$	…	$x_{1b1}, x_{1b2}\cdots x_{1bn1b}$
A_2	$x_{211}, x_{212}\cdots x_{21n21}$	$x_{231}, x_{2\ 2}{}^{2}\cdots x_{22n22}$	…	$x_{2b1}, x_{2b2}\cdots x_{2bn2b}$
…	…	…	…	…
A_a	$x_{a11}, x_{a12}\cdots x_{a1na1}$	$x_{a21}, x_{a22}\cdots x_{a2na2}$	…	$x_{ab1}, x_{ab2}\cdots x_{abnab}$

总变差平方和反映了全部测定值对变差的影响，它由单次测定值x_{ijk}与测定平均值$\overline{x}$的离差平方和决定，即

$$Q_T=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(x_{ijk}-\overline{x}\right)^2$$

$$=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}^2-\frac{1}{abn}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2 \quad (6\text{-}39)$$

因素A、B的效应是指，因素A和因素B的水平发生变动而引起的该因素不同水平下测定平均值之间的差异。它引起的变差平方和由因素A、B在不同水平下的测定平均值$\overline{x_i}$、$\overline{x_j}$对总平均值$\overline{x}$的离差平方和决定，即

$$Q_A=bn\sum_{i=1}^{a}\left(\overline{x_i}-\overline{x}\right)^2=\frac{1}{bn}\sum_{i=1}^{a}\left(\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2-$$

$$-\frac{1}{abn}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2 \qquad (6-40)$$

$$Q_B=an\sum_{j=1}^{b}\left(\overline{x_j}-\overline{x}\right)^2=\frac{1}{an}\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

$$-\frac{1}{abn}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2 \qquad (6-41)$$

A、B两因素的影响可能是相互独立的，亦可能是一因素的影响同其他因素存在的水平有关，后一种情况表示因素之间存在交互效应。因素A和因素B之间的交互效应，可由因素A、B按不同水平组合，从其的总效应中扣除因素A与B的主效应求得。交互效应变差平方和就等于不同A_iB_j下的平均值$\overline{x_{ij}}$对总平均值$\overline{x}$的离差平方和，减去因素A与因素B的主效应引起的变差平方和，即

$$Q_{AB}=n\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\overline{x_{ij}}-\overline{x}\right)^2-bn\sum_{i=1}^{a}\left(\overline{x_i}-\overline{x}\right)^2$$

$$-an\sum_{j=1}^{b}\left(\overline{x_j}-\overline{x}\right)^2$$

$$Q_{AB}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2-\frac{1}{bn}\sum_{i=1}^{a}\left(\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

$$-\frac{1}{an}\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

$$+\frac{1}{abn}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2 \qquad (6-42)$$

随机误差效应的变差平方和Q_E是指在因素A与因素B同一组合A_iB_j条件下，单次测定值x_{ijk}与该条件下n次测定的平均值$\overline{x_{ij}}$的离差平方和。

$$Q_E=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(x_{ijk}-\overline{x_{ij}}\right)^2$$

$$=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}^2-\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

(6-43)

若令

$$W=\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}^{2}$$

$$W_A=\frac{1}{bn}\sum_{i=1}^{a}\left(\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

$$W_B=\frac{1}{an}\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

$$R=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

$$P=\frac{1}{abn}\left(\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}x_{ijk}\right)^2$$

因此可将（6-39）～（6-43）式改写为下列简式：

$$Q_T=W-P$$

$$Q_A=W_A-P$$

$$Q_B=W_B-P$$

$$Q_{AB}=R-W_A-W_B+P$$

$$Q_E=W-R$$

它们彼此之间的关系是

$$Q_T=Q_A+Q_B+Q_{AB}+Q_E \qquad (6-44)$$

各项变差平方和的自由度分别为：

$$f_T=abn-1$$

$$f_A=a-1$$

$$f_B=b-1$$

$$f_{AB}=(a-1)(b-1)$$

$$f_E=ab(n-1)$$

总自由度f_T与因素A、B平方和的自由度f_A、f_B、f_{AB}和f_E之间的关系是：

$$f_T=f_A+f_B+f_{AB}+f_E \qquad (6-45)$$

6.6 回 归 分 析

6.6.1 回归分析的对象和任务

在分析测试中，经常遇到处理两个变量之间的关系问题。例如，在建立校正曲线时，需要了解被测组分的浓度与响应值（吸光度、强度、标准溶液的体积等）之间的关系；在选择和确定最佳实验条件时，需要知道实验结果随实验条件的变化情况等。而回归分析就是处理这样两种变量之间关系的数理统计方法。

常见的变量间的关系有两种不同类型，一种是其间存在着完全确定的关系，即所谓函数关系；另一种则由于影响因素的复杂性或其他原因，找不到变量之间完全确定的关系，但是可以通过多次实验，从大量的实验数据中大体找到两变量间的内在规律，我们将这种变量间的统计关系称为相关关系。

回归分析的任务就是应用数理统计方法和大量的实验数据，通过数学运算，找出具有相关关系的变量间的统计规律。概括说来，回归分析主要解决以下几方面问题。

1）确定两个变量之间的关系，找出它们之间的定量关系表达式或经验公式。

2）根据一个或几个变量的值，预测（或控制）另一变量的值，并且估计这种预测（或控制）可达到什么样的精确度。

3）从影响统计的多个变量中，判断主要因素和次要因素，从而找出问题的关键。

回归分析在生产、科研、全面质量管理及某些新标准的制定中起着重大作用，它是一种科学的数理统计方法。

6.6.2 一元线性回归方程的导出

若将两个变量的实验数据标入坐标图中，便可从实验点的分布图上直观地看出两个变量之间的大致关系。如果呈现线性关系，则可画出一条直线来表示两变量间的相互关系。回归直线是在很多条直线中最接近于实验点的直线，或者说这条直线与实验

点的总离差最小。因此回归直线是代表两个变量（X与Y）之间线性关系的一条较为合理的直线，而任一条回归直线可用如下方程式表示：

$$Y=a+bX \qquad (6\text{-}46)$$

当x值为x_1，x_2，$\cdots x_n$时，则相应有

$$Y_1=a+bx_1$$

$$Y_2=a+bx_2$$

$$\cdots\cdots$$

$$Y_n=a+bx_n$$

由于在实验过程中存在测定误差，Y与X的函数关系常常以相关关系表现出来，因此相应于x_1，x_2，$\cdots x_n$的实验测定值y_1，y_2，$\cdots y_n$，与按回归方程计算的值Y_1，Y_2，$\cdots Y_n$并不相等，实验点（x_1，y_1），（x_2，y_2），$\cdots$（x_n，y_n）并不都落在按（6-46）式确立的回归直线上。任一实验点（x_i，y_i）偏离回归直线的距离e_i称为离差，即

$$e_i=y_i-Y_i=y_i-(a+bx) \qquad (6\text{-}47a)$$

任一实验点（x_i，y_i）偏离回归直线的程度可用$[y_i-(a+bx)]^2$来表征，而n个实验点与回归直线的密合度可用

$$Q_E=\sum_{i=1}^{n}[y_i-(a+bx_i)]^2 \qquad (6\text{-}47b)$$

来定量描述，Q_E又称为总的变差平方和，它随不同的直线而变化，即随不同的a和b而变化。如果要使所确立的回归方程和回归直线最接近实验点的真实分布状况，即n个实验点与回归直线的吻合程度最好，可以用最小二乘法，通过选择合适的a、b值，使Q_E达到最小。从数学上分析，是将（6-47）式对a、b求偏微分，并使之为0，即

$$\frac{\partial Q_E}{\partial a}=-2\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)=0 \qquad (6\text{-}48a)$$

或简写为：

$$\sum y_i-b\sum x_i-na=0 \qquad (6\text{-}48b)$$

$$\frac{\partial Q_E}{\partial b}=-2\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)x_i=0 \qquad (6\text{-}49a)$$

或 $$\sum x_i y_i - a\sum x_i - b\sum x_i^2 = 0 \qquad (6\text{-}49b)$$

由（6-48b）式可求得：

$$na = \sum_{i=1}^{n} y_i - b\sum_{i=1}^{n} x_i$$

$$a = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i - \frac{1}{n} b \sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (6\text{-}50a)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \qquad (6\text{-}50b)$$

由（6-49b）式可得到：

$$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - a\sum_{i=1}^{n} x_i - b\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = 0 \qquad (6\text{-}51)$$

将a值代入上式中可得：

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)}{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2} \qquad (6\text{-}52a)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \qquad (6\text{-}52b)$$

同时可令 $l_{xx} = \sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{1}{n}(\sum x_i)^2$ （6-53）

$$l_{xy} = \sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \qquad (6\text{-}54)$$

故可将（6-52）式简化为：

$$b = \frac{l_{xy}}{l_{xx}} \qquad (6\text{-}55)$$

按实验点（x_i，y_i）求得a、b值，即可确定反应实验点真实分布状况的一元线性回归方程和回归直线。

$$Y = a + bx$$

参数b称为回归系数或直线斜率，至于确定的一元线性回归方程是否有真实意义，可用相关系数来检验。

6.6.3 相关系数γ的导出

因 $Y_i = a + bx_i$（Y_i表示回归直线上的Y值） （1）

$$a = \bar{y} + b\bar{x} \qquad (2)$$

$$y_i-Y_i=y_i-[(\overline{y}-b\overline{x})+bx_i]$$
$$=(y_i-\overline{y})-b(x_i-\overline{x}) \qquad (3)$$

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i-Y_i)^2=\sum_{i=1}^{n}[(y_i-\overline{y})-b(x_i-\overline{x})]^2$$
$$=\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2-2b\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})(x_i-\overline{x})+b^2\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2 \qquad (4)$$

将（6-52）式值代入上式得：

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i-Y_i)^2=\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2-2b^2\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2+b^2\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2$$
$$=\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2-b^2\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2 \qquad (5)$$

上式各项除以$\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2$，并移项得：

$$b^2\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2}=1-\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i-Y_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2} \qquad (6)$$

即

$$\gamma^2=b^2\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2} \qquad (7)$$

$$\gamma=b\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2}} \qquad (8)$$

再将（6-52）式b值代入上式得：

$$\gamma=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})(y_i-\overline{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2\sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2}} \qquad (5\text{-}56a)$$

$$\gamma=\frac{\Sigma x_i y_i-(\Sigma x_i)(\Sigma y_i)/n}{\sqrt{[\Sigma x_i^2-(\Sigma x_i)^2/n][\Sigma y_i^2-(\Sigma y_i)^2/n]}} \qquad (5\text{-}56b)$$

简写为

$$\gamma=\frac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx}l_{yy}}} \qquad (5\text{-}56c)$$

系数误差

$$m_\gamma=\frac{1-\gamma^2}{\sqrt{n-1}} \qquad (5\text{-}57)$$

关系密切指数

$$\eta=|\gamma|\sqrt{n-1} \qquad (5\text{-}58)$$

相关系数 γ 的特性：

1）相关系数 γ 在+1与−1之间，当 $\gamma=\pm1$ 时，y 与 x 之间存在严格的函数关系，所有的实验点全部落在回归直线上。

2）当 γ 在±0.9～1.0之间，且关系密切指数 $\eta\geqslant3$ 时，两因素为线性函数关系；γ 在±0.70～0.90之间，且 $\eta\geqslant3$ 时，两因素关系密切，可用直线表示其变化规律。

3）当 $\gamma=\pm0.50\sim0.70$，且 $\eta\geqslant3$ 或 γ 值大于临界值（表6-24）时，x 与 y 两因素间的关系切实存在。

4）γ 为正值时，y 随 x 值增大而增大，x 与 y 为正相关；γ 为负值时，y 随 x 值的增大而减小，x 与 y 为负相关。

6）当 $\gamma=0$ 时，x 与 y 两因素之间不存在任何的依赖关系。

6.6.4 回归线的精密度与置信范围

回归线的精密度是指实验点对回归直线的离散程度，它可用（5-59）式所示的剩余离差平方和或剩余标准差来表示。在不考虑回归方程和回归直线本身稳定性的影响时，回归方程或回归直线的精密度仅由剩余标准差 S_E 决定。

$$S_E=\sqrt{\frac{Q_E}{cn-2}}$$

$$=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{c}(x_{ij}-Y_i)^2}{cn-2}}$$

$$=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{c}(y_{ij}-\bar{y})^2-cb^2\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{cn-2}}$$

当无重复测定时，$c=1$，上式可简化为：

$$S_E=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2-b^2\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n-2}}$$

同时由（ 5 ）式可知：

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i-Y_i)^2=\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2-b^2\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2$$

$$=\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2\left(1-b^2\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}\right)$$

因为

$$\gamma^2=b^2\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}$$

所以

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i-Y_i)^2=\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2(1-\gamma^2)$$

这个剩余离差平方和的自由度为$n-2$，因为其中有两个平均值$\overline{x}$、$\bar{y}$，所表示回归线精密度的剩余标准差为：

$$S_E=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2(1-\gamma^2)}{n-2}}\qquad(5\text{-}59a)$$

或

$$S_E=\sqrt{\frac{l_{yy}(1-\gamma^2)}{n-2}}\qquad(5\text{-}59b)$$

亦可将上式改写为：

$$S_E=\sqrt{\frac{l_{yy}-b^2l_{xx}}{n-2}}\qquad(5\text{-}60a)$$

$$S_E=\sqrt{\frac{l_{yy}-bl_{xy}}{n-2}}\qquad(5\text{-}60b)$$

如果对于给定x_i值，$y_i=a+bx_i$的试验点落于$Y=a\pm2S_E+bx$区间的概率为95.4%，作两条平行于回归线的直线，

$$Y' = a + 2S_{\varepsilon} + bx \qquad (5\text{-}61a)$$

$$Y'' = a - 2S_{\varepsilon} + bx \qquad (5\text{-}61b)$$

则有95.4%的实验点落在这两条直线之间，这个区间称为回归直线在置信度为95.4%时的置信区间或称为回归直线的置信范围。

例 6-24 用重铬酸钾容量法测定铁的实验数据如表 6-11 所列，求回归直线方程和相关系数。

表 6-11　　实　验　数　据

序　号	x	y	$x \cdot y$	x^2	y^2
1	55.84	36.60	2043.7440	3118.1056	1339.5600
2	27.92	18.44	514.8448	779.5264	340.0336
3	13.96	9.27	129.4092	194.8816	85.9329
Σ	97.72	64.31	2687.998	4092.5136	1765.5265

注　x——加入Fe量，mg;

y——所消耗重铬酸钾标准溶液的体积，ml。

解　$\overline{X} = 32.57$，　$\overline{Y} = 21.44$，　$\Sigma X^2 = 4092.5136$，

$\Sigma Y^2 = 1765.5265$，　$\Sigma X \cdot Y = 2687.9980$，$N = 3$

$$L_{XX} = \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2/n = 909.4475$$

$$L_{YY} = \Sigma Y^2 - (\Sigma Y)^2/n = 386.9345$$

$$l_{xy} = \Sigma x \cdot y - (\Sigma x)(\Sigma y)/n = 593.2070$$

$$b = \frac{l_{xy}}{l_{xx}} = \frac{593.2070}{909.4475} = 0.65227$$

$$a = \bar{y} - bx = 21.44 - 0.6532 \times 32.57 = 0.19$$

回归直线为　$Y = a + bX = 0.19 + 0.6523X$

式中　a——直线截距，即空白值;

b——回归直线的斜率或回归系数，即重铬酸钾标准溶液的体积对铁量的换算系数。

为了验证这一结论的正确性，可用相关系数进行检验。

$$\gamma=\frac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx}l_{yy}}}$$

$$=\frac{593.2070}{\sqrt{909.4475\times386.3485}}=0.999997\approx 1$$

计算表明，相关系数接近于1，表示所有的实验点都落在回归直线上，此时x与y呈线性相关。这也表明：重铬酸钾标准溶液的消耗量（ml）与被测的Fe量（mg）对应呈直线关系。

例 6-25 用邻菲啰啉吸光光度法测定Fe的结果如下：

x（Fe量，mg）	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
y（（吸光度）	0.160	0.325	0.481	0.642	0.790

试求工作曲线的回归直线方程。

解 $\bar{x}=0.06$，$\Sigma x=0.30$，$\Sigma x^2=0.0220$，$\bar{y}=0.4796$，

$\Sigma y=2.398$，$\Sigma y^2=1.3989$，$\Sigma xy=0.17542$，$n=5$

$l_{xx}=\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n=0.0040$

$l_{xy}=\Sigma xy-(\Sigma x)(\Sigma y)/n=0.03154$

$$b=\frac{l_{xy}}{l_{xx}}=\frac{0.03154}{0.0040}=7.885$$

$$a=\bar{y}-b\bar{x}=0.4796-7.885\times0.06=0.0065$$

回归直线方程为：$Y=0.0065+7.885X$

当自变量成倍数增加时，即$x_2=2x_1$、$x_3=3x_1$、$x_4=4x_1$、$x_5=5x_1$，则可用表6-12中所列公式计算回归系数b和常数项a。

表 6-12　　回归系数b和常数项a的计算公式表

n	b 的 计 算 公 式	a 的 计 算 公 式
2	$(y_2-y_1)/x_1$	$2y_1-y_2$
3	$(y_3-y_1)/2x_1$	$(4y_1+y_2-2y_3)/3$
4	$(3y_4+y_3-y_2-3y_1)/10x_1$	$(2y_1+y_2-y_4)/2$
5	$(2y_5+y_4-y_2-2y_1)/10x_1$	$(8y_1+5y_2+2y_3-y_4-4y_5)/10$

当$x_1=0$，x按$x_n=(n-1)x_2$变化（即$x_1=0$，$x_3=2x_2$、$x_4=3x_2$，$x_5=4x_2$）时，则可用表6-13所列公式计算a与b。

表 6-13　　b 和 a 的 计 算 公 式 表

n	b 的 计 算 公 式	a 的 计 算 公 式
2	$(y_2-y_1)/x_2$	y_1
3	$(y_3-y_1)/2x_2$	$(5y_1+2y_2-y_3)/6$
4	$(3y_4+y_3-y_2-3y_1)/10x_2$	$(7y_1+4y_2+y_3-2y_4)/10$
5	$(2y_5+y_4-y_2-2y_1)/10x_2$	$(3y_1+2y_2+y_3-y_5)/5$

