

揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

教 案

系（部）： 化学工程系

讲授课程： 化工计算

任课教师： 王宜民

专业班级： 应用化工技术

揭阳职业技术学院化学工程系

应用化工技术教研室

化工计算课程综述

一、本课程的主要内容

随着计算机科学与技术的高速发展及其与传统化学、化工学科的不断交叉、渗透与整合，现代计算机技术正在化学、化工专业的科研、生产、教学中起到日益重要的作用。计算机在化学、化工专业的应用已不仅局限于传统的办公、图形处理等范围。在化学品开发、反应机理研究、设备设计、过程控制、工艺优化、辅助教学等领域，计算化学和计算化学工程的重要作用日益凸显。对于化学、化工专业的学生和科研人员，熟练应用计算机解决学习、科研、工作中面临的各种问题已成为必备的基本技能。

二、本课程与其他课程的关系

本课程是一门综合性技能课与其它课程，能同很多门检测课程建立联系，但都比其它课程更注重基础和技能的培养。课程以实际分析检测中的应用例子为对象，在叙述和分析中将实验设计与数据处理、化学化工计算通过学习，使学生应用计算机解决分析化学、仪器分析领域一些常见问题的能力在实践中得到培养和提高，并对化工常用软件有较好的了解和掌握，是化工类专业的专业选修课程。

三、本课程的现状

《化工计算》是应用化工技术、商检技术专业一门实用性较强的技能课。课程内容与工作岗位对接性强，是新开课，课程教学经验还需要累积。

四、本课程的发展

努力方向：

- a、采用项目式教学，将教学内容项目化；

授课日期 第 1-3 周

教案编号 01

课程名称	化工计算	专业班级	应化、商检
教材名称	自编讲义		
授课题目	分析检测通用计算		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 上机 (<input checked="" type="checkbox"/>); 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()		
教学目的	<ul style="list-style-type: none"> ● 1、了解分析化学常用计量单位。 ● 2、掌握化学分析中常用的溶液浓度表示方法。 ● 3、掌握分析化学计算基础。 		
教学重点	<ul style="list-style-type: none"> ● 掌握化学分析中常用的溶液浓度表示方法。 ● 掌握分析化学计算基础。 		
教学难点	<ul style="list-style-type: none"> ● 学会用电脑完成溶液配制的相关计算 		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 () ; 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 ()	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input checked="" type="checkbox"/>); 标本 () ; 实物 () ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学过程 时间安排	6 学时		
思考题			

化验分析数据处理及结果计算

本章教学目的：

- 1、了解分析化学常用计量单位。
- 2、掌握化学分析中常用的溶液浓度表示方法。
- 3、掌握分析化学计算基础。
- 4、掌握可疑值概念，分析数据的取舍方法 4d、Q 检验法、Grubbs 法，它们的特点及相互关系。
- 5、理解平均值精密度的表示方法，平均值的置信区间。

教学重点与难点：溶液浓度表示方法；滴定分析结果计算；可疑数据的取舍。

教学内容：

第一节 分析化学中的计量关系

一、法定计量单位

什么是法定计量单位？

法定计量单位：由国家以法令形式规定使用或允许使用的计量单位。

我国的法定计量单位：以国际单位制单位为基础，结合我国的实际情况制定。

国际单位制 SI—International System of Units

SI 基本单位

量的名称	单位名称	符号	量的名称	单位名称	符号
长度	米	m	时间	秒	s
热力学温度	开[尔文]	K	光强度	坎[德拉]	cd
质量	千克(公斤)	kg	电流	安[培]	A
物质的量	摩[尔]	mol			

简单介绍 SI 基本单位。

二、分析化学中常用法定计量单位

1、**物质的量：**用符号 n_B 表示，单位为摩尔 (mol)。

规定：1mol 是指系统中物质单元 B 的数目与 0.012kg 碳-12 的原子数目 (6.02×10^{23}) 相等。

物质基本单元：可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子和这些粒子的特

定组合。

例如： H_2O 为基本单元，则 0.018kg 水为 1mol 水。

H_2SO_4 为基本单元，则 0.098kg H_2SO_4 为 1mol。

$1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ 为基本单元，则 0.098kg H_2SO_4 为 2mol