例 6-26　用吸光光度法测定Si元素的含量，在正常情况下，测未知样品的同时作一组标准溶液，测定数据如下：

x(Si量，mg)　0　0.02　0.04　0.06　0.08　0.10　0.12未知物

y(吸光度) 0.032 0.125 0.187 0.268 0.359 0.435 0.511 0.242

下面介绍用简化公式计算回归方程中a、b的方法。

1）若分析者作了一个空白，两个标准溶液(0.02及0.04mg)及一个未知物，读数同上，则测定值代入表6-12，$n=3$的计算公式中

$$b=\frac{y_2-y_1}{2x_2}=\frac{0.187-0.032}{2\times0.02}=3.88$$

$$a=\frac{5y_1+2y_2-y_3}{6}=\frac{5\times0.032+2\times0.125-0.187}{6}$$

$$=0.037$$

回归直线方程为：$Y=0.037+3.88X$

样品中Si含量$x=\frac{y-0.037}{3.88}=\frac{0.242-0.037}{3.88}=0.053$mg

2）若分析者测定一个空白，两个标准溶液(0.06、0.12mg)与一个未知物，数据同上，即

$x_1=0$　　$x_2=0.06$　$x_3=0.12$　　x

$y_1=0.032$　$y_2=0.268$　$y_3=0.511$　$y=0.242$

则可按上式同样计算：

$$b=\frac{y_3-y_1}{2x_2}=\frac{0.511-0.032}{2\times0.06}=3.99$$

$$a=\frac{5y_1-2y_2-y_3}{6}=\frac{5\times0.032+2\times0.268-0.511}{6}$$

$=0.031$

回归直线方程为：$Y=0.031+3.99X$

$$x=\frac{y-0.031}{3.99}=\frac{0.242-0.031}{3.99}=0.053\text{mg}$$

3）如果分析者进行了一个未知样品与三个标准溶液(0.02、0.04与0.06mg)的测定，数据如上，即

$x_1=0.02$　$x_2=0.04$　$x_3=0.06$　未知物

$y_1=0.125$　$y_2=0.187$　$y_3=0.268$　0.242

在该例中$x_1\neq0$，且$x_n=nx_1$，使用表6-12，$n=3$的计算公式进行计算。

$$b=\frac{y_3-y_1}{2x_1}=\frac{0.268-0.125}{2\times0.02}=3.58$$

$$a=\frac{4y_1+y_2-2y_3}{3}=\frac{4\times0.125+0.187-2\times0.268}{3}$$

$=0.050$

直线回归方程为：$Y=0.050+3.58X$

$$x=\frac{y-0.050}{3.58}=\frac{0.242-0.050}{3.58}=0.054(\text{mg})$$

例 6-27　使用CS-144型红外碳硫仪测定七个品种9个标准样品中的碳含量，其测定值列入表6-14中，试计算测定值与标准值的相关系数以及回归直线方程。

解　将表6-14中数据用EL-5812型电子计算机进行计算，计算结果如下：

$\Sigma x = 43.3454$　　$\Sigma x^2 = 130.6928$　　$\bar{x} = 1.39824$

$\Sigma y = 43.2842$　　$\Sigma y^2 = 130.3736$　　$\bar{y} = 1.39626$

$\Sigma xy = 130.5311$　　$n = 31$

表 6-14　　定碳测定值与标准值的结果（%）

样品序号	品　　种	测定值x	标准值y	$x \cdot y$
1	纯　Fe	0.0084	0.0088	0.000074
2	纯　Fe	0.0083	0.0088	0.000073
3	纯　Fe	0.0084	0.0088	0.000074
4	纯　Fe	0.0082	0.0088	0.000072
5	GH135	0.0619	0.062	0.003838
6	GH135	0.0621	0.062	0.003850
7	GH135	0.0619	0.062	0.003838
8	GH135	0.0622	0.062	0.003856
9	18CrNiWA	0.174	0.171	0.029754
10	18CrNiWA	0.172	0.171	0.029412
11	18CrNiWA	0.168	0.171	0.028728
12	30CrMnSiA	0.335	0.330	0.110550
13	30CrMnSiA	0.333	0.330	0.109890
14	30CrMnSiA	0.333	0.330	0.109890
15	进口标样	0.665	0.662	0.440230
16	进口标样	0.669	0.662	0.442878
17	进口标样	0.669	0.662	0.442878
18	GCr_{15}	0.999	0.990	0.98901
19	GCr_{15}	0.998	0.990	0.98802
20	GCr_{15}	0.999	0.990	0.98901
21	生　铁	2.51	2.543	6.38293
22	生　铁	2.52	2.543	6.40836
23	生　铁	2.54	2.543	6.45922
24	生　铁	2.54	2.543	6.45922
25	生　铁	3.53	3.54	12.4962
26	生　铁	3.54	3.54	12.5316
27	生　铁	3.54	3.54	12.5316
28	生　铁	3.57	3.54	12.6378
29	生　铁	4.07	4.07	16.5649
30	生　铁	4.09	4.07	16.6463
31	生　铁	4.10	4.07	16.6870

$$l_{xx}=\Sigma x^2-\frac{(\Sigma x)^2}{n}=130.6928-\frac{(43.3454)^2}{31}=70.0856$$

$$l_{yy}=\Sigma y^2-\frac{(\Sigma y)^2}{n}=130.3736-\frac{(43.2842)^2}{31}=69.9374$$

$$l_{xy}=\Sigma xy-\frac{(\Sigma x)(\Sigma y)}{n}=130.5311-\frac{43.3454\times 43.2842}{31}$$
$$=70.0095$$

$$\gamma=\frac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx}l_{yy}}}=\frac{70.0095}{\sqrt{70.0856\times 69.9374}}=0.999972\approx 1$$

相关系数接近于1，说明测定值与标准值之间的关系为严格的函数关系，它们二者之间的关系可用回归直线方程表示：

$$b=\frac{l_{xy}}{l_{xx}}=\frac{70.0095}{70.0856}=0.9989$$

$$a=\bar{y}-b\bar{x}=1.39626-0.9989\times 1.39824=-0.00044$$

回归直线方程为：$Y=0.9989X-0.00044$

例 6-28 测定一组40MnB110～115mm钢材中硼化物含量(x)与冲击功(y)的数据（见表6-15），试求二者的相关系数，回归方程式与回归线的置信区间，并作图表示。

解 将表6-15中数据用5812型电子计算器计算。

$\Sigma x=177.70$　　$\Sigma x^2=641.81$　　$\bar{x}=3.0638$

$\Sigma y=4311.5$　　$\Sigma y^2=340277.6$　　$\bar{y}=74.336$

$\Sigma xy=12021.7$　　$n=58$

$$l_{xx}=641.81-\frac{(177.70)^2}{58}=97.370$$

$$l_{yy}=340277.6-\frac{(4311.5)^2}{58}=19777$$

$$l_{xy}=12021.7-\frac{177.7\times 4311.5}{58}=-1187.8$$

$$\gamma=\frac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx}l_{yy}}}=\frac{-1187.8}{\sqrt{97.370\times 19777}}=-0.86$$

表 6-15　　40MnB钢中硼化物含量与冲击功的关系

样品序号	$x(\times10^{-3}\%)$	y(J)	$x\cdot y(\times10^{-6})$
1	1.4	96.2	134.7
2	1.5	93.2	139.8
3	1.5	93.2	139.8
4	1.5	87.3	131.0
5	2.3	98.1	225.6
6	2.4	84.4	202.6
7	2.5	102.0	255.0
8	2.3	107.9	248.2
9	2.5	96.2	240.5
10	2.4	91.2	218.9
11	2.5	86.4	216.0
12	2.5	84.4	211.0
13	2.6	60.8	158.1
14	2.8	60.8	170.2
15	2.7	71.6	193.3
16	3.0	71.6	214.8
17	3.0	68.7	206.1
18	3.1	66.7	206.8
19	3.4	71.6	243.4
20	3.3	64.8	213.8
21	3.4	80.5	273.7
22	3.3	76.5	252.4
23	3.6	79.3	285.5
24	3.5	69.6	243.6
25	3.6	67.7	243.7
26	3.9	61.8	241.0
27	5.1	37.3	190.2
28	5.1	37.3	190.2
29	5.2	52.0	270.4
30	5.9	55.9	329.8
31	6.7	37.3	249.9
32	6.3	37.3	235.0
33	4.9	39.2	192.1
34	4.5	55.0	247.5
35	4.8	47.1	226.1

续表

样品序号	$x(\times10^{-1}\%)$	y(J)	$x\cdot y(\times10^{-3})$
36	4.7	47.1	221.4
37	2.7	86.4	233.3
38	2.8	81.5	228.2
39	2.2	68.7	151.1
40	2.4	69.1	165.8
41	2.7	76.5	206.6
42	2.8	68.7	192.4
43	2.0	84.4	168.8
44	1.6	86.4	138.2
45	2.3	78.5	180.6
46	2.5	76.5	191.2
47	1.9	109.9	208.8
48	2.1	76.5	160.6
49	1.2	98.1	117.7
50	2.3	82.4	189.5
51	1.8	98.1	176.6
52	1.9	78.5	149.2
53	2.0	92.2	184.4
54	1.8	82.4	148.3
55	2.5	78.5	196.2
56	2.5	90.3	225.8
57	5.2	47.1	244.9
58	4.8	62.8	301.4

$$b=\frac{l_{xy}}{l_{xx}}=\frac{-1187.8}{97.37}=-12.2$$

$$a=\bar{y}-b\bar{x}=74.34-(-12.2)\times3.064=111.7$$

$$Y=111.7-12.2X \quad (J)$$

上式为40MnB钢中硼化物含量与冲击功的回归直线方程 式。

$$m_r=\frac{1-\gamma^2}{\sqrt{n-1}}=\frac{1-(-0.86)^2}{\sqrt{58-1}}=0.034$$

$$\eta=|\gamma|\sqrt{n-1}=0.86\sqrt{58-1}=6.49$$

由相关系数的特性可知：当 γ 在±0.70～0.90之间，且关系密切指数 $\eta \geqslant 3$ 时，二因素关系密切，可用直线表示变化规律，故上述求出的直线方程是正确的。直线方程说明40MnB钢的冲击功随着硼化物含量的增加而降低。

式（5-60）式计算剩余标准差 S_g。

$$S_g=\sqrt{\frac{l_{yy}-bl_{xy}}{n-2}}=\sqrt{\frac{19777-(-12.2)\times(-1187.8)}{58-2}}$$

$$=9.7(\mathrm{J})$$

当置信度为95%时，回归直线的置信区间为：

$$Y'=a-2S_g+bX=92.3+bX$$

$$Y''=a+2S_g+bX=131.1+bX$$

40MnB钢中硼化物含量与冲击功的实验数据及回归直线如图6-1所示。

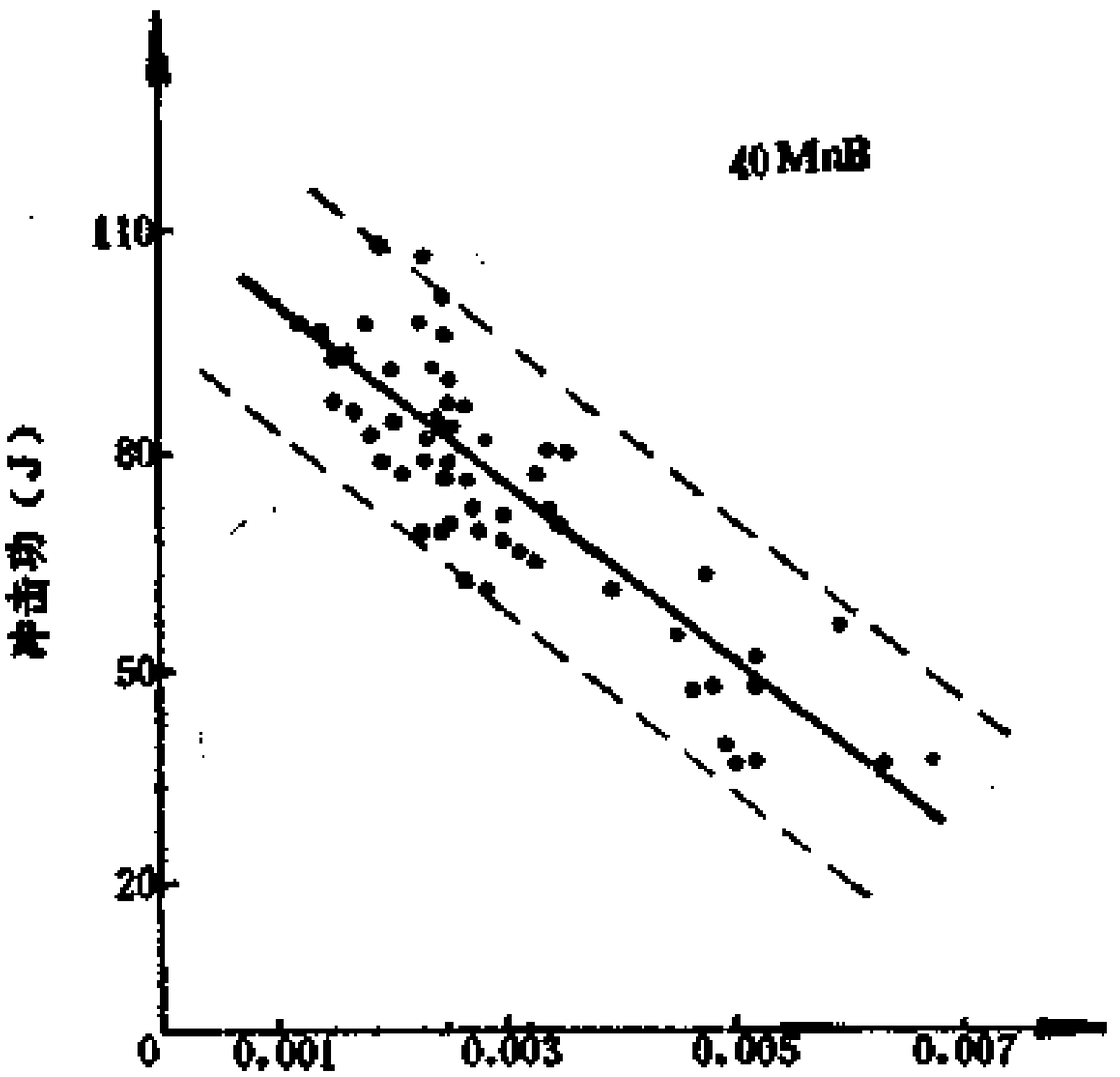


图 6-1　40MnB钢中冲击功与硼化物含量的关系

6.7 科学型电子计算器及其应用

电子计算器通常采用大面积集成电路，用数字键和功能键等输入数据和操作指令，运算结果由显示装置自动输出。EL-5812或EL-506H科学型电子计算器不但可进行加减乘除四则运算及乘方、开方、百分比运算，而且还可进行三角函数、指数、对数、负对数与反负对数及标准偏差等统计运算，并具有储存功能。

电子计算器小型轻便，操作简单，运算快速准确，是目前工作中常用的计算工具。EL-5812型电子计算器键盘如图6-2所示。

6.7.1 键钮说明

①OFF　闭键，ON　电源开键（6min可自动闭合）

②0、1、2、3…9　自然数字键

③十、一、×、÷　加、减、乘、除四则运算键

④·　小数点键

⑤=　等号键

⑥（ ）　括号键

⑦+/−　符号变换键（或正负号反转键）

⑧ON/C　清除兼启动键（全部）

⑨CE，$n!$　一次清除键，阶乘键

⑩2ndF　第二功能控制键（用橙色标明）

⑪DRG　角度单位变换键

⑫F ⟷ E　正常记数与科学记数（指数）转换键

TAB　小数位数定位键（或叫小数位数控制键）

⑬hyp，arc hyp　双曲线和反双曲线键

⑭DEG　小数度数换算键（由60进位换算为10进位）

→DMS　小数度数换算键（由10进位换算为60进位）

⑮sin，$\sin^{-1}$　正弦键，反正弦键

⑯cos，$\cos^{-1}$　余弦键，反余弦键

⑰tan，$\tan^{-1}$　正切键，反正切键

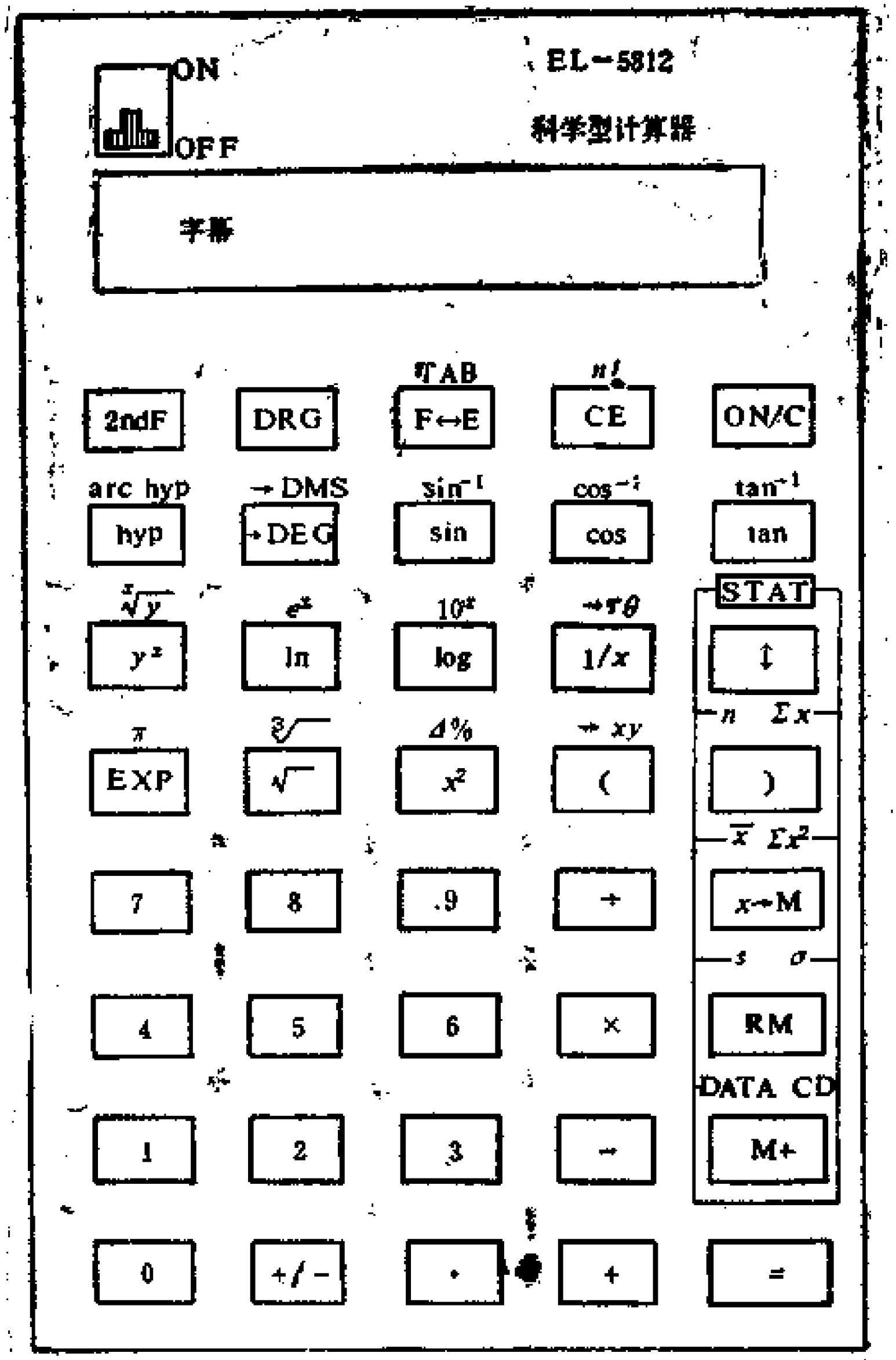


图 6-2 EL-5812型电子计算器

⑱x^2 平方键

⑲$\Delta\%$ 百分数键

⑳$\sqrt{\ }$，$\sqrt[3]{\ }$ 平方根键，立方根键

㉑y^x，$\sqrt[x]{y}$ 乘幂运算键，x方根键

㉒ln，e^x　自然对数键，以 e 为底指数键

㉓log，10^x常用对数键，反对数键

㉔$1/x$　倒数自动运算键

㉕→re　坐标转换键（直角坐标转化为极坐标）

㉖EXP　科学记数键（以10为底指数键）

㉗π　（$=3.142$）键

㉘→xy　极坐标转换为直角坐标键

㉙$\updownarrow$　分子分母（γ与θ，x与y）翻转键

㉚STAT　统计运算键

㉛M+　存贮数字累加键

㉜RM　存贮取出显示功能键

㉝n，Σx　统计次数键，X_i的总和键

㉞$\overline{x}$，Σx^2　样本平均值显示键、样本平方和键

㉟S，σ　样本标准偏差键、总体标准偏差键

㊱X→M　显示与存贮翻转键（兼清除存贮数字）

㊲DATA　统计数字与次数同时存贮输入键

㊳CO　纠正错误的输入键

6.7.2　显示板显示符号

M	2ndF	HYP	DEG	RAD	GRAD	STAT	(	)			
E	1	2	3	4	5	6	7	8	9		−99

数值部分（假数）　　指数

·电池指示符号

2ndF　进行第二功能运算显示

STAT　统计运算显示

HYP　双曲线运算显示

EDG　度（360°）

RAD　弧度（2π）

GRAD　公度（400°）

M　　数字寄存显示

E　　运算错误显示

( )　　括号显示

6.7.3　电子计算器的应用实例

（1）四则运算（方框内符号指按键符号）

1）$4+7\times3-2=23$

4 | + | 7 | × | 3 | − | 2 | = | 23

2）$70-[8\times(4+3)]=14$

70 − | (| 8 | × | (| 4 | + | 3 |) | = | 14

3）$72\times\{[(56+23)\times2]-72\div4\}=10080$

| (| 56 | + | 23 |) | × | 2 |) | − | 72 | ÷ | 4 |) | × | 72 | = |

10080

4）$2.7\div349=0.007736$

2.7 | ÷ | 349 | = | 0.007736

| F ⟷ E | 7.736 −3 (7.736×10⁻³) 再按 | F ⟷ E | 键数字复原

5）$50\div9=?$（保留三位小数、七位小数）

| 2ndF | | TAB | 3　50 | ÷ | 9 | = | 5.556

| 2ndF | | TAB | 7　50 | ÷ | 9 | = | 5.5555556

（2）分数与百分数计算

1）$\frac{1}{8}+\frac{1}{4}=0.375$　　8 | $\frac{1}{x}$ | + | 4 | $\frac{1}{x}$ | = | 0.375

2）$\dfrac{1}{\frac{1}{3}-\frac{1}{4}}=12$

3 [1/x] [−] 4 [1/x] [=] [1/x] 12

8) 3740×45%　3740 [×] 45 [2ndF] [Δ%] 1683

2780×45%　2780 [2ndF] [Δ%] 1251

4) 3250×(1+15%)

3250 [×] 115 [2ndF] [Δ%] 3737.5

5) $\frac{547-473}{473}\times 100$

547 [−] 473 [2ndF] [Δ%] 15.64 (%)

6) $\frac{70+287}{357}\times 100$

70 [+] 287 [÷] [2ndF] [Δ%] 100%

7 ）如何增加或减少百分率

①已知原数为160，增加后为200，求增加百分率。

200 [−] 160 [2ndF] Δ% 25 (%) 增加百分率

②已知原数为200，减少后为160，求减少百分率

160 [−] 200 [2ndF] [Δ%] [+/−] 20%减少百分率

(3 ）出现重复数的简算方法

1 ）加法　15+15+15+15=60

15 [+] [=] [=] [=] 60

2 ）减法　579−159=420　579 [−] 159 [=] 420

456−159=297　456 [=] 297

185.6−159=26.6　185.6 [=] 26.6

3 ）乘法

$450\times742=333900$　450 [×] 742 [=] 333900

$235\times742=174370$　235 [=] 174370

4 ）除法

$862\div8=107.75$　862 [÷] 8 [=] 107.75

$1368\div8=171$　1368 [=] 171

5 ）百分率

$45\times15\%=6.75$　15 [×] 45 [2ndF] [Δ%] 6.75

$45\times32\%=14.4$　32 [2ndF] [Δ%] 14.4

6 ）平方　$S=\pi r^2$　$r=6、7、8$

6 [x^2] [×] [2ndF] [π] [=] 113.10

7 [x^2] [=] 153.94

8 [x^2] [=] 201.06

7 ）乘方　$1.3^2=1.69$　1.3 [×] 1.3 [=] 1.69

$1.3^3=2.197$　[=] 2.197

$1.3^4=2.856$　[=] 2.856

8 ）开多次方　$\sqrt[5]{127}$　127 [2ndF] [$\sqrt[x]{y}$] 5 [=] 2.6

$\sqrt[5]{1024}$　1024 [=] 4.0

$\sqrt[5]{6561}$　6561 [=] 5.8

（ 4 ）乘方、根、阶乘的运算

1 ）$2.7^{3.4}+4.3^{2.5}=67.6$

2.7 [y^x] 3.4 [+] 4.3 [y^x] 2.5 [=] 67.6

2 ）$\sqrt{196\times16}=56$

196 [×] 16 [=] [$\sqrt{\ }$] 56

3 ）$\sqrt[4]{12^5}=22.3$

12 [y^x] 5 [2ndF] [$^x\sqrt{y}$] 4 [=] 22.3

4 ）$\sqrt[1.6]{63}+\sqrt[2.5]{72+83}=20.84$

63 [2ndF] [$^x\sqrt{y}$] 1.6

[+] [(] 72+83 [)] [2ndF] [$^x\sqrt{y}$] 2.5

[=] 20.84

5 ）9!　　9 [2ndF] [$n!$] 362880

6 ）$\frac{8!}{(8-3)!}$

8 [2ndF] [$n!$] [÷] [(] 8 [−] 3 [)] [2ndF] [$n!$] [=] 336

（ 5 ）指数、对数、负对数与反负对数的运算

1 ）$10^{12.3}$　　12.3 [2ndF] [10^x] 2.0×10^{12}

2 ）$e^{4.5}$　　4.5 [2ndF] [e^x] 90.0

3 ）$10^{3.79}+10^{3.05}=10^{3.88}$

3.78 [2ndF] [10^x] [+] 3.05 [2ndF] [10^x]

[=] [lg] $10^{3.85}$

4) $10^{3.52}-10^{3.04}=10^{3.35}$

3.52 [2ndF] [10^x] [−] 3.04 [2ndF] [10^x]

[=] [lg] $10^{3.35}$

5) $1.29\times10^{9}\times2.37\times10^{-7}=305.7$

1.29 [EXP] 9 [×] 2.37 [EXP] 7 [+/−] [=] 305.7

6) lg 302　　302 [lg] 2.48

7) ln 8　　8 [ln] 2.08

8) lg 4.56×10^{21}　4.56 [EXP] 21 [lg] 21.66

9) lg 8.51×10^{-8}　8.51 [EXP] 8 [+/−] [lg] −7.07

10) $pH=-lg1.51\times10^{-4}=?$

1.51 [EXP] 4 [+/−] [lg] [+/−] 3.82

11) $pka=-lg1.76\times10^{-5}=?$

1.76 [EXP] 5 [+/−] lg [+/−] 4.75

12) 已知pH=7.07，求$[H^+]$？

7.07 [+/−] [2ndF] [10^x] [F←→E] 8.51×10^{-8}

13) 已知$pk_{sp}=11.44$，求k_{sp}。

11.44 [+/−] [2ndF] [10^x] 3.63×10^{-12}

（ 6 ）存储计算

1 ）　46+78+61=185
　　423−154+26=295
　　−(72+86+45)=−203　} 求总和

清除数字 [ON/C] [X→M]

46 [+] 78 [+] 61 [=] [M+] 185

423 [−] 154 [+] 26 [=] [M+] 295

72 [+] 86 [+] 45 [=] [+/−] [M+] −203

[RM] 277

2) 47+9=56

[ON/C] [X→M] 47 [+] 9 [=] [M+] (56)

45.2−38.1=7.1

45.2[−]38.1[=][M+] (7.1)

36.5×3=109.5

36.5[×]3[=] [M+] (109.5)

88÷2=44

88 [÷] 2 [=] [M+] (44)

总和=216.6 [RM] 216.6

(7) 统计运算

1)求30×1、40×2、50×4、60×4、70×8、80×9、90×5、100×2总和。

[2ndF] [STAT] 30 [DATA] 1 70[×]8[DATA] 19

40[×]2[DATA] 3 80[×]9[DATA] 28

50[×]4[DATA] 7 90[×]5[DATA] 33

60[×]4[DATA] 11 100[×]2[DATA] 35

[2ndF] [Σx] 2480

2)20次钢中钛的分析结果为0.047×1,0.046×1,0.045×4,0.044×3, 0.043×1,0.042×8,0.041×1, 0.037×1(%), 求其标准偏差。

解

2ndF	STAT	0.047	DATA	1	0.043		DATA	10	
		0.046	DATA	2	0.042	×	8	DATA	18
		0.045	×	4	DATA	6	0.041		DATA	19
		0.044	×	3	DATA	9	0.037		DATA	20

2ndF	ΣX	0.862	$\bar{X}$	0.043	S	0.0022 (%)			

钛的标准偏差为0.0022%。

3 ）某铁矿石，16次分析铁的结果如下，求标准偏差。

52.40,52.38,52.42,52.45,52.50,52.48,52.46, 52.43,
52.35,52.45,52.43, 52.46, 52.42,52.48,52.46, 52.47 (%)

2ndF	STAB	52.40	DATA	1	52.43	DATA	8		
		52.38	DATA	2	52.35	DATA	9		
		52.42	DATA	3	52.45	DATA	10		
		52.45	DATA	4	52.43	DATA	11		
		52.50	DATA	5	52.46	DATA	12		
		52.48	DATA	6	52.42	DATA	13		
		52.46	DATA	7	52.48	DATA	14		
		54.23	DATA	8	52.46	DATA	15		
		54.23	2ndF	CO	7	52.47	DATA	16	

$\bar{x}$ = 52.44%

$\bar{S}$ = 0.04%

（ 8 ）三角函数及其它非常用键的使用与分析化学计算关系很小（从略）。

表 6-16　　校 正 因 素 $D_{(n,l)}$ 值

l \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.41	1.91	2.24	2.48	2.67	2.83	2.96	3.08	3.18
2	1.28	1.81	2.15	2.40	2.60	2.77	2.91	3.02	3.13
3	1.23	1.77	2.12	2.38	2.58	2.75	2.89	3.01	3.11
4	1.21	1.75	2.11	2.37	2.57	2.74	2.88	3.00	3.10
5	1.19	1.74	2.10	2.36	2.56	2.73	2.87	2.99	3.10
6	1.18	1.73	2.09	2.36	2.56	2.73	2.87	2.99	3.10
7	1.17	1.72	2.08	2.35	2.56	2.73	2.87	2.98	3.09
8	1.16	1.71	2.08	2.35	2.55	2.72	2.86	2.98	3.09
9	1.15	1.70	2.07	2.34	2.55	2.72	2.86	2.98	3.09
10	1.14	1.69	2.07	2.34	2.55	2.72	2.86	2.98	3.09
d_n	1.13	1.69	2.06	2.33	2.53	2.70	2.85	2.97	3.08

表 6-17　　由极差估计置信限的置信系数 A

α	l \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.05	1	6.36	1.30	0.719	0.505	0.402	0.336	0.291	0.250	0.232
	2	0.879	0.316	0.206	0.154	0.125	0.106	0.093	0.084	0.076
	3	0.360	0.156	0.104	0.079	0.065	0.056	0.049	0.044	0.040
	4	0.210	0.096	0.055	0.050	0.042	0.036	0.032	0.028	0.026
	5	0.140	0.066	0.046	0.035	0.030	0.025	0.022	0.020	0.018
	6	0.102	0.050	0.034	0.027	0.022	0.019	0.017	0.015	0.014
	7	0.079	0.039	0.027	0.021	0.018	0.015	0.013	0.012	0.011
	8	0.063	0.032	0.022	0.017	0.014	0.012	0.011	0.010	0.009
	9	0.053	0.027	0.018	0.014	0.012	0.010	0.009	0.008	0.007
	10	0.044	0.023	0.016	0.012	0.010	0.009	0.008	0.007	0.006
0.01	1	31.9	3.00	1.36	0.865	0.673	0.514	0.430	0.379	0.338
	2	2.11	0.474	0.312	0.227	0.179	0.150	0.131	0.116	0.105
	3	0.660	0.273	0.150	0.112	0.091	0.077	0.068	0.060	0.054
	4	0.350	0.142	0.092	0.070	0.057	0.048	0.043	0.038	0.035
	5	0.226	0.095	0.063	0.049	0.040	0.034	0.030	0.027	0.025
	6	0.157	0.070	0.047	0.036	0.030	0.025	0.023	0.020	0.019
	7	0.117	0.055	0.037	0.029	0.024	0.020	0.018	0.016	0.015
	8	0.094	0.044	0.030	0.023	0.019	0.016	0.014	0.013	0.012
	9	0.076	0.036	0.025	0.019	0.016	0.014	0.012	0.011	0.010
	10	0.064	0.031	0.021	0.016	0.014	0.012	0.010	0.009	0.008

表 6-18　　斯 图 登 特 （Student's） t 值

自由度 \ 置信度	90%	95%	99%	自由度 \ 置信度	90%	95%	99%
1	6.314	12.706	63.657	18	1.734	2.101	2.879
2	2.920	4.303	9.925	19	1.729	2.093	2.861
3	2.353	3.182	5.841	20	1.725	2.086	2.845
4	2.132	2.776	4.604	21	1.721	2.080	2.831
5	2.015	2.571	4.032	22	1.717	2.074	2.819
6	1.943	2.447	3.707	23	1.714	2.069	2.807
7	1.895	2.365	3.499	24	1.711	2.064	2.797
8	1.860	2.306	3.355	25	1.708	2.060	2.787
9	1.833	2.262	3.250	26	1.706	2.056	2.779
10	1.812	2.228	3.169	27	1.703	2.052	2.771
11	1.796	2.201	3.106	28	1.701	2.048	2.763
12	1.782	2.179	3.055	29	1.699	2.045	2.756
13	1.771	2.160	3.012	30	1.697	2.042	2.750
14	1.761	2.145	2.977	40	1.684	2.021	2.704
15	1.753	2.131	2.947	60	1.671	2.000	2.660
19	1.746	2.120	2.921	120	1.658	1.980	2.617
17	1.740	2.110	2.898	∞	1.645	1.960	2.576

表 6-19　　F 分

（α=

f_1 / f_2	1	2	3	4	5	6	7
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21
7	5.59	4.74	4.35	4.17	3.97	3.87	3.79
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01

临界值表

$\alpha = 0.05$)

8	9	10	12	15	20	60	∞
238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	252.2	254.3
19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.48	19.50
8.85	8.81	8.75	8.74	8.70	8.66	8.57	8.53
6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.69	5.63
4.82	4.77	4.74	4.68	5.62	4.56	4.43	4.36
4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.74	3.67
3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.30	3.23
3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.01	2.93
3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.79	2.71
3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.62	2.54
2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.49	2.40
2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.38	2.30
2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.30	2.21
2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.22	2.13
2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.17	2.07
2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.11	2.01
2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.06	1.96
2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.02	1.92
2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	1.98	1.88
2.43	2.39	2.33	2.28	2.20	2.12	1.95	1.84
2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	1.92	1.81
2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	1.89	1.78
2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	1.86	1.76
2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.84	1.73
2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.82	1.71
2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.74	1.62
2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.64	1.51
2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.53	1.39
2.07	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.43	1.25
1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.32	1.00

($\alpha =$

f_2 \ f_1	1	2	3	4	5	6	7
1	4052	4999.5	5403	5625	5764	5859	5928
2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.29
11	9.65	7.21	6.22	5.47	5.32	5.07	4.89
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.87	4.64
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44
14	8.86	8.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14
16	8.53	6.23	5.79	4.77	4.44	4.20	4.03
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77
20	8.10	5.65	4.74	4.43	4.10	3.87	3.70
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.83	3.64
22	7.95	5.72	4.81	4.31	3.99	3.76	3.57
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.11
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.61

续表

0.01)

8	9	10	12	15	20	60	∞
5982	6022	6056	6106	6157	6209	6313	6366
99.37	99.39	99.40	99.42	99.43	99.45	99.48	99.50
27.49	27.35	27.23	27.05	26.87	26.69	26.32	26.13
14.80	14.66	14.55	14.37	14.20	14.02	13.65	13.46
10.29	10.16	10.05	9.89	9.72	9.55	9.20	9.02
8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40	7.06	6.88
6.84	6.77	6.62	6.47	6.31	6.16	5.82	5.65
6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36	5.03	4.86
5.42	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81	4.48	4.31
5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41	4.08	3.91
4.71	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.78	3.60
4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.54	3.36
4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.34	3.17
4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.18	3.00
4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.05	2.87
3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	2.93	2.75
3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	2.83	2.65
3.73	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	2.75	2.57
3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.67	2.49
3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.61	2.42
3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.55	2.36
3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.50	2.31
3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.45	2.26
3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.40	2.21
3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.36	2.17
3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55	2.21	2.01
2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37	2.02	1.80
2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20	1.84	1.60
2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03	1.66	1.38
2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88	1.47	1.00

表 6-20　　狄克松（Dixon）检验临界值(Y_n)

n \ α	0.10	0.05	0.01
3	0.886	0.941	0.988
4	0.679	0.765	0.889
5	0.557	0.642	0.780
6	0.482	0.560	0.698
7	0.434	0.507	0.637
8	0.479	0.554	0.683
9	0.441	0.512	0.635
10	0.409	0.477	0.597
11	0.517	0.576	0.679
12	0.490	0.546	0.642
13	0.467	0.521	0.615
14	0.495	0.546	0.641
15	0.472	0.525	0.616
16	0.454	0.507	0.595
17	0.438	0.490	0.577
18	0.424	0.475	0.561
19	0.412	0.462	0.547
20	0.401	0.450	0.535
21	0.391	0.440	0.524
22	0.382	0.430	0.514
23	0.374	0.421	0.505
24	0.367	0.413	0.497
25	0.360	0.406	0.489