由此可见：相同质量的同一物质，由于所采用基本单元不同，其物质的量也不同。

表示方法：1 mol H 其质量为 1.008g；

1 mol H_2 其质量为 2.016g；

1 mol $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ 其质量为 53.00g；

1 mol $1/5 \text{KMnO}_4$ 其质量为 31.60g。

2、质量 (m)： 单位为千克 (kg)；克 (g)；毫克 (mg)；微克 (μg)。

$1\text{kg} = 1000\text{g} = 1 \times 10^6\text{mg} = 1 \times 10^9 \mu\text{g}$

3、体积 (V)： 单位为米³ (m^3)

分析化学中：升 (L)；毫升 (ml)；微升 (μl)。

$1\text{m}^3 = 1000\text{L} = 1 \times 10^6\text{ml} = 1 \times 10^9 \mu\text{l}$

4、摩尔质量 (M_B)： 单位为千克/摩 (kg/mol)，常用 g/mol 表示。

$$M_B = \frac{m}{n_B}$$

介绍 p185 页表 5-7，常用物质的摩尔质量。

5、摩尔体积 (V_m)： 单位为 m^3/mol ；常用 L/mol。

理想气体：22.4L/mol。

$$V_m = \frac{V}{n_B}$$

6、密度 (ρ)： kg/ m^3 ；g/ cm^3 ；g/ml。

7、元素的相对原子质量 (A_r)

指元素的平均原子质量与 ^{12}C 原子质量的 1/12 之比。

8、物质的相对分子质量 (M_r)，即以前的分子量。

指物质的分子或特定单元平均质量与 ^{12}C 原子质量的 1/12 之比

三、分析化学计算基础

四、溶液浓度表示方法

1、物质的量浓度

物质的量浓度 = 物质的量/混合物的体积

$$c_B = n_B/V$$

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;

V—混合物(溶液)的体积, L

B—基本单元

2、质量分数

B的质量分数 = B的质量/混合物的质量

ω_B 表示, 量纲为1。

$$\omega_{(HCl)}=0.38 \text{ 或 } \omega_{(HCl)}=38 \%$$

质量分数表示: mg/g、 μ g/g、ng/g

3、质量浓度

B的质量浓度 = B的质量/混合物的体积

ρ_B 表示, 单位为g/L或mg/L、 μ g/L、ng/L。

$$\rho_B = m_B/V$$

式中:

ρ_B —物质B的质量浓度, g/L;

m_B —物质B的质量, g;

V—混合物(溶液)的体积, L。

4、体积分数

B的体积分数 = 混合前B的体积/混合物的体积

φ_B 表示, 量纲为1。

$$\varphi(C_2H_5OH)=0.70 \text{ 或 } \varphi(C_2H_5OH)=70 \%$$

质量分数表示: mg/g、 μ g/g、ng/g。

5、比例浓度

容量比浓度：液体试剂相互混合的表示方法。

(1+5)HCl: 1 体积浓盐酸与 5 体积蒸馏水混合。质量比浓度：两种固体试剂相互混合的表示方法。

(1+100)钙指示剂-氯化钠混合试剂—1 单位质量的钙指示剂与 100 个单位的氯化钠相互混合。

6、滴定度(Titer)

滴定度有两种表示方法：

(1) T_s : 每毫升标准溶液中所含滴定剂(溶质)的克数表示浓度。单位 g/mL。

$$T_s = \frac{\text{溶质的质量}}{\text{溶液的体积}} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (ml)}}$$

例如： $T_{\text{HCl}} = 0.001012\text{g/ml}$ 的 HCl 溶液，表示每毫升此溶液含有 0.001012g 纯 HCl。

(2) $T_{S/X}$: 以每毫升标准溶液所相当的被测物的克数表示的浓度。

S: 代表滴定剂的化学式。

X: 代表被测物的化学式。

$$T_{S/X} = \frac{\text{被测物的质量}}{\text{标准溶液的体积}} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (ml)}}$$

$T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.005316\text{g/mol}$ HCl 溶液，表示每毫升此 HCl 溶液相当于 0.005316g Na_2CO_3 。这种滴定度表示法对分析结果计算十分方便。