表 6-21　　格鲁布斯(Grubbs)检验临界值

n \ α	0.05	0.01
3	1.15	1.15
4	1.46	1.49
5	1.67	1.75
6	1.82	1.94
7	1.94	2.10
8	2.03	2.22
9	2.11	2.32
10	2.18	2.41
11	2.24	2.48
12	2.29	2.55
13	2.33	2.61
14	2.37	2.66
15	2.41	2.70
16	2.44	2.74
17	2.47	2.78
18	2.50	2.82
19	2.53	2.85
20	2.56	2.88
21	2.58	2.91
22	2.60	2.94
23	2.62	2.96
24	2.64	2.99
25	2.66	3.01
30	2.74	3.10
35	2.81	3.18
40	2.87	3.24
50	2.96	3.34

表 6-22　　ASTM·E178-61T的舍弃界限表

（$\alpha = 0.05$）

f	样品测定值的数目 n								
	3	4	5	6	7	8	9	10	12
10	2.34	2.63	2.83	2.98	2.31	3.20	3.29	3.36	3.49
11	2.30	2.58	2.77	2.92	3.03	3.13	3.22	3.29	3.41
12	2.27	2.54	2.73	2.87	2.98	3.08	3.16	3.23	3.35
13	2.24	2.51	2.69	2.83	2.94	3.03	3.11	3.18	3.29
14	2.22	2.48	2.66	2.79	2.90	2.99	3.07	3.14	3.25
15	2.20	2.45	2.63	2.76	2.87	2.96	3.04	3.11	3.21
16	2.18	2.43	2.61	2.74	2.84	2.93	3.01	3.08	3.18
17	2.17	2.42	2.59	2.72	2.82	2.91	2.98	3.05	3.15
18	2.15	2.40	2.57	2.70	2.80	2.89	2.96	3.02	3.12
19	2.14	2.39	2.56	2.68	2.78	2.87	2.94	3.00	3.10
20	2.13	2.37	2.54	2.67	2.77	2.85	2.92	2.98	3.08
24	2.10	2.34	2.50	2.62	2.72	2.80	2.87	2.93	3.02
30	2.07	2.30	2.46	2.58	2.67	2.75	2.81	2.87	2.96
40	2.04	2.27	2.42	2.53	2.62	2.70	2.76	2.82	2.91
60	2.01	2.23	2.38	2.49	2.58	2.65	2.71	2.76	2.85
120	1.98	2.20	2.34	2.45	2.53	2.60	2.66	2.71	2.79
∞	1.95	2.16	2.30	2.41	2.49	2.56	2.61	2.66	2.74

续表

($\alpha = 0.01$)

f	样品测定值的数目 n								
	3	4	5	6	7	8	9	10	12
10	3.12	3.46	3.70	3.87	4.02	4.14	4.24	4.33	4.47
11	3.04	3.37	3.59	3.76	3.90	4.01	4.11	4.19	4.33
12	2.98	3.29	3.51	3.67	3.80	3.91	4.00	4.08	4.21
13	2.93	3.23	3.44	3.60	3.72	3.83	3.92	3.99	4.12
14	2.88	3.18	3.38	3.54	3.66	3.76	3.85	3.92	4.04
15	2.84	3.13	3.33	3.48	3.60	3.70	3.78	3.86	3.98
16	2.81	3.10	3.29	3.44	3.56	3.65	3.73	3.80	3.92
17	2.78	3.07	3.26	3.40	3.52	3.61	3.68	3.75	3.86
18	2.76	3.04	3.23	3.37	3.48	3.57	3.64	3.71	3.82
19	2.74	3.01	3.20	3.34	3.45	3.54	3.61	3.68	3.79
20	2.72	2.99	3.17	3.31	3.42	3.51	3.58	3.65	3.75
24	2.66	2.92	3.10	3.23	3.33	3.42	3.49	3.55	3.65
30	2.60	2.86	3.03	3.15	3.25	3.33	3.40	3.46	3.55
40	2.55	2.79	2.96	3.08	3.17	3.25	3.31	3.37	3.46
60	2.50	2.73	2.89	3.01	3.10	3.17	3.23	3.28	3.37
120	2.45	2.67	2.83	2.94	3.02	3.09	3.15	3.20	3.28
∞	2.40	2.62	2.76	2.87	2.95	3.02	3.07	3.12	3.20

表 6-23　　柯奇拉(Cochran)检验临界值$G_{(\alpha,f)}$置信度95%

($\alpha=0.05$)

m \ f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880	0.7341
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025	0.5466
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884	0.4366
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118	0.3645
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568	0.3135
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154	0.2756
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829	0.2462
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3286	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568	0.2226
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353	0.2032
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2299	0.2187	0.2098	0.2022	0.1737
15	0.4709	0.3346	0.2728	0.2419	0.2195	0.2034	0.1911	0.1815	0.1736	0.1671	0.1429
20	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1735	0.1602	0.1501	0.1422	0.1357	0.1303	0.1108

附表 6-24　　相 关 系 数 检 验 表

$n-2$ \ α	0.05	0.01	$n-2$ \ α	0.05	0.01
1	0.997	1.000	21	0.413	0.526
2	0.950	0.990	22	0.404	0.515
3	0.878	0.959	23	0.396	0.505
4	0.811	0.917	24	0.388	0.496
5	0.754	0.874	25	0.381	0.487
6	0.707	0.834	26	0.374	0.478
7	0.666	0.798	27	0.367	0.470
8	0.632	0.765	28	0.361	0.463
9	0.602	0.735	29	0.355	0.456
10	0.576	0.708	30	0.439	0.449
11	0.553	0.684	35	0.325	0.418
12	0.532	0.661	40	0.304	0.393
13	0.514	0.641	45	0.288	0.372
14	0.497	0.623	50	0.273	0.354
15	0.482	0.606	60	0.250	0.325
16	0.468	0.590	70	0.232	0.302
17	0.456	0.575	80	0.217	0.283
18	0.444	0.561	90	0.205	0.267
19	0.433	0.549	100	0.195	0.254
20	0.423	0.537	200	0.138	0.181

附　录

附表 1　元素的相对原子质量A_r及其对数

（1983年）

名　称	元素符号	原子序数	原子价	A_r	$\lg A_r$
氢	H	1	1	1.00794	0.00343
氦	He	2	0	4.002602	0.60234
锂	Li	3	1	6.941	0.84142
铍	Be	4	2	9.01218	0.95483
硼	B	5	3	10.811	1.03387
碳	C	6	4,2	12.011	1.07958
氮	N	7	3,5	14.0067	1.14634
氧	O	8	2	15.9994	1.20410
氟	F	9	1	18.998403	1.27872
氖	Ne	10	0	20.179	1.30490
钠	Na	11	1	22.98977	1.36153
镁	Mg	12	2	24.305	1.38570
铝	Al	13	3	26.98154	1.43107
硅	Si	14	4	28.0855	1.44844
磷	P	15	3,5	30.97376	1.49099
硫	S	16	2,4,6	32.066	1.50604
氯	Cl	17	1,3,5,7	35.453	1.54965
氩	Ar	18	0	39.948	1.60150

续表

名　　称	元素符号	原子序数	原 子 价	A_r	$\lg A_r$
钾	K	19	1	39.0983	1.59216
钙	Ca	20	2	40.078	1.60291
钪	Sc	21	3	44.95591	1.65279
钛	Ti	22	4,3	47.88	1.68015
钒	V	23	5,4,3	50.9415	1.70707
铬	Cr	24	3,6,2	51.9961	1.71597
锰	Mn	25	2,4,6,7	54.9380	1.73987
铁	Fe	26	2,3	55.847	1.74700
钴	Co	27	2,3	58.9332	1.77036
镍	Ni	28	2,3	58.69	1.76856
铜	Cu	29	2,1	63.546	1.80309
锌	Zn	30	2	65.39	1.81531
镓	Ga	31	3	69.723	1.84338
锗	Ge	32	4	72.59	1.86088
砷	As	33	3,5	74.9216	1.87461
硒	Se	34	2,4,6	78.96	1.89741
溴	Br	35	1,5	79.904	1.90257
氪	Kr	36	0	83.80	1.92324
铷	Rb	37	1	85.4678	1.93180
锶	Sr	38	2	87.62	1.94260
钇	Y	39	3	88.9059	1.94893
锆	Zr	40	4	91.224	1.96011
铌	Nb	41	5,3	92.9064	1.96805
钼	Mo	42	6,5,4	95.94	1.98200
锝	Tc	43	7	(98)	

续表

名　　称	元素符号	原子序数	原 子 价	A_r	$\lg A_r$
钌	Ru	44	4、8	101.07	2.00462
铑	Rh	45	3、2	102.9055	2.01244
钯	Pd	46	2、4	106.42	2.02702
银	Ag	47	1	107.8682	2.03280
镉	Cd	48	2	112.41	2.05080
铟	In	49	3	114.82	2.06002
锡	Sn	50	2、4	118.710	2.07449
锑	Sb	51	3、5	121.75	2.08547
碲	Te	52	2、4、6	127.60	2.10585
碘	I	53	1、5、7	126.9045	2.10348
氙	Xe	54	0	131.29	2.11823
铯	Cs	55	1	132.9054	2.12354
钡	Ba	56	2	137.33	2.13771
镧	La	57	3	138.9055	2.14272
铈	Ce	58	3、4	140.12	2.14650
镨	Pr	59	3	140.9077	2.14893
钕	Nd	60	3	144.24	2.15900
钷	Pm	61	3	(147)	
钐	Sm	62	3、2	150.36	2.17713
铕	Eu	63	3、2	151.96	2.18173
钆	Gd	64	3	157.25	2.19659
铽	Tb	65	3	158.9254	2.20119
镝	Dy	66	3	162.50	2.21065
钬	Ho	67	3	164.9304	2.21730
铒	Er	68	3	167.26	2.22339

续表

名　　称	元素符号	原子序数	原 子 价	A_r	$\lg A_r$
铥	Tm	69	3	168.9342	2.22772
镱	Yb	70	2、4	173.04	2.23815
镥	Lu	71	3	174.967	2.24296
铪	Hf	72	4	178.49	2.25161
钽	Ta	73	5	180.9479	2.25755
钨	W	74	6	183.85	2.26446
铼	Re	75	7、6、4	186.207	2.27000
锇	Os	76	8、4	190.2	2.27921
铱	Ir	77	3、4	192.22	2.28380
铂	Pt	78	2、4	195.08	2.29021
金	Au	79	3、1	196.9665	2.29439
汞	Hg	80	2	200.59	2.30231
铊	Tl	81	1、3	204.383	2.31044
铅	Pb	82	2、4	207.2	2.31639
铋	Bi	83	3	208.9804	2.32011
钋	Po	84	6	(209)	
砹	At	85	7	(210)	
氡	Rn	86	0	(222)	
钫	Fr	87	1	(223)	
镭	Ra	88	2	226.0254	2.35416
锕	Ac	89	3	227.0278	2.35608
钍	Th	90	4	232.0381	2.36556
镤	Pa	91	5	231.0359	2.36368
铀	U	92	6、4	238.0289	2.37663
镎	Np	93	4,5,3,6	237.0482	2.37484

附表 2　　物质的相对分子质量M_r及其对数

（按1983年国际原子量计算）

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
Ag_3AsO_3	446.524	2.64984
Ag_3AsO_4	462.523	2.66513
AgBr	187.772	2.27363
$Ag(CH_3COO)$	166.913	2.22249
AgCN	133.886	2.12674
Ag_2CO_3	275.745	2.44051
AgCl	143.321	2.15631
Ag_2CrO_4	331.730	2.52078
$Ag_2Cr_2O_7$	431.724	2.63521
AgF	126.866	2.10335
AgI	234.772	2.37065
$AgNO_3$	169.873	2.23012
$AgNO_2$	153.874	2.18717
Ag_2O	231.735	2.36499
Ag_3PO_4	418.575	2.62177
Ag_2S	247.802	2.39410
AgCNS	165.952	2.21998
Ag_2SO_4	311.800	2.49388
$AgVO_3$	206.808	2.31557
Ag_3VO_4	438.543	2.64201
$Ag_3Fe(CN)_6$	535.557	2.72881
$Ag_4Fe(CN)_6$	643.425	2.80850
$AgC_3H_4NS_3$	274.116	2.43793
$AlBr_3$	266.694	2.42601
$Al(CH_3COO)_3$	204.116	2.30988
$Al(C_9H_6ON)_3$	459.440	2.66223
$AlCl_3$	133.341	2.12496
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241.432	2.38279
AlF_3	83.977	1.92416
$AlF_3 \cdot 3NaF$	209.941	2.32210
$Al(NO_3)_3$	212.996	2.32837
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.134	2.57419
AlN	40.988	1.61266
Al_2O_3	101.961	2.00843

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$Al(OH)_3$	78.004	1.89212
$AlPO_4$	121.953	2.08619
$Al_2(SO_4)_3$	342.155	2.53422
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.429	2.82375
$Al(C_{17}H_{21}O_2N)_3$	663.666	2.82195
AsH_3	77.946	1.89179
$AsBr_3$	314.634	2.49781
$AsCl_3$	181.281	2.25835
$AsCl_5$	252.187	2.40172
As_2O_3	197.842	2.29632
As_2O_5	229.841	2.36143
As_2S_3	246.042	2.39101
AuCN	222.984	2.34827
$Au(CN)_3$	249.002	2.39620
$AuCl_3$	303.325	2.48191
$AuCl_3 \cdot 2H_2O$	339.356	2.53066
BF_3	67.806	1.83127
BO_3	42.810	1.63155
BO_2	58.809	1.76944
B_2O_3	69.620	1.84273
$[C_{17}H_{21}N_2] \cdot HBF_4$	400.186	2.60226
$BaBr_2$	297.14	2.47296
$BaBr_2 \cdot 2H_2O$	333.17	2.52267
$BaCO_3$	197.34	2.29522
BaC_2O_4	225.35	2.35286
$BaCl_2$	208.24	2.31856
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.27	2.38787
$Ba(ClO_3)_2$	304.23	2.48320
$Ba(ClO_4)_2$	336.23	2.52664
$BaSO_3$	233.39	2.36808
Ba_3BO_3	381.47	2.58146
$Ba(IO_3)_2$	487.13	2.68764
$BaCrO_4$	253.32	2.40367
BaF_2	175.33	2.24386
$Ba(NO_3)_2$	261.34	2.41721

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
BaO	153.33	2.18563
BaO_2	169.33	2.22873
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	315.47	2.49896
BaS	169.40	2.22891
$BaSiF_6$	279.41	2.44624
$BeCO_3$	69.021	1.83898
$BeCl_2$	79.918	1.90264
BeF_2	47.009	1.67218
$Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	187.068	2.27200
BeO	25.012	1.39815
$Be(OH)_2$	43.027	1.63374
$BeSO_4$	105.076	2.02150
$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	177.137	2.24831
$BiC_6H_5O_7$	332.068	2.52123
$Bi(C_9H_6ON)_3$	641.438	2.80715
$Bi(C_{14}H_{10}ONS)_3 \cdot H_2O$	875.846	2.94243
$Bi(C_9H_8N_2S_2)_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	894.005	2.95134
$BiCl_3$	315.339	2.49878
BiI_3	589.694	2.77063
$BiI_4H \cdot C_5H_5ON$	862.767	2.93589
$Bi(NO_3)_3$	394.995	2.59659
Bi_2O_3	465.959	2.66835
$BiOBr$	304.884	2.48413
$BiOCl$	260.433	2.41570
$BiONO_3 \cdot H_2O$	305.000	2.48430
$BiPO_4$	303.951	2.48280
Bi_2S_3	514.159	2.71110
Br_2	159.808	2.20360
BrO_2	127.902	2.10688
CCl_4	153.823	2.18702
$CHCl_3$	119.378	2.07692
C_6H_6	78.114	1.89273
$C_{12}H_{12}N_2$	312.373	2.49467
$C_{12}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$	375.386	2.57448
C_6H_5OH	94.113	1.97365

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
C_9H_7ON	145.160	2.16135
CO_2	44.010	1.64355
$CO(NH_2)_2$	60.055	1.77855
$CS(NH_2)_2$	76.122	1.88151
$CaBr_2$	199.836	2.30078
CaC_2	64.100	1.80686
$Ca(CH_3COO)_2$	158.168	2.19912
$Ca_3(C_6H_5O_7)_2$	498.437	2.69761
$Ca_3(C_6H_5O_7)_2\cdot 4H_2O$	570.497	2.75623
$Ca(C_{14}H_7O_4N_4)_2\cdot 8H_2O$	710.580	2.85161
$CaCO_3$	100.087	2.00038
CaC_2O_4	128.098	2.10754
$CaC_2O_4\cdot H_2O$	146.113	2.16469
$CaCl_2$	110.984	2.04526
$CaCl_2\cdot 6H_2O$	219.076	2.34059
$CaCrO_4$	156.072	2.19332
CaF_2	78.075	1.89251
CaH_2	42.094	1.62422
$Ca(HCO_3)_2$	162.112	2.20982
$CaHPO_4$	136.057	2.13372
$Ca(H_2PO_4)_2$	234.052	2.36931
$Ca_3(PO_4)_2$	310.176	2.49161
$Ca_2P_2O_7$	254.099	2.40500
CaI_2	293.887	2.46818
$CaMoO_4$	200.02	2.30107
$Ca(NO_3)_2$	164.088	2.21508
$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	236.149	2.37319
CaO	56.077	1.74878
$Ca(OH)_2$	74.093	1.86978
CaS	72.144	1.85820
$CaSO_3$	120.142	2.07969
$CaSO_4$	136.142	2.13399
$CaSO_4\cdot 2H_2O$	172.172	2.23596
$CaSiO_3$	116.162	2.06506
$CaSiF_6$	182.154	2.26044

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$CaWO_4$	287.93	2.45929
$CdBr_2$	272.22	2.43492
$Cd(CH_3COO)_2$	230.50	2.36267
$Cd(C_5H_5N)_2(CNS)_2$	386.78	2.58746
$Cd(C_2H_5NS_2)_2$	444.91	2.64827
$Cd(C_3H_5O_3N)_2$	384.67	2.58509
$Cd(C_2H_5ON)_2$	400.72	2.60284
$Cd(C_{14}H_{14}O_2N)_2$	456.74	2.65967
$CdCl_2$	183.32	2.26321
$CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$	228.35	2.35860
$Cd(CN)_2$	164.45	2.21603
$CdCO_3$	172.42	2.23659
$Cd[Hg(CNS)_4]$	545.33	2.73666
CdI_2	366.22	2.56374
$CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$	243.43	2.38637
$Cd(NO_3)_2$	236.42	2.37368
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308.48	2.48923
CdO	128.41	2.10860
$Cd(OH)_2$	146.42	2.16560
$Cd_3P_2O_8$	398.76	2.60071
CdS	144.48	2.15981
$CdSO_4$	208.47	2.31904
$CdSO_4 \cdot H_2O$	226.49	2.35505
$CdSO_4 \cdot 4H_2O$	280.53	2.44798
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	256.51	2.40910
$Ce_2(C_2O_4)_3$	544.30	2.73584
$Ce(C_5H_5ON)_3$	572.58	2.75784
$CeCl_3$	246.48	2.39178
$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	372.59	2.57123
$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	548.23	2.37896
$Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	632.56	2.80110
$Ce(NO_3)_3$	326.14	2.51340
CeO_2	172.12	2.23583
Ce_2O_3	328.24	2.51619
$CePO_4$	235.09	2.37123

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$Ce(SO_4)_2$	332.25	2.52146
$Ce_2(SO_4)_3$	568.43	2.75468
Cl_2	70.906	1.85068
$CoBr_2$	218.741	2.33993
$CoBr_2 \cdot 6H_2O$	326.833	2.51433
$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	249.084	2.39635
$Co(C_5H_5N_4)_2(CNS)_2$	491.506	2.69153
$Co(C_7H_4O_2N)_2$	331.193	2.52008
$Co(C_{14}H_9O_3N)_2 \cdot 2H_2O$	611.455	2.78636
$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	182.983	2.26241
$CoCl_2$	129.839	2.11341
$CoCrO_4$	174.927	2.24266
$Co[Hg(CNS)_4]$	491.86	2.69184
$Co(NH_3)_6Cl_3$	216.385	2.33523
$Co(NH_3)_5Cl$	250.447	2.39872
$Co(NO_3)_2$	182.943	2.26232
CoO	74.933	1.87467
Co_3O_4	240.797	2.38165
$Co(OH)_2$	109.955	2.04121
$Co_2P_2O_7$	291.809	2.46510
CoS	90.999	1.95904
$CoSO_4$	154.997	2.19032
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281.102	2.44886
$Co_2(SO_4)_3$	406.058	2.60859
$CrCl_2$	158.355	2.19963
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	266.447	2.42561
$Cr(NO_3)_3$	238.011	2.37660
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400.146	2.60222
Cr_2O_3	151.990	2.18182
CrO_2	99.994	1.99997
$Cr(OH)_3$	103.018	2.01291
CrO_2Cl_2	154.902	2.19005
$CrPO_4$	146.967	2.16722
Cr_2S_3	200.190	2.30144
$Cr_2(SO_4)_3$	392.183	2.59349

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	482.258	2.68328
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	716.453	2.85519
$CrSO_4 \cdot 7H_2O$	274.165	2.43801
$CuBr_2$	223.354	2.34899
$Cu(CH_3COO)_2$	181.636	2.25920
$Cu(C_4H_4N)_2(CNS)_2$	337.915	2.52881
$Cu(C_7H_4O_3N)_2$	335.806	2.52609
$Cu(C_8H_8ON)_2$	351.852	2.54636
$Cu(C_{14}H_8O_2N)_2 \cdot H_2O$	425.887	2.62930
$Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2 \cdot H_2O$	514.127	2.71107
$CuC_{14}H_{11}O_2N$	288.793	2.46059
$CuCl$	98.999	1.99563
$CuCl_2$	134.452	2.12857
$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$	277.465	2.44321
$Cu[Hg(CNS)_4]$	496.47	2.69589
CuI	190.451	2.27978
$Cu(NO_3)_2$	187.556	2.27313
$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	295.648	2.47077
CuO	79.545	1.90061
Cu_2O	143.091	2.15561
$Cu(OH)_2$	97.561	1.98928
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	221.116	2.34462
CuS	95.612	1.98051
Cu_2S	159.158	2.20183
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.686	2.39739
$Cu_3[Fe(CN)_6]$	402.591	2.60486
$Cu_4[Fe(CN)_6]$	466.137	2.66851
$FeBr_2$	295.559	2.47064
Fe_3C	179.552	2.25419
$Fe(C_8H_8ON)_2$	488.304	2.68869
$FeCO_3$	115.856	2.06392
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	198.814	2.29845
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.298	2.43184
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	591.447	2.77192
$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	482.197	2.68322

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	392.142	2.59344
$Fe(NO_3)_2$	241.862	2.38357
$Fe(NO_3)_3\cdot 6H_2O$	349.954	2.54401
FeO	71.846	1.85640
Fe_2O_3	159.692	2.20328
Fe_3O_4	231.539	2.36462
$Fe(OH)_3$	106.869	2.02885
$FePO_4$	150.818	2.17845
$Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$	501.605	2.70036
FeS	87.913	1.94405
FeS_2	119.979	2.07911
$FeSO_4$	151.911	2.18159
$FeSO_4\cdot 7H_2O$	278.017	2.44407
$Fe_2(SO_4)_3$	399.886	2.60194
$Fe_2(SO_4)_3\cdot 9H_2O$	562.024	2.74975
$Fe(C_{14}H_{14}Br_2ON)_3$	961.681	2.98303
$Ga(C_9H_8ON)_3$	502.182	2.70086
$Ga(C_9H_6Br_2ON)_3$	975.557	2.98925
$GaCl_3$	176.082	2.24571
Ga_2O_3	187.444	2.27287
$GeCl_4$	214.40	2.33122
GeO_2	104.59	2.01949
GeS_2	136.72	2.13583
H_2	2.0159	0.30447
H_3AsO_4	141.943	2.15211
H_3AsO_3	125.944	2.10018
HBO_2	43.818	1.64165
H_3BO_3	61.833	1.79122
HBr	80.912	1.90801
$HBrO_3$	128.910	2.11029
HBrO	96.911	1.98637
HBF_4	87.813	1.94356
HCOOH	46.026	1.66300
CH_3COOH	60.053	1.77853
$H_2C_2H_2O_4$	150.088	2.17635

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$H_4C_4H_2O_4$	192.125	2.28358
C_6H_5COOH	122.123	2.08680
$H_2C_4H_4O_4$	166.133	2.22046
HCN	27.026	1.43178
H_2CO_3	62.025	1.79257
$H_2C_2O_4$	90.036	1.95442
$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$	126.066	2.10060
C_6H_5COOH	74.080	1.86970
HCl	36.461	1.56183
HClO	52.460	1.71983
$HClO_2$	100.459	1.92665
$HClO_3$	100.459	2.00199
H_2CrO_4	118.009	2.07192
$H_2Cr_2O_7$	218.004	2.33846
HF	20.006	1.30116
HI	127.912	2.10691
$HI\cdot 2H_2O$	163.943	2.21469
$HI\cdot 4H_2O$	199.973	2.30097
HIO	143.912	2.15810
HIO_3	175.910	2.24529
HIO_4	191.910	2.28310
H_2MoO_4	161.95	2.20938
HNO_2	47.013	1.67222
HNO_3	63.013	1.79943
H_2O	18.015	1.25563
H_2O_2	34.015	1.53167
H_3PO_2	81.996	1.91379
H_3PO_4	97.995	1.99120
H_2S	34.082	1.53252
HCNS	59.092	1.77153
H_2SO_3	82.080	1.91424
H_2SO_4	98.079	1.99158
H_2Se	80.976	1.90836
H_2SeO_3	128.97	2.11049
H_2SeO_4	144.97	2.16128

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
H_2SiO_3	78.100	1.89265
H_4SiO_4	96.116	1.98280
H_2Te	129.62	2.11267
H_2TeO_4	193.61	2.28693
H_2WO_4	249.86	2.39770
$HgBr_2$	360.40	2.55678
$Hg(CH_3COO)_2$	318.68	2.50335
$Hg(C_7H_6O_2N)_2$	472.85	2.67472
$Hg(C_{13}H_{10}ONS)_2$	633.16	2.80151
Hg_2CO_3	461.19	2.66388
$HgCO_3\cdot 2HgO$	693.78	2.84122
HgC_2O_4	288.61	2.46031
$Hg(CN)_2$	252.63	2.40248
$HgCl_2$	271.50	2.43377
Hg_2Cl_2	472.09	2.67402
$HgCl_2\cdot 3HgO$	921.27	2.96439
$HgCrO_4$	316.58	2.50048
HgI_2	454.40	2.65744
$Hg(NO_3)_2$	324.60	2.51135
$Hg_2(NO_3)_2$	525.19	2.72032
HgO	216.59	2.33564
Hg_2O	417.18	2.62032
HgS	232.66	2.36672
Hg_2S	433.25	2.63674
$Hg(CNS)_2$	316.76	2.50073
$Hg_2(CNS)_2$	517.35	2.71378
$HgSO_4$	296.65	2.47224
Hg_2SO_4	497.24	2.69657
$HgSO_4\cdot 2HgO$	729.83	2.86322
$InCl_3$	221.18	2.34475
$In(C_9H_6ON)_3$	547.28	2.73821
In_2O_3	277.64	2.44348
$InPO_4$	209.79	2.32178
$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	474.392	2.67614
KBF_4	125.903	2.10004

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
KBr	119.002	2.07555
$KBrO_3$	167.000	2.22272
KCH_3COO	98.143	1.99186
$KB(C_6H_5)_4$	358.332	2.55429
$K_2C_4H_4O_7\cdot H_2O$	324.411	2.51110
KCN	65.116	1.81369
K_2CO_3	138.206	2.14053
$K_2C_2O_4\cdot H_2O$	184.231	2.26536
KCl	74.551	1.87245
$KClO_3$	122.549	2.08831
$KClO_4$	138.549	2.14160
$K_3[Co(NO_2)_6]$	452.261	2.65539
$K_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	437.348	2.64083
K_2CrO_4	194.190	2.22823
$K_2Cr_2O_7$	294.184	2.46862
$KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	499.404	2.69845
KF	58.097	1.76415
$K_4Fe(CN)_6$	329.249	2.51752
$K_3Fe(CN)_6$	368.347	2.56626
KH_2AsO_4	180.033	2.25535
K_2HAsO_4	218.123	2.33870
$KHC_4H_4O_6$	188.178	2.27457
$KHC_8H_5O_4$	204.224	2.31011
$KHCO_3$	100.115	2.00050
$KHC_2O_4\cdot H_2O$	146.141	2.16477
KHF_2	78.103	1.89267
KH_2PO_4	136.085	2.13381
K_2HPO_4	174.176	2.24099
$KHSO_4$	136.170	2.13408
KI	166.002	2.22011
KIO_3	214.000	2.33041
KIO_4	230.000	2.36173
$KMnO_4$	158.034	2.19875
KNO_2	85.104	1.92995
KNO_3	101.103	2.00476

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	282.221	2.45059
K_2O	94.196	1.97403
KOH	56.105	1.74900
K_3PO_4	212.265	2.32688
K_2PtCl_6	485.99	2.68663
K_2S	110.262	2.04243
KCNS	97.182	1.98759
K_2SO_3	158.260	2.19937
K_2SO_4	174.260	2.24120
$K_2S_2O_7$	254.324	2.40539
$K_2S_2O_8$	270.323	2.43188
$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	333.93	2.52366
K_2SiF_6	220.272	2.34296
K_2TiF_6	240.07	2.38034
K_2WO_4	326.04	2.51327
$KN(C_4H_9)_4(NO_3)_4$	477.30	2.67879
$LaCl_3 \cdot 7H_2O$	371.372	2.56981
$La(CH_3COO)_3 \cdot 1.5H_2O$	343.064	2.53538
LaF_3	195.901	2.29204
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	433.013	2.63650
La_2O_3	325.809	2.51296
$La_2(SO_4)_3$	566.002	2.75282
LiBr	86.845	1.93874
LiCl	42.394	1.62730
LiF	25.939	1.41395
LiI	133.845	2.12660
$LiNO_3$	68.946	1.83851
Li_2O	29.881	1.47540
LiOH	23.948	1.37927
Li_3PO_4	115.794	2.06369
Li_2SO_4	109.946	2.04118
$MgBr_2$	184.113	2.26508
$Mg(CH_3COO)_2$	142.395	2.15349
$Mg(C_8H_6ON)_2$	312.611	2.49500
$Mg(C_8H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$	348.641	2.54238

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$MgCO_3$	84.314	1.92590
$MgCl_2$	95.211	1.97869
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.303	2.30814
$Mg(ClO_4)_2$	223.207	2.34871
MgF_2	62.302	1.79450
$Mg(HCO_3)_2$	146.339	2.16536
$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	289.354	2.46143
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	245.406	2.38989
$Mg(NO_3)_2$	148.315	2.17119
MgO	40.304	1.60535
$Mg(OH)_2$	58.320	1.76582
$Mg_3P_2O_8$	222.553	2.34743
$MgSO_4$	120.369	2.08051
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246.474	2.39177
Mg_2SiO_4	140.694	2.14828
$Mn(CH_3COO)_2$	173.028	2.23812
$Mn(C_5H_5N)_4(CNS)_2$	487.509	2.68798
$MnCO_3$	114.947	2.06050
$MnCl_2$	125.844	2.09983
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197.905	2.29646
$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	185.962	2.26942
$Mn(NO_3)_2$	178.948	2.25273
MnO	70.937	1.85087
MnO_2	86.937	1.93920
Mn_2O_3	157.874	2.19831
Mn_3O_4	228.812	2.35948
$Mn(OH)_2$	88.953	1.94916
$Mn_2P_2O_7$	283.820	2.45304
MnS	87.004	1.93954
$MnSO_4$	151.002	2.17898
$MnSO_4 \cdot 3H_2O$	205.048	2.31186
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	241.078	2.38216
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	277.109	2.44265
MoO_3	143.94	2.15818
$MoO_2(C_9H_7ON)_2$	416.24	2.61934

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$MoCl_5$	202.30	2.30600
$MoCl_6$	273.21	2.43650
MoS_2	160.07	2.20431
MoS_3	192.14	2.28352
NH_3	17.031	1.23124
N_2H_4	32.045	1.50576
$N_2H_4\cdot 2HCl$	104.967	2.02105
$N_2H_4\cdot H_2SO_4$	130.124	2.11436
$NH_2OH\cdot HCl$	69.491	1.84193
NH_4Br	97.942	1.99097
NH_4CH_3COO	77.083	1.88696
$(NH_4)_2CO_3$	96.085	1.98266
$(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$	142.111	2.15263
NH_4Cl	53.491	1.72828
NH_4ClO_4	117.489	2.07000
$(NH_4)_2CrO_4$	152.070	2.18204
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	252.064	2.40151
NH_4F	37.036	1.56862
NH_4HCO_3	79.055	1.89793
$(NH_4)_2HPO_4$	132.055	2.12075
$(NH_4)_2Hg(CNS)_4$	469.00	2.67117
NH_4I	144.942	2.16119
NH_4NO_3	64.044	1.80648
NH_4NO_3	80.043	1.90332
NH_4OH	35.045	1.54463
$(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3$	1876.36	3.27332
$(NH_4)_2S$	68.143	1.83342
NH_4CNS	76.122	1.88151
$(NH_4)_2SO_4$	132.141	2.12104
$(NH_4)_2S_2O_3$	228.204	2.35832
NH_4VO_3	116.978	2.06810
NO	30.006	1.47721
NO_2	46.006	1.66281
N_2O	44.013	1.64358
N_2O_4	108.010	2.03346

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
Na_3AlF_6	209.941	2.32210
$NaAsO_2$	129.910	2.11364
$Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$	424.072	2.62744
$NaB(C_6H_5)_4$	342.224	2.53431
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.373	2.58135
$NaBiO_3$	279.968	2.44711
$NaBr$	102.894	2.01239
$NaBrO_3$	150.892	2.17867
$NaCH_3COO$	82.035	1.91400
$NaCH_3COO \cdot 3H_2O$	136.081	2.13380
$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$	230.082	2.36188
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5\frac{1}{2}H_2O$	357.155	2.55286
$NaCN$	49.008	1.69027
Na_2CO_3	105.989	2.02526
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	286.142	2.45658
$Na_2C_2O_4$	134.000	2.12710
$NaCl$	58.443	1.76673
$NaClO$	74.442	1.87182
$NaClO_2$	106.441	2.02711
$NaClO_3$	122.441	2.08793
Na_2CrO_4	161.974	2.20945
$Na_2Cr_2O_7$	261.968	2.41825
NaF	41.988	1.62313
$NaHC_4H_4O_6$	172.070	2.23571
$NaHC_4H_5O_6$	188.115	2.27442
$Na_2H_2C_{14}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$	372.240	2.57082
$NaHCO_3$	84.007	1.92432
$NaHC_2O_4$	112.018	2.04929
NaH_2PO_4	119.977	2.07910
Na_2HPO_4	141.959	2.15216
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358.143	2.55406
$NaHSO_3$	104.062	2.01729
$NaHSO_4$	120.062	2.07941
NaI	149.894	2.17578
$NaIO_3$	197.892	2.29643

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$NaIO_3$	213.892	2.33019
Na_2MoO_4	205.92	2.31370
$NaNH_4HPO_4$	137.007	2.13674
$NaKC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$	282.221	2.45059
$NaNO_3$	84.995	1.92939
Na_2O	61.979	1.79224
Na_2O_2	77.978	1.89197
$NaOH$	39.997	1.60203
Na_3PO_3	147.941	2.17009
Na_3PO_4	163.940	2.21468
$Na_4P_2O_7$	265.903	2.42472
Na_2S	78.046	1.89235
$NaCNS$	81.074	1.90888
Na_2SO_3	126.044	2.10052
Na_2SO_4	142.044	2.15242
$Na_2SO_4\cdot 10H_2O$	322.197	2.50812
$Na_2S_2O_3$	158.110	2.19896
$Na_2S_2O_4$	174.110	2.24082
$Na_2S_2O_5$	238.107	2.37677
Na_2SeO_3	172.94	2.23799
Na_2SiF_6	188.056	2.27429
$NaVO_3\cdot 4H_2O$	193.990	2.28778
Na_2WO_4	293.83	2.46810
Na_2SiO_3	122.064	2.08659
$NbCl_5$	270.171	2.43164
Nb_2O_5	265.810	2.42457
$Ni(CH_3COO)_2$	176.78	2.24743
$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	288.91	2.46076
$Ni(C_6H_4N)_4(CNS)_2$	491.26	2.69131
$Ni(C_7H_4O_3N)_2$	330.95	2.51976
$Ni(C_7H_6ON)_2$	347.00	2.54033
$Ni(C_7H_6ON)_2\cdot 2H_2O$	383.03	2.58323
$NiCO_3$	118.70	2.07445
$Ni(CO)_4$	170.73	2.23231
$NiCl_2$	129.60	2.11261

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$NiCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$	291.18	2.46416
$Ni(NO_3)_2$	182.70	2.26174
$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	394.99	2.59639
NiO	74.69	1.87326
Ni_2O_3	165.38	2.21848
$Ni_2P_2O_7$	291.32	2.46437
NiS	90.76	1.95789
$NiSO_4$	154.75	2.18963
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280.86	2.44849
PH_3	33.998	1.53145
P_2O_5	141.945	2.15212
$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	3596.46	3.55583
$PbBr_2$	367.0	2.56467
$Pb(CH_3COO)_2$	325.3	2.51228
$Pb(C_7H_4O_2N)_2$	479.5	2.68079
$Pb(C_{14}H_7O_4N_4)_2 \cdot 1.5H_2O$	760.6	2.88116
$Pb(C_{14}H_{10}ONS)_2$	639.8	2.80604
$PbCO_3$	267.2	2.42684
$PbCl_2$	278.1	2.44420
PbClF	261.7	2.41780
$PbCrO_4$	323.2	2.50947
PbF_2	245.2	2.38952
PbI_2	461.0	2.66370
$PbMoO_4$	367.1	2.56478
$Pb(NO_3)_2$	331.2	2.52009
PbO	223.2	2.34869
PbO_2	239.2	2.37876
Pb_3O_4	685.6	2.83607
PbS	239.3	2.37894
$PbSO_4$	287.3	2.45833
$PbSO_3$	303.3	2.48187
$PbWO_4$	455.1	2.65811
$Pb(C_7H_4NS_2)OH$	390.4	2.59151
$Pd(C_5H_8O_2N)_2$	378.68	2.57827
$Pd(C_9H_9ON)_2$	394.73	2.59630

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$PdCl_2$	177.33	2.24878
PdI_2	360.23	2.55658
$Pd(NO_3)_2$	230.43	2.36254
PdO	122.42	2.08785
PdS	138.49	2.14142
$PdSO_4$	202.48	2.30638
$PdSO_4 \cdot 2H_2O$	238.51	2.37751
$Pd(C_4H_7N_2O_2)_2$	388.72	2.58964
$PtCl_2$	265.99	2.42486
$PtCl_4 \cdot 8H_2O$	481.01	2.68215
$Pt(CN)_2$	247.12	2.39291
PtS	227.15	2.35631
$Pt(C_5H_{10}NS_2)_2$	860.07	2.93453
$RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	520.761	2.71664
Rb_2CO_3	230.945	2.36351
$RbCl$	120.921	2.08250
$RbClO_4$	184.919	2.26698
$RbNO_3$	147.473	2.16871
Rb_2PtCl_6	578.734	2.76248
$RbB(C_6H_5)_4$	404.703	2.60714
$ReCl_3$	292.566	2.46622
$ReCl_4$	363.472	2.56047
ReO_2	218.206	2.33887
ReO_3	234.205	2.36960
$(C_6H_5)_4As \cdot ReO_4$	633.550	2.80178
$RhCl_3$	209.265	2.32070
RhO_2	134.904	2.13002
Rh_2O_3	253.809	2.40451
RuO_4	165.07	2.21767
SO_2	64.065	1.80662
SO_3	80.064	1.90344
$SbC_6H_9O_6$	262.85	2.41971
$Sb(C_6H_8ON)_3$	554.21	2.74367
$Sb(C_{11}H_{11}ONS)_3$	770.60	2.88683
$SbCl_3$	228.11	2.35814

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$SbCl_3$	299.01	2.47569
SbI_3	502.46	2.70110
SbOCl	173.20	2.23855
Sb_2O_3	291.50	2.46464
Sb_2O_4	323.50	2.50987
Sb_2S_3	339.70	2.53110
Sb_2S_4	403.83	2.60620
$(SbO)_2SO_4$	371.56	2.57003
Sc_2O_3	137.910	2.13960
$Sc(C_{11}H_{11}NO_3)_3$	681.64	2.83356
SeO_2	110.96	2.04517
SiC	40.096	1.60310
$SiCl_4$	169.898	2.23019
SiF_4	104.079	2.01736
SiH_4	32.117	1.50673
SiO_2	60.084	1.77876
$SnCl_2$	189.616	2.27787
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225.647	2.35343
$SnCl_4$	260.522	2.41584
SnO	134.709	2.12940
SnO_2	150.709	2.17814
SnS_2	182.842	2.26208
SnS	150.776	2.17833
$SnSO_4$	214.774	2.33198
$Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	346.87	2.54017
$Sr(CH_3COO)_2$	205.71	2.31326
SrC_2O_4	175.64	2.24462
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	193.66	2.28704
$SrCO_3$	147.63	2.16917
$SrCl_2$	158.53	2.20011
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	266.62	2.42589
$SrCrO_4$	203.61	2.30880
$Sr(NO_3)_2$	211.63	2.32558
SrO	103.62	2.01544
SrO_2	119.62	2.07780

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
Tl_2O_3	456.764	2.65969
TlOH	221.390	2.34516
$TlPtCl_6$	816.564	2.91199
Tl_2S	440.832	2.64427
Tl_2SO_4	504.830	2.70315
$Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	823.064	2.91543
$TlHSO_4$	301.455	2.47922
$HTlCl_4 \cdot C_{12}H_{11}O_2N_3$	777.75	2.89084
UCl_4	379.841	2.57960
UF_4	314.023	2.49696
UF_6	352.019	2.54657
UO_2	270.028	2.43141
UO_3	286.027	2.45641
U_3O_8	842.082	2.92535
$UO_2(CH_3COO)_2$	388.118	2.58896
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	424.148	2.62752
$UO_2(C_9H_7ON)_2 \cdot (C_9H_7ON)$	703.495	2.84726
UO_2CO_3	330.037	2.51856
$UO_2(NO_3)_2$	394.038	2.59554
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	502.128	2.70081
$(UO_2)_3NaMg \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$	1496.876	3.17519
$(UO_2)_3NaZn \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$	1537.961	3.18695
$(UO_2)_2P_2O_7$	714.000	2.85370
UO_2SO_4	366.092	2.56359
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	420.138	2.62339
VCl_4	192.754	2.28500
VO	66.941	1.82569
$VOCl_3$	137.847	2.13940
V_2O_3	149.881	2.17575
V_2O_5	181.880	2.25978
$V_2O_5(C_9H_7ON)_2$	726.493	2.86123
WC	195.86	2.29195
WCl_6	361.12	2.55765
$WO_2(C_9H_7ON)_2$	504.16	2.70257
WO_3	231.85	2.36521

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$SrSO_3$	167.68	2.22448
$SrSO_4$	183.68	2.26406
$Sr(OH)_2$	121.63	2.08504
SrS_2O_3	199.75	2.30049
$Sr(HSO_4)_2$	281.76	2.44988
$TaCl_5$	358.213	2.55414
Ta_2O_5	441.893	2.64532
TeO_2	159.60	2.20303
$Th(C_5H_7ON)_4$	808.650	2.90776
$Th(C_5H_7ON)_4 \cdot C_5H_7ON$	953.811	2.97946
$Th(C_{15}H_{11}O_2N_3)_4 \cdot H_2O$	1302.81	3.11488
$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	516.170	2.71279
$ThCl_4$	373.850	2.57270
$Th(NO_3)_4$	480.058	2.63129
$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	552.118	2.74203
$Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$	696.241	2.84276
ThO_2	264.037	2.42166
$Th(SO_4)_2$	424.166	2.62754
$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	586.303	2.76812
$TiCl_2$	154.24	2.18820
$TiCl_3$	189.69	2.27804
$TiO(C_5H_7ON)_2$	352.19	2.54678
TiO_2	79.88	1.90244
$(TiO)_2P_2O_7$	301.70	2.47958
$TiOSO_4$	159.94	2.20396
TlBr	284.287	2.45376
$TlC_2H_4NS_2$	370.631	2.56894
$TlC_{12}H_{12}ONS$	420.666	2.62394
TlCl	239.836	2.37991
Tl_2CrO_4	524.760	2.71996
$TlCl_3$	310.742	2.49240
$TlCl_3 \cdot 4H_2O$	382.803	2.58298
TlI	331.287	2.52020
$TlNO_3$	266.388	2.42551
Tl_2O	424.765	2.62815

续表

化　　学　　式	M_r	$\lg M_r$
$WO_2(C_{15}H_{14}O_2N)_2$	640.30	2.80638
Y_2O_3	225.810	2.35374
$Zn(CH_3COO)_2$	183.48	2.26359
$Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$	219.51	2.34145
$Zn(C_5H_5N)_2(CNS)_2$	339.76	2.53117
$Zn(C_7H_4O_2N)_2$	337.65	2.52847
$Zn(C_7H_4ON)_2$	353.70	2.54863
$Zn(C_{14}H_8O_2N)_2\cdot H_2O$	427.73	2.63117
$Zn(CN)_2$	117.43	2.06978
$ZnCO_3$	125.40	2.09830
$ZnCl_2$	136.30	2.13449
$ZnHg(CNS)_4$	498.31	2.69750
$ZnNH_4PO_4$	178.40	2.25139
$Zn(NO_3)_2$	189.40	2.27738
$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	297.49	2.47347
ZnO	81.39	1.91057
$Zn(OH)_2$	99.40	1.99739
$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	458.17	2.66103
$Zn_2P_2O_7$	304.72	2.48390
ZnS	97.46	1.98883
$ZnSO_4$	161.45	2.20804
$ZnSO_4\cdot 7H_2O$	287.56	2.45873
$Zr(C_7H_4ON)_4$	667.836	2.82467
$ZrCl_4$	233.036	2.36742
$Zr(NO_3)_4$	339.244	2.53051
$Zr(NO_3)_4\cdot 5H_2O$	429.320	2.63278
ZrO_2	123.223	2.09069
$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$	322.251	2.50819
ZrP_2O_7	265.167	2.42352
$Zr(SO_4)_2$	283.351	2.45232
$Zr(SO_4)_2\cdot 4H_2O$	355.412	2.55073
$Zr[C_6H_4CH(OH)COO]_4$	695.792	2.84248
$Zr(C_7H_4O_2Br)_4$	1011.37	3.00491

附表 3　　标准（基准）物质的摩尔质量M_B及其对数(g/mol)

名　　称	基　本　单　元	M_B	$\lg M_B$
盐　　酸	HCl	36.461	1.56183
硫　　酸	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	49.040	1.69055
硝　　酸	HNO_3	63.013	1.79945
邻苯二甲酸氢钾	$KHC_8H_4O_4$	204.224	2.31011
草　　酸	$\frac{1}{2}H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$	63.033	1.79957
氢氧化钠	NaOH	39.997	1.60203
氢氧化钾	KOH	56.105	1.74900
氢氧化钡	$\frac{1}{2}Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$	157.733	2.19792
碳酸钠	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	52.994	1.72423
碘	$\frac{1}{2}I_2$	126.904	2.10348
碘酸钾	$\frac{1}{6}KIO_3$	35.667	1.55227
溴酸钾	$\frac{1}{6}KBrO_3$	27.833	1.44456
高锰酸钾	$\frac{1}{5}KMnO_4$	31.607	1.49978
重铬酸钾	$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$	49.031	1.69047
铁氰化钾	$K_3Fe(CN)_6$	329.249	2.51752
钒酸铵	NH_4VO_3	116.978	2.06810
硫酸铈	$Ce(SO_4)_2\cdot 4H_2O$	404.309	2.60671

续表

名　　称	基　本　单　元	M_B	$\lg M_B$
硫酸铈铵	$Ce(NH_4)_4(SO_4)_4\cdot 2H_2O$	632.56	2.80110
硫酸高铁铵	$FeNH_4(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	482.195	2.68322
草酸钠	$\frac{1}{2}Na_2C_2O_4$	67.000	1.82607
硫代硫酸钠	$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$	248.186	2.39478
硫酸亚铁	$FeSO_4\cdot 7H_2O$	278.017	2.44407
硫酸亚铁铵	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	392.142	2.59344
硝酸亚汞	$\frac{1}{2}Hg_2(NO_3)_2\cdot 2H_2O$	280.61	2.44810
氯化钠	$NaCl$	58.443	1.76673
硝酸银	$AgNO_3$	169.873	2.23012
氰化钾	$2KCN$	130.232	2.11472
硫氰化钾	$KCNS$	97.182	1.98759
铬酸钾	$\frac{1}{2}K_2CrO_4$	97.095	1.98720
硫氰化铵	NH_4CNS	76.122	1.88151
亚铁氰化钾	$\frac{1}{2}K_4Fe(CN)_6\cdot 3H_2O$	211.196	2.32469
乙二胺四乙酸二钠	$Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2$	336.210	2.52661
(EDTA)	$Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2\cdot 2H_2O$	372.240	2.57082

附表 4　　被测酸碱物质的摩尔质量（g/mol）

被测酸碱的基本单元	M_B	$\lg M_B$
HCl	36.461	1.56183
HNO_3	63.013	1.79943
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	49.040	1.69055
$\frac{1}{2}H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$	63.033	1.79957
HI	127.912	2.10691
HF	20.006	1.30116
H_3PO_4（用甲基橙、溴酚蓝指示剂）	97.995	1.99120
$\frac{1}{2}H_3PO_4$（用酚酞或百里酚蓝指示剂）	48.998	1.69018
H_3BO_3（甘露醇存在，酚酞指示剂）	61.833	1.79122
CH_3COOH	60.052	1.77853
$\frac{1}{2}H_2C_4H_4O_6$	75.044	1.87532
$\frac{1}{3}H_3C_6H_5O_7$	64.042	1.80646
C_6H_5COOH	122.124	2.08680
$KHC_8H_4O_4$	204.224	2.31011
$KHC_4H_4O_6$	188.178	2.27457
KOH	56.105	1.74900
NaOH	39.997	1.60203
$NaHCO_3$	84.007	1.92432
Na_2CO_3（用酚酞指示剂）	105.989	2.02526
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$（用甲基橙指示剂）	52.994	1.72423
K_2CO_3（用酚酞指示剂）	138.206	1.14053
$\frac{1}{2}K_2CO_3$（用甲基橙指示剂）	69.103	1.83950
$\frac{1}{2}Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	190.686	2.28032

续表

被测酸碱的基本单元	M_B	$\lg M_B$
$\frac{1}{3}$Al	8.9938	0.95394
$\frac{1}{6}$Al$_2$O$_3$	16.9935	1.23028
B(同H$_3$BO$_3$)	10.811	1.03387
$\frac{1}{2}$C(重晶石法)	6.0055	0.77855
$\frac{1}{2}$CaO	28.038	1.44775
$\frac{1}{2}$CaCO$_3$	50.044	1.69935
$\frac{1}{2}$Ca(OH)$_2$	37.046	1.56874
F	18.9984	1.27872
K	39.0983	1.59216
N(蒸馏法测定氮)	14.007	1.14634
Na	22.990	1.36154
$\frac{1}{2}$Mg	12.152	1.08465
$\frac{1}{2}$MgO	20.152	1.30432
1/24P(喹啉磷钼酸沉淀容量法)	1.2906	0.11079
1/24P(磷钼酸铵沉淀容量法纯水洗)	1.2906	0.11079
1/23P(磷钼酸铵沉淀容量法，KNO$_3$洗)	1.3467	0.12927
1/46P$_2$O$_5$(磷钼酸铵沉淀容量法，KNO$_3$洗)	3.0858	0.48937
1/4Si(硅氟酸钾容量法)	7.0214	0.84642
1/4SiO$_2$(硅氟酸钾容量法)	15.021	1.17670
1/2W	91.925	1.96343
1/2WO$_3$	115.925	2.06418

附表 5　　氧化还原滴定被测物质的摩尔质量（g/mol）

被测物质的基本单元	M_B	$\lg M_B$
$\frac{1}{12}$Al(用8-羟基喹啉沉淀后)	2.2485	0.35189
$\frac{1}{24}Al_2O_3$(用8-羟基喹啉沉淀后)	4.2484	0.62823
$\frac{1}{2}$As($As^{5+} \longrightarrow As^{3+}$)	37.4608	1.57358
$\frac{1}{3}$Ba(用$BaCrO_4$形式沉淀后)	45.7767	1.66064
$\frac{1}{12}$Bi(用8-羟基喹啉沉淀后)	17.4150	1.24092
$\frac{1}{2}$Bi(形成碱性草酸铋沉淀后)	104.490	2.01907
$\frac{1}{2}$Ca(用草酸沉淀Ca后)	20.039	1.30188
$\frac{1}{2}$CaO(用草酸沉淀Ca后)	28.038	1.44775
$\frac{1}{2}CaCO_3$(用草酸沉淀Ca后)	50.044	1.69935
$\frac{1}{8}$Cd(用8-羟基喹啉沉淀后)	14.051	1.14771
$\frac{1}{8}$Cd(用邻氨基苯甲酸沉淀后)	14.051	1.14771
Ce($Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+}$)	140.12	2.14650
CeO_2($Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+}$)	172.12	2.23583
$\frac{1}{12}$Ce(用8-羟基喹啉沉淀后)	11.677	1.06733
$\frac{1}{8}$Co(用8-羟基喹啉沉淀后)	7.3666	0.86727
$\frac{1}{3}$Cr($Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$)	17.332	1.23885
$\frac{1}{6}Cr_2O_3$($Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$)	25.332	1.40367
Cu(碘量法)	63.546	1.80309
CuO(碘量法)	79.545	1.90061
$\frac{1}{6}$Cu(用$KMnO_4$滴定CuCNS沉淀)	10.591	1.02494
$\frac{1}{8}$Cu(用8-羟基喹啉沉淀后)	7.9432	0.90000
Fe($Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$)	55.847	1.74700

续表

被测物质的基本单元	M_B	$\lg M_B$
FeO	71.846	1.85640
$\frac{1}{12}$Fe(用8-羟基喹啉沉淀后)	4.6539	0.66782
F	18.9984	1.27872
$\frac{1}{12}$Ga(用8-羟基喹啉沉淀后)	5.8102	0.76419
$\frac{1}{12}$In(用8-羟基喹啉沉淀后)	9.5683	0.98083
$\frac{1}{6}$K[$K_2NaCo(NO_2)_6$沉淀后]	6.5163	0.81401
$\frac{1}{8}$Mg(用8-羟基喹啉沉淀后)	3.0381	0.48260
$\frac{1}{5}$Mn(铋酸钠法，过硫酸铵法)	10.988	1.04092
$\frac{1}{2}$Mn(氯酸钾法)	27.469	1.43884
$Mn(H_3PO_4-HClO_4$氧化法)	54.938	1.73987
$\frac{3}{10}$Mn(乌尔哈特法)	16.481	1.21698
Mo(碘量法)	95.94	1.98200
$\frac{1}{2}$Mo(用Zn-Hg齐还原，$CuSO_4$滴定)	47.97	1.68097
$\frac{1}{3}$Mo(用Zn还原后)	31.98	1.50488
$\frac{1}{8}$Mo(用8-羟基喹啉沉淀后)	11.99	1.07882
$\frac{1}{6}$Na(形成$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 6H_2O$沉淀后，用Zn还原)	3.8316	0.58338
$\frac{1}{2}$Nb	46.453	1.66701
$\frac{1}{8}$Ni(用8-羟基喹啉沉淀后)	7.336	0.86546
$\frac{1}{8}$Ni(用邻氨基苯甲酸沉淀后)	7.336	0.86543
$\frac{1}{36}$P(用Zn还原，$KMnO_4$滴定磷钼酸)	0.86038	$\bar{1}$.93409
$\frac{1}{2}$Pb(形成PbC_2O_4沉淀后)	103.6	2.01536

续表

被测物质的基本单元	M_B	$\lg M_B$
$\frac{1}{3}$Pb(形成$PbCrO_4$沉淀后)	69.07	1.8393
$\frac{1}{8}$Pb(用8-羟基喹啉沉淀后)	25.90	1.4133
$\frac{1}{2}$S($S^{2-}\longrightarrow S^0$)	16.033	1.20501
$\frac{1}{8}$S($S^{2-}\longrightarrow SO_4^{2-}$)	4.0082	0.60295
$\frac{1}{2}$Sb($Sb^{5+}\longrightarrow Sb^{3+}$)	60.875	1.87444
$\frac{1}{12}$Sb(用8-羟基喹啉沉淀后)	10.146	1.00629
$\frac{1}{2}$Sn($Sn^{4+}\longrightarrow Sn^{2+}$)	59.355	1.77346
$\frac{1}{16}$Th(用8-羟基喹啉沉淀后)	14.502	1.16143
Ti	47.88	1.68015
$\frac{1}{8}$Ti(用8-羟基喹啉沉淀后)	5.985	0.77706
$\frac{1}{2}$U	119.014	2.07560
$\frac{1}{12}$U(用8-羟基喹啉沉淀后)	19.8357	1.29745
V(亚铁还原滴定法)	50.9415	1.70707
V(KBr蒸馏法)	50.9415	1.70707
$\frac{1}{2}$V(KI蒸馏法)	25.4708	1.40604
$\frac{1}{3}$V(Zn-Hg齐还原法)	16.9805	1.22995
$\frac{1}{8}$V(用8-羟基喹啉沉淀后)	6.3677	0.80398
$\frac{1}{3}$W(用Zn-Hg齐还原，$KMnO_4$滴定)	61.283	1.78734
$\frac{1}{8}$Zn(用8-羟基喹啉沉淀后)	8.174	0.91243
$\frac{1}{16}$Zr(用8-羟基喹啉沉淀后)	5.702	0.75603

附表 6　沉淀滴定与络合滴定被测物质的摩尔质量（g/mol）

被测物质的基本单元	M_B	$\lg M_B$
Ag	107.868	2.03289
$\frac{1}{3}$As(以Ag,AsO,沉淀后)	24.974	1.39749
1/6As$_2$O$_3$(以Ag,AsO,沉淀后)	32.974	1.51817
$\frac{1}{2}$Ba(以K$_2$CrO$_4$直接沉淀)	68.665	1.83674
$\frac{1}{2}$Cu	31.773	1.50206
$\frac{1}{4}$Cu$_2$O	35.773	1.55356
$\frac{1}{2}$CuS	47.806	1.67948
$\frac{1}{2}$CaF$_2$(以PbFCl形式沉淀)	39.038	1.59149
$\frac{1}{2}$CaF$_2$(以Th(NO$_3$)$_4$滴定F)	39.038	1.59149
F(以PbFCl形式沉淀)	18.9984	1.27872
F(以Th(NO$_3$)$_4$滴定F)	18.9984	1.27872
$\frac{1}{2}$Hg(硫氰化物法)	100.295	2.00128
K(KB(C$_6$H$_5$)$_4$沉淀法)	39.0983	1.59216
$\frac{1}{2}$K$_2$O(KB(C$_6$H$_5$)$_4$沉淀法)	47.098	1.67300
Na	22.9898	1.36153
$\frac{1}{2}$Na$_2$O	30.9895	1.49121
$\frac{1}{2}$Ni(KCN滴定)	29.345	1.46753
$\frac{1}{2}$NiO(KCN滴定)	37.345	1.57223
$\frac{1}{2}$NiS(KCN滴定)	45.378	1.65685

附表 7　　EDTA络合滴定被测物质的摩尔质量（g/mol）

被测物质的基本单元	M_B	$\lg M_B$
2A[g加入$K_2Ni(CN)_4$后]	215.736	2.33392
Al	26.9815	1.43107
$\frac{1}{2}Al_2O_3$	50.9805	1.70740
As(以$MgNH_4AsO_4$形式沉淀)	74.9216	1.87461
Ba	137.33	2.13777
Bi	208.9804	2.32011
Ca	40.078	1.60293
CaO	56.077	1.74878
Cd	112.41	2.05086
Ce	140.12	2.14650
Co	58.933	1.77036
Cr	51.996	1.71597
Cu	63.546	1.80309
2F(加入Ca^{++}盐后)	37.9968	1.57975
F(经PbClF)	18.9984	1.27872
Fe	55.847	1.74700
FeO	71.846	1.85640
$\frac{1}{2}Fe_2O_3$	79.846	1.90225
Ga	69.723	1.84338
Hg	200.59	2.30231
In	114.82	2.06002
2K($NaK_2CO(NO)_2$沉淀)	78.1966	1.89319
La	138.9055	2.14272

续表

被测物质的基本单元	M_B	$\lg M_B$
Mg	24.305	1.38570
MgO	40.304	1.60535
Mn	54.938	1.73987
Mo(以$CaMoO_4$形式)	95.94	1.98200
Na(以$NaZn(UO_2)_3 \cdot Ac_3 \cdot 6H_2O$)	22.9898	1.36154
Ni	58.69	1.76856
P(以$MgNH_4PO_4$形式)	30.9738	1.49099
$\frac{1}{2}P_2O_5$(以$MgNH_4PO_4$形式)	70.9725	1.85109
Pb	207.2	2.31639
Pd(加入$K_2Ni(CN)_4$后)	106.42	2.02702
Pt(加入$K_2Ni(CN)_4$后)	195.08	2.29021
S(形成$BaSO_4$沉淀)	32.066	1.50604
Sn	118.710	2.07449
Sr	87.62	1.94260
Th	232.038	2.36556
Ti	47.88	1.68015
Tl	204.383	2.31044
2U	476.058	2.67766
$\frac{1}{2}V_2O_5$	90.940	1.95875
W($CaWO_4$形式)	183.85	2.26446
Zn	65.39	1.81551
Zr	91.224	1.96011

附表 8　　标准状态下的气体密度ρ（mg/ml）

化　学　式	气 体 名 称	ρ	$\lg\rho$
Ar	氩　　气	1.7837	0.2513
AsH_3	三氢化砷	3.740	0.5729
BF_3	三氟化硼	3.21	0.5065
CH_4	甲　　烷	0.7168	$\bar{1}$.8554
C_2H_2	乙　　炔	1.173	0.0693
C_2H_4	乙　　烯	1.2604	0.1005
C_2H_6	乙　　烷	1.3566	0.1325
C_3H_8	丙　　烷	2.0096	0.3031
$(CN)_2$	氰	2.335	0.3683
CO	一氧化碳	1.2504	0.0970
CO_2	二氧化碳	1.9769	0.2960
Cl_2	氯　　气	3.214	0.5070
ClO_2	二氧化氯	3.21	0.5065
F_2	氟	1.696	0.2294
H_2	氢　　气	0.08988	$\bar{2}$.9537
HBr	溴 化 氢	3.6445	0.5616
HCl	氯 化 氢	1.6392	0.2146
HF	氟 化 氢	0.8940	$\bar{1}$.9513

续表

化学式	气体名称	ρ	$\lg\rho$
H_2O	水蒸气	0.768	$\bar{1}.8854$
H_2S	硫化氢	1.539	0.1872
He	氦	0.17847	0.2516
N_2	氮	1.25055	0.0971
NH_3	氨	0.7710	$\bar{1}.8871$
NO	一氧化氮	1.3402	0.1272
NO_2	二氧化氮	2.055	0.3128
N_2O	氧化亚氮	1.9778	0.2962
Ne	氖	0.90035	$\bar{1}.9544$
O_2	氧气	1.42904	0.1550
O_3	臭氧	2.144	0.3312
PH_3	三氢化磷	1.5294	0.1845
PF_3	三氟化磷	3.907	0.5918
SO_2	二氧化硫	2.9269	0.4664
SbH_3	三氢化锑	5.59	0.7474
SiF_4	四氟化硅	4.684	0.6706
SiH_4	四氢化硅	1.44	0.1584
WF_6	六氟化钨	12.9	1.1106

附表 9　　重要的物理常数

名　　称	符　号	数　值　与　单　位
阿佛加德罗常数	N_A	$6.002045\times10^{23}mol^{-1}$
波兹曼常数	k	$1.380662\times10^{-23}J\cdot K^{-1}$
普朗克常数	h	$6.626176\times10^{-34}J\cdot s$
里德保常数	R_∞	$1.097373177\times10^{7}m^{-1}$
法拉第常数	F	$9.648456\times10^{4}C\cdot mol^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.31441J\cdot mol^{-1}\cdot k^{-1}$
理想气体标准摩尔体积	V_m	$22.41383\times10^{-3}m^3\cdot mol^{-1}$
		$22.41383\times10^{4}cm^3\cdot mol^{-1}$
原子质量单位	u	$1.6605655\times10^{-27}kg$
		$1.6605655\times10^{-24}g$
质子[静止]质量	m_p	$1.6726485\times10^{-27}kg$
		$1.6726485\times10^{-24}g$
中子[静止]质量	m_n	$1.6749543\times10^{-27}kg$
		$1.6749543\times10^{-24}g$
电子[静止]质量	m_e	$9.109534\times10^{-31}kg$
		$9.109534\times10^{-28}g$
电子电荷	e	$1.6021892\times10^{-19}C$
电子伏特能量	E_e	$1.6021892\times10^{-19}J$
标准大气压	p_0	$1.01325\times10^{5}Pa$
		$1033.2275g\cdot cm^{-2}$
重力加速度	g	$9.80665m\cdot s^{-2}$
真空中光速	C	$2.99792458\times10^{8}m\cdot s^{-1}$
自然对数的底	e	2.7182818
热功当量	J	$4.184J\cdot Cal^{-1}$
冰点绝对温度	T_0	273.15K
水的三相点温度	t_0	273.16K

附表 10　　SI 基 本 单 位

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号	定　　义
长　度	l(L)	米	m	米是光在真空中1/299792458 s 的时间间隔内所经过的距离(1983年第17届CGPM决议A)
质　量	m	千克（公斤）	kg	千克是质量单位，等于国际千克原器的质量(1901年第三届CGPM声明)
时　间	t	秒	s	秒是铯-133原子基态的两个超精细能级间跃迁所对应辐射的9192632770周期的持续时间(1967～1968年第13届CGPM决议1)
电　流	I	安［培］	A	在真空中，截面积可忽略的两根相距 1 m的无限长平行圆直导线内通以等量恒定电流时，若导线间相互作用力在每米长度上为 2×10^{-7} N，则每根导线中的电流定义为1 A(GB1987年版)
热力学温　度	T，Θ	开[尔文]	K	热力学开[尔文]是水三相点热力学温度的 1/273.16(1967～1968 年第13届CGPM决议 4)
物质的量	n	摩　[尔]	mol	摩[尔]是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg C-12的原子数目相等。 在使用摩[尔]时应指明基本单元，可以是原子、分子、离子，电子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合(1971年第14届CGPM决议 3)
发光强度	$I(I_v)$	坎[德拉]	Cd	坎是发射频率为540×10^{12}Hz单色辐射的光源在给定方向上的发光强度，而且在此方向上的辐射强度为 1/683 瓦特每球面度(1979年 16 届 CGPM决议 3)

附表 11　　国际单位制中具有专门名称的导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	其它表示式例
频　　率	赫［兹］	Hz	s^{-1}
力，重力	牛［顿］	N	$kg \cdot m/s^2$
压力，压强，应力	帕[斯卡]	Pa	N/m^2
能，功，热	焦［耳］	J	$N \cdot m$
功率，辐射通量	瓦［特］	W	J/s
电 荷 量	库［仑］	C	$A \cdot s$
电位，电压，电动势	伏［特］	V	W/A
电　　容	法［拉］	F	C/V
电　　阻	欧［姆］	Ω	V/A
电　　导	西[门子]	S	A/V
磁 通 量	韦[伯]	Wb	$V \cdot s$
磁通量密度，磁感应强度	特[斯拉]	T	Wb/m^2
电　　感	亨［利］	H	Wb/A
摄氏温度	摄 氏 度	℃	
光 通 量	流　　明	lm	$cd \cdot sr$
光 照 度	勒[克斯]	lx	lm/m^2
放射性活度	贝可[勒尔]	Bq	s^{-1}
吸收剂量	戈［瑞］	Gy	J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	J/kg

附表 12　　国际制（SI）词冠

倍数与分数	词冠名称	原文（法）	国际符号
10^{18}	艾(可萨)	exa	E
10^{15}	拍（它）	peta	P
10^{12}	太（拉）	téra	T
10^{9}	吉（加）	giga	G
10^{6}	兆	méga	M
10^{3}	千	kilo	k
10^{2}	百	hecto	h
10^{1}	十	déca	da
10^{-1}	分	déci	d
10^{-2}	厘	centi	c
10^{-3}	毫	milli	m
10^{-6}	微	micro	μ
10^{-9}	纳（诺）	nano	n
10^{-12}	皮（可）	pico	p
10^{-15}	非(母托)	femto	f
10^{-18}	阿（托）	atto	a

附表 13　　希 腊 字 母

斜体		读音	
大写	小写	汉	英
A	*α*	阿尔法	alpha
B	*β*	贝　塔	beta
Γ	*γ*	嘎　马	gamma
Δ	*δ*	德耳塔	delta
E	*ε*	厄普西龙	ePsilon
Z	*ζ*	截　塔	zeta
H	*η*	艾　塔	eta
Θ	*θ*, *ϑ*	西　塔	theta
I	*ι*	约　塔	iota
K	*χ*	卡　帕	kaPPa
Λ	*λ*	兰姆达	lambda
M	*μ*	谬	mu
N	*ν*	纽	nu
Ξ	*ξ*	克　西	xi
O	*o*	奥密克戎	omicron
Π	*π*	派	pi
P	*ρ*	洛	rho
Σ	*σ*, *ς*	西格马	sigma
T	*τ*	滔	tau
Υ	*υ*	由普西龙	uPsilon
Φ	*φ*, *φ*	费　衣	phi
X	*χ*	喜	chi
Ψ	*ψ*	普　西	psi
Ω	*ω*	欧米嘎	omega

附表 14　　常用物理量的法定计量单位与符号及应淘汰的计量单位与符号

量的名称	量的符号	法定计量单位与符号		应淘汰的计量单位与符号		
		单位名称	单位符号	单位名称	单位符号	用法定单位表示的形式或值
长　　度	l，（L）	*米	m	公尺	M	m
		厘米	cm	公分		cm
		毫米	mm	公厘		mm
面　　积	A，（S）	平方米	m^2			
		平方厘米	cm^2	平方英寸	in	6.452cm^2
		平方毫米	mm^2			
体积，容积	V	立方米	m^3			
		立方分米，升	dm^3，L	立升，公升	cc，c.c.	L
		立方厘米，（毫升）	cm^3（mL^3）			cm^3，mL
时　　间	t	*秒	s		S，(″)，sec	s
		分	min		(′)	
		[小]时	h		hr	
		天(日)	d			
速　　度	u，v，ω，c	米每秒	m/s	秒米，每秒米，米秒		m/s
[平面]角	α，β，γ，θ，φ等	弧　度	rad			
		度	(°)			
		[角]分	(′)			
		[角]秒	(″)			
频　　率	f，(υ)	赫[兹]	Hz			

续表

量的名称	量的符号	法定计量单位与符号		应淘汰的计量单位与符号		
		单位名称	单位符号	单位名称	单位符号	用法定单位表示的形式或值
旋转速度	n	转每分	r/min			
质量	m	*千克(公斤) 克 毫克	kg g mg	磅	KG, kilog lb	kg 0.453592 kg
密度	ρ	克每立方米 克每立方厘米	g/m³ g/cm³			
压力，压强	p	帕[斯卡] 千帕[斯卡]	Pa kPa	标准大气压 毫米汞柱 托 工程大气压 磅力每平方英寸	atm mmHg Torr at, kg/cm² Psi, P.S.i	101.325 kPa 133.322 Pa 133.322 Pa 98.0665 kPa 6894.7 kPa
[动力]粘度	η，(μ)	帕[斯卡]秒	Pa·s			
表面张力	γ，σ	牛[顿]每米	N/m			
功；能[量]；热，热量	W,(A)；E，(W)；Q	焦[耳] 电子伏	J eV	卡[路里]	cal	4.1868J
功率	P	瓦[特] 千瓦[特]	W kW	英制马力 米制马力 电工马力		745.700W 735.499W 746W

续表

量的名称	量的符号	法定计量单位与符号		应淘汰的计量单位与符号		
		单位名称	单位符号	单位名称	单位符号	用法定单位表示的形式或值
电　　流	I	*安[培]	A			
电荷[量]	Q	库[仑]	C			
电位，电压	V，U	伏[特]	V			
电　　容	C	法[拉]	F			
磁场强度	H	安[培]每米	A/m	奥斯特	Oe	79.5775 A/m
[直流]电阻	R	欧[姆]	Ω			
[直流]电导	G	西[门子]	s			
发光强度	I，(I_v)	*坎[德拉]	cd			
物质的量	n	*摩[尔]	mol	克分子 克原子 克当量 克式量		mol
物质B的浓度	C_B	摩[尔]每升	mol/L	克分子每升 克当量每升	M N	mol/L mol/L
摩尔质量	M	克每摩[尔]	g/mol			
摩尔体积	V_m	升每摩[尔]	L/mol			
质子[静止]质量	m_p	原子质量单位	u			
热力学温度	T	*开[尔文]	K	开氏度 绝对度	°K	K K
摄氏温度	t，θ	摄氏度	℃			

注　1.表中所列仅系举例，可根据需要与习惯构成组合单位或它们的倍数或分数单位。

2.[　]内的字，是在不致混淆的情况下可以省略的字。(　)的字为前者的同义语。

3.量的符号一律为斜体，单位的符号一律为正体。

4.有*的单位是国际单位制的基本单位。

附表 15　　有机试剂分子式与中文名称对照

$CO(NH_2)_2$　尿素	$C_7H_6O_2NH$　邻氨基苯甲酸
$CS(NH_2)_2$　硫脲	$H_2C_8H_4O_4$　苯二甲酸
$H_2C_2O_4$　草酸	$C_6H_6N_2S_3K$　铋试剂II
$HCOOH$　甲酸	$C_6H_5CH(OH)COOH$　苯乙醇酸（苦杏仁酸）
CH_3COOH　醋酸	$C_8H_6O_3BrH$　溴代苯乙醇酸
C_2H_5COOH　丙酸	C_9H_6NOH　8-羟基喹啉
$C_3H_6O_3H$　乳酸	$C_9H_4Br_2NOH$　5,7-二溴8-羟基喹啉
$H_2C_4H_4O_6$　酒石酸	$C_9H_4Cl_2NOH$　5,7二氯8-羟基喹啉
$H_3C_6H_5O_7$　柠檬酸	$C_{10}H_6NO_2H$　喹哪啶酸
$C_4H_6(NOH)_2$　丁二酮肟	$C_{10}H_6NOH$　二甲基8-羟基喹啉
C_5H_5N　吡啶	$C_{10}H_7O_3N_4H$　苦酮酸
C_6H_6　苯	$C_{10}H_{16}O_8N_2$　乙二胺四乙酸
C_6H_5OH　苯酚	$C_{12}H_8N_2$　邻菲罗啉
C_6H_5COOH　苯甲酸	$C_{12}H_{10}ONSH$　巯基乙酰替萘胺
$H_2C_4H_2O_4$　焦性五棓子酸	$HN(C_6H_2)_2(NO_2)_3$　二苦胺
$C_6H_8(NOH)_2$　环己酮二肟	$C_{13}H_{10}O_2NH$　钽试剂
$NaB(C_6H_5)_4$　四苯硼酸钠	$C_{14}H_{12}O_2NH$　α-安息香肟
$C_7H_4NS_2H$　2-巯基并苯噻唑	$C_{20}H_{16}N_4$　硝酸灵
$C_7H_4NS_2OH$　巯基并苯噻唑硫醇	$C_{23}H_{24}O_2N_4$　二安替比林甲烷
$C_7H_6O_2NH$　水杨醛肟	$C_{26}H_{30}O_2N_4$　二安替比林丙基甲烷

附表 16　　试剂缩写符号与中文名称对照

ACBK	酸性铬蓝K
ACDB	酸性铬深蓝
APANS	钍试剂
ARS	茜素红S
BPHA	N-苯基-苯甲酰羟胺（铪试剂）
BPR	溴邻苯三酚红
CAS	铬天青 S
Cit	柠檬酸
$DCyTA$	环已烷乙二胺四乙酸
DHAB	1-（2-羟基苯偶氮）-2-羟基萘
DTPA	二乙基三胺五乙酸
DSNADNS	铍试剂II
Den	二乙撑三胺
En	乙二胺
EBA	铬黑A
EBB	铬黑B
EBR	铬蓝黑R
EBT	铬黑T
EBSE	铬蓝SE
ECR	铬菁R
EDTA	乙二胺四乙酸（二钠盐）
EEDTA	乙醚二胺四乙酸
EGTA	乙二醇二乙醚二胺四乙酸
EHPG	N，N－乙烯双(邻羟苯甘氨酸)
EVB	铬紫B
Ferron	高铁试剂(7-碘-8羟基喹啉-5-磺酸)
GCR	甘氨酸甲酚红
GGNA	宫殿坚牢蓝GGNA-OF
HAA	乙酰丙酮
HBN	1-(2-羟基苯偶氮)-2-萘酚
HBR	1-(2-羟基苯偶氮)-间苯二酚
HBANS-3,6	2-羟基苯-1-羟基-8-氨基萘-3,6-二磺酸

续表

HBANS-5,7	2-羟基苯-1-羟基-8-氨基萘-5,7-二磺酸
HDNPAZOX	8-羟基-7-(2-羟基-3,5-二硝基苯偶氮)-5-磺酸喹啉
H_2D_2	双硫腙
HEDO	N,N′-双(2-羟基乙基)-二硫代草酰胺
HEDTA	2-羟乙基乙二胺三乙酸
8-HOx	8-羟基喹啉
HNA-2	3-羟基-2-萘羧酸
HPBN	1-(2-羟基-5-苯基－苯偶氮)-2-萘酚
HPBR	2-(2,4-二羟基苯偶氮)-4-苯基-1-羟基苯
HQSA	8羟基喹啉-5-磺酸
MAAR	4-(2-N-甲基新蔡碱偶氮)－间苯二酚
Morin	莫林(桑色素)
MTB	甲基百里香酚蓝
MTAHA	4-甲氧基-2-(4－甲基-2-噻唑偶氮)-苯酚
MX	紫尿酸铵
NA	萘偶氮羟基喹啉磺酸
NA-6S	8-羟基-7-(6-磺基-2-萘偶氮)-5-磺基喹啉
NRS	亚硝基R蓝
NTA	氮三乙酸
O-PAN	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚
P-PAN	4-(2-吡啶偶氮)-1-萘酚
PAC	2-(2-吡啶偶氮)-4-甲基苯酚
PAR	4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚
PAMA	1-(2-吡啶偶氮)-4-二甲氨基苯

续表

Penten	五乙撑六胺
1,10-Phen	1,10-菲啰啉
PC	金属酞(甲酚酞络合剂)
PR	邻苯三酚红
PV	邻苯二酚紫
SA	水杨酸(盐)
SSA	磺基水杨酸
SNAZOXS	7-(4磺酸基-1-萘偶氮)-8-羟基喹啉-5-磺酸
Tart	酒石酸
TAC	2-(2-噻唑偶氮)对甲酚
TAM	噻唑偶氮二甲氨基苯酚
TAN	1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚
TAN-6S	1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚-6-磺酸
TAR	4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚
TEA	三乙醇胺
Thoron	钍试剂
Tren	三(氮乙基)胺
Trien	三乙撑四胺
Tetren	四乙撑五胺
Tiron	钛铁试剂
TU	硫脲
TTHA	三乙撑四胺六乙酸
X,O	二甲酚橙
Zincon	锌试剂

附表 17　　对数表和反对数表

1 对数表

数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	尾数比例								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	173.	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5466	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5768	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	6	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	3884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	尾数比例								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	尾数比例								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1573	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
38	2399	2401	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	3553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	2	3	4	4	5	6
44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	尾数比例								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

参 考 文 献

[1] 王令今编，化学分析计算基础，化学工业出版社，1985。

[2] 中南矿冶学院分析化学教研室等编著，化学分析手册，北京科学出版社，1982。

[3] 冶金分析试剂的提纯与配制编写组，冶金分析试剂的提纯与配制，冶金工业出版社，1973。

[4] 杨湘庆，溶液浓度变换速算法，天津科学技术出版社，1981。

[5] 孙守田编，化验员基本知识，石油化学工业出版社，1977。

[6] Ю.Ю鲁利耶编，化学工作者手册，化学工业出版社，1957。

[7] (日)龚输善藏著，密度与浓度，（修订本）计量出版社，1981。

[8] 鞍钢第二炼钢厂中心化验室编，钢铁化验工读本（修订本），中国工业出版社，1970。

[9] 徐书坤等编，分析化学例题与习题，吉林人民出版社，1984。

[10] 张铁垣等编，化验员手册，水利电力出版社，1988。

[11] Лурье, Ю.Ю,Справочник по Аналитической Химии 5e, Москва:《ХИМИЯ》1979。

[12] 何泽人编译，无机化学制备手册，上册增订第二版，燃料工业出版社，1972。

[13] 印永嘉主编，大学化学手册，山东科技出版社，1985。

[14] 武汉大学分析化学教研室编，化学分析，上、下册，人民教育出版社，1972。

[15] 武汉大学主编，分析化学（第二版），高等教育出版社，1982。

[16] 吉林医科大学主编，医用基础化学，上册，人民卫生出版社，1978。

[17] 阿列克谢耶夫斯基E.B等，定量分析，中册（中译本），高等教育出版社，1954。

[18] 那金斯基Б.П著，分析化学引论，高等教育出版社，1957。

[19] 华中师范学院等编，分析化学，人民教育出版社，1981。

[20] 王明德编，分析化学，山东教育出版社，1983。

[21] （日）加藤忠藏著，理论分析化学，昭晃堂株式会社，东京，1974。

[22] Sutton, F., A Systematic Handbook of Volumetric Analysis, 13ed,Butterworths scientific publications, London, 1955。
[23] Фрити, Д.Ж., Шенк, Т. Колинественный анализ, Издательств«Мир», Москва, 1978。
[24] Bates, R. G., Determination of pH, 2nd ed, John wiley, New York, 1973。
[25] Day, R.A.Jr., Underwood, A.L. Quantita tive Analysis, 3rd ed, Prentice-Hall, Englewood, 1974, 4th ed, 1980。
[26] Dick, J. G., Analytical chemistry, McGraw-Hill, Tokyo, 1973。
[27] Kenner, C. T.,Busch, K. W. Quantitative Analysis, Macmillan, New York, 1979。
[28] Laitinen, H. A., Harris, W. E. Chemical Analysis, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 1979。
[29] Янсон, Э. Ю., Путнинь, Я. К. Теоретические основы аналитической химии, Высшая школа, Москва, 1980。
[30] 杭州大学化学系分析化学教研室编，分析化学手册，化学工业出版社，一分册，1979，二分册，1982。
[31] L.F 哈密尔登，S.G西姆普松合著，分析化学计算，化学工业出版社，1959。
[32] (捷)L.休哈，S.柯特尔里著，分析化学中的溶液平衡，(中译本)人民教育出版社，1979。
[33] 董维宪编，化学分析基础，上、下册，人民教育出版社，1982。
[34] Kolthoff, I.M., et al, Quantitative Chemical Analysis 4th ed, Macmillan, London, 1969。
[35] Meites, L.(Ed), Handbook of Analytical chemistry, McGaw-Hill, New York, 1963。
[36] Bishop, E., Indicators, Pergamon press, New York, 1972。
[37] Christiam, G.D., Analytical chemistry, 2nd ed,New

York John wiley 1977, 3rd ed 1980。
[38] Basstt, J. et al, Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th ed, Longman, London, 1978
[39] 常文保、李克安编，简明分析化学手册，北京大学出版社，1981。
[40] Dean, J. A., Lange's Handbook of Chemistry, 11ed McGaw-Hill, New York, 1973。
[41] A.A 格林贝克著，络合物化学概要，高等教育出版社，1965。
[42] A.E 马特耳、M.卡耳文著，金属螯合物化学，科学出版社，1965。
[43] Holzbecher, Z. et al., Handbook of organic Reagents in Inorganic Analysis, Horwood, Chichester, 1976。
[44] K. Б 雅齐米斯基著，络合物的不稳定常数，科学出版社，1960。
[45] D.D塔林著，化学反应的隐蔽与解蔽，科学出版社，1976。
[46] In czédy, J., Analytical Applications of Complex Equilibria, Horwood, Chichester, 1976。
[47] Sillén, L. G., Martell, A. E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes, 2nd ed, chemical society, London, 1964, Supplement Nol, 1971。
[48] 中山大学金属系编，稀土物理化学常数，冶金工业出版社，1978。
[49] 许伐辰巴赫著，络合滴定法，科学出版社，1960。
[50] (美)韦尔切F.J.著，乙二胺四乙酸在分析化学中的应用，科学出版社，1964。
[51] 杨德俊编著，络合滴定的理论和应用，国防工业出版社，1965。
[52] 彭崇慧、张锡瑜编著，络合滴定原理，北京大学出版社，1981。
[53] 建筑材料研究院，水泥快速分析，中国建筑工业出版社，1971。
[54] 日本分析化学会编，错形成反应，丸善株式会社，东京，1974。
[55] 薛华编著，分析化学，清华大学出版社，1986。
[56] Ringboin, A., Complexation in Analytical Chemistry, Interseience, New York, 1963。

[57] PŸibil, R.,Analytical Applications of EDTA and Related Compounds, Pregamon press,New York,1972。
[58] 王惠忠主编，有机化学与试剂，中国建筑工业出版社，1987。
[59] 李寿禄编，物理化学，化学工业出版社，1986。
[60] 南京医学院主编，分析化学，人民卫生出版社，1979。
[61] 复旦大学化学系物理化学教学组编，物理化学，下册，人民教育出版社，1978。
[62] 傅鹰编著，化学热力学导论，科学出版社，1981。
[63] (苏)МИ安特罗波夫著,理论电化学，高等教育出版社，1982。
[64] (美)I.M柯尔蜀夫，N.H富尔曼著，电位滴定，中国工业出版社，1962。
[65] Rthur, A.,Vegel, I.A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 2rd ed, Longmans, London, 1961。
[66] Kotrlý, S., Šůcha, L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry, Horwood, Chichester, 1985。
[67] 武汉大学等编，无机化学，二版，上、下册，高等教育出版社，1983。
[68] 陈荣三等编，无机及分析化学，二版，高等教育出版社，1985。
[69] 无机化学编写组编，无机化学，上册，人民教育出版社，1978。
[70] 杭州大学化学系分析化学教研室编，分析化学手册，第三分册，化学工业出版社，1983。
[71] 上钢一厂、上海师大合编，钢铁化学分析，上海人民出版社，1977。
[72] 上海第一医学院主编，分析化学，人民卫生出版社，1980。
[73] Цитович, И. К., Курс аналитической химии, 4е, Высшая школа, Москва, 1977。
[74] I.M柯尔蜀夫，V.A斯登格著，容量分析.卷一，科学出版社，1964。
[75] 浙江大学分析化学教研组编，分析化学习题集，人民教育出版社，1980。
[76] 武汉大学化学系编，分析化学习题解，吉林人民出版社，1981。
[77] 成文等编，合金钢化学分析，冶金工业出版社，1978。

[78] 戴莫夫A.M著，矿石与金属工业分析，(中译本)下册，高等教育出版社，1954。

[79] 武汉大学化学系编著，稀土元素分析化学，上册，科学出版社，1981。

[80] 株州冶炼厂等编，有色冶金元素分离与测定，冶金工业出版社，1979。

[81] 冯师颜编，误差理论与实验数据处理，科学出版社，1964。

[82] 刘智敏编著，误差和数据处理，原子能出版社，1981。

[83] 中国科学院数学研究所统计组编，常用数理统计方法，科学出版社，1973。

[84] 邓勃编著，数理统计方法在分析测试中的应用，化学工业出版社，1984。

[85] 中国进出口商口检验总局编，进出口钢材化学分析，中国对外贸易出版社，1983。

[86] 李震夏编，数值修约与数值表示，冶金工业出版社，1986。

[87] 国家标准局，量和单位(修订本)，中国标准出版社，1987。

[88] 杜荷聪、王启尧编，国际单位制的实际应用，计量出版社，1983。

[89] 刘天和编，物理化学和分子物理学的量和单位，计量出版社，1984。

[90] 李慎安、陈维新编著，法定计量单位实用指南，中国计量出版社，1986。

[91] 张铁垣，分析化学中的法定计量单位，水利电力出版社，1987。

[92] 彭崇慧等，定量化学分析简明教程，北京大学出版社，1985。

元素周期表

元素符号
原子序数 → 19 K ← 外圈电子的构型（括号指可能的构型）
元素名称（注*的是人造元素） → 钾 ← $4s^1$
39.0983(1)
原子量

注：
原子量录自1985年国际原子量表，以 $^{12}C=12$ 为基准。原子量末位数的准确度加注在其后括号内。

周期	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 0	电子层	0族电子数
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.00794(7)																	2 He 氦 $1s^2$ 4.002602(2)	K	2
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941(2)	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012182(3)											5 B 硼 $2s^22p^1$ 10.811(5)	6 C 碳 $2s^22p^2$ 12.011(1)	7 N 氮 $2s^22p^3$ 14.006747(7)	8 O 氧 $2s^22p^4$ 15.9994(3)	9 F 氟 $2s^22p^5$ 18.9984032(9)	10 Ne 氖 $2s^22p^6$ 20.1797(6)	L K	8 2
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.98976(6)	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.3050(6)											13 Al 铝 $3s^23p^1$ 26.981539(5)	14 Si 硅 $3s^23p^2$ 28.0855(3)	15 P 磷 $3s^23p^3$ 30.973762(4)	16 S 硫 $3s^23p^4$ 32.066(6)	17 Cl 氯 $3s^23p^5$ 35.4527(9)	18 Ar 氩 $3s^23p^6$ 39.948(1)	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.0983(1)	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.078(4)	21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.955910(9)	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.88(3)	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.9415(1)	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 51.9961(6)	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.93805(1)	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.847(3)	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93320(1)	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.69(1)	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.546(3)	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.39(2)	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.723(4)	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.61(2)	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92159(2)	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.96(3)	35 Br 溴 $4s^24p^5$ 79.904(1)	36 Kr 氪 $4s^24p^6$ 83.80(1)	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.4678(3)	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62(1)	39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.90585(2)	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.224(2)	41 Nb 铌 $4d^45s^1$ 92.90638(2)	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.94(1)	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ (98)	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.07(2)	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.90550(3)	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.42(1)	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.8682(2)	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.41(8)	49 In 铟 $5s^25p^1$ 114.82(1)	50 Sn 锡 $5s^25p^2$ 118.710(7)	51 Sb 锑 $5s^25p^3$ 121.75(3)	52 Te 碲 $5s^25p^4$ 127.60(3)	53 I 碘 $5s^25p^5$ 126.90447(3)	54 Xe 氙 $5s^25p^6$ 131.29(2)	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.90543(5)	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.327(7)	57—71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.49(2)	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9479(1)	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.85(3)	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.207(1)	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2(3)	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.22(3)	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.08(3)	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 196.96654(3)	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.59(3)	81 Tl 铊 $6s^26p^1$ 204.3833(2)	82 Pb 铅 $6s^26p^2$ 207.2(1)	83 Bi 铋 $6s^26p^3$ 208.98037(3)	84 Po 钋 $6s^26p^4$ (210)	85 At 砹 $6s^26p^5$ (210)	86 Rn 氡 $6s^26p^6$ (222)	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ (223)	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0254	89—103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𬬭 * $(6d^27s^2)$ (261)	105 Ha 𨧀 * $(6d^37s^2)$ (262)	106 Unh * $(6d^47s^2)$ (263)	107 Uns * $(6d^57s^2)$ (262)	108 Uno * $(6d^67s^2)$ (265)	109 Une * $(6d^77s^2)$ (266)											

镧系	57 La 镧 $5d^16s^2$ 138.9055(2)	58 Ce 铈 $4f^15d^16s^2$ 140.115(4)	59 Pr 镨 $4f^36s^2$ 140.90765(3)	60 Nd 钕 $4f^46s^2$ 144.24(3)	61 Pm 钷 $4f^56s^2$ (145)	62 Sm 钐 $4f^66s^2$ 150.36(3)	63 Eu 铕 $4f^76s^2$ 151.965(9)	64 Gd 钆 $4f^75d^16s^2$ 157.25(3)	65 Tb 铽 $4f^96s^2$ 158.92534(3)	66 Dy 镝 $4f^{10}6s^2$ 162.50(3)	67 Ho 钬 $4f^{11}6s^2$ 164.93032(3)	68 Er 铒 $4f^{12}6s^2$ 167.26(3)	69 Tm 铥 $4f^{13}6s^2$ 168.9342(3)	70 Yb 镱 $4f^{14}6s^2$ 173.04(3)	71 Lu 镥 $4f^{14}5d^16s^2$ 174.967(1)
锕系	89 Ac 锕 $6d^17s^2$ (227)	90 Th 钍 $6d^27s^2$ 232.0381(1)	91 Pa 镤 $5f^26d^17s^2$ 231.03588(2)	92 U 铀 $5f^36d^17s^2$ 238.0289(1)	93 Np 镎 $5f^46d^17s^2$ 237.0482	94 Pu 钚 $5f^67s^2$ (239)	95 Am 镅 * $5f^77s^2$ (243)	96 Cm 锔 * $5f^76d^17s^2$ (247)	97 Bk 锫 * $5f^97s^2$ (247)	98 Cf 锎 * $5f^{10}7s^2$ (252)	99 Es 锿 * $5f^{11}7s^2$ (252)	100 Fm 镄 * $5f^{12}7s^2$ (257)	101 Md 钔 * $(5f^{13}7s^2)$ (256)	102 No 锘 * $(5f^{14}7s^2)$ (259)	103 Lr 铹 * $(5f^{14}6d^17s^2)$ (260)

* 1.这是1983年美国化学会选定一种顺序的新标法，[美]物理化学手册(66版，1985～1986年)中已被采用。

[General Information]
书名=化学分析计算手册
作者=
页数=576
SS号=10330837
出版日期=

封面
书名
版权
前言
目录
正文
封底