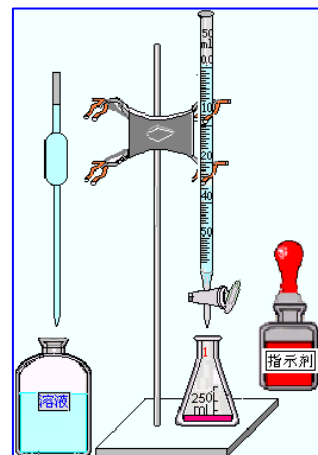
第二节 滴定分析结果计算

一、滴定分析计算的依据

1、滴定：将试样制备成溶液置于三角瓶中，再将另一种已知准确浓度的试剂溶液（标准溶液）由滴定管滴加到待测组分的溶液中去，直到所加标准溶液和待测组分恰好完全定量反应为止。

2、仪器与试剂：

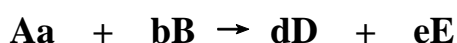
滴定管、三角瓶、标准溶液、
被测溶液、指示剂



3、滴定分析法 (titrimetric analysis)：根据滴定反应的化学计量关系、标准溶液的浓度和体积用量，计算出被测组分含量的定量分析方法。

假如选取分子、离子或原子作为反应物的基本单元，此时滴定分析结果计算的依据为：当滴定到化学计量点时，它们的物质的量之间关系恰好符合其化学反应所表示的化学计量关系。

(1) 待测物的物质的量 n_A 与滴定剂的物质的量 n_B 的关系：



待测物溶液的体积为 V_A ，浓度为 c_A ，到达化学计量点时消耗了浓度为 c_B 的滴定剂的体积为 V_B ，则：

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B$$

浓度高的溶液稀释为浓度低的溶液，可采用下式计算：

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \text{ 式中： } c_1、V_1 \text{—稀释前某溶液的浓度和体积；}$$

$$c_2、V_2 \text{—稀释后所需溶液的浓度和体积。}$$

实际应用中，常用基准物质标定溶液的浓度，而基准物往往是固体，因此必须准确称取基准物的质量 m ，溶解后再用于标定待测溶液的浓度。

(2) 待测物含量的计算

滴定分析中计算被测物含量的一般通式：

若称取试样的质量为 m_s ，测得待测物的质量为 m_A ，则待测物 A 的质量分数为： $w_A = \{a/b(c_B V_B M_A)\}/m_s \times 100\%$

二、标准溶液浓度的计算

1、标准溶液浓度的计算

例1：配制 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 250.0 mL ，需称取多少克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ？

解：已知 $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.2500 \text{ L} \times 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.471 \text{ (g)}$$

配制方法：准确称量 1.47g(±10%) K₂Cr₂O₇ 基准物质于容量瓶中，溶解定容，再计算出其准确浓度。例 2：已知浓盐酸的密度为 1.19g·mL⁻¹，其中 HCl 含量为 37%。计算：

(1) 浓盐酸的浓度（物质的量浓度）；

(2) 欲配制浓度为 0.1mol·L⁻¹ 的稀盐酸 1.0×10³mL，需要量取浓盐酸多少毫升？(c_{HCl} = 12 mol·L⁻¹)

(1) 解：已知 M_{HCl} = 36.46 g·mol⁻¹ c_{HCl} = (1.19g·mL⁻¹ × (1.0 × 10³mL) × 0.37) / 36.46 g·mol⁻¹ = 12 mol·L⁻¹

(2) 解：根据稀释定律

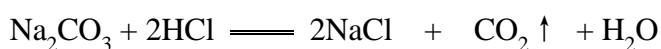
$$(n_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (n_{\text{HCl}})_{\text{后}} \quad (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{前}} = (c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})_{\text{后}}$$

$$V_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1.0 \times 10^3 \text{ mL}) / 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8.4 \text{ mL}$$

用 10mL 量筒量取 9mL 浓盐酸，注入 1000mL 水中，摇匀，贴上标签，备用。2、标定溶液浓度的有关计算

例 3：用基准无水碳酸钠标定 HCl 溶液的浓度，称取 0.2023g Na₂CO₃，滴定至终点时消耗 HCl 溶液 37.70mL，计算 HCl 溶液的浓度。

解：已知 M_{Na₂CO₃} = 105.99 g·mol⁻¹



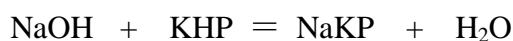
$$c_{\text{HCl}} = 2 (m/M)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / V_{\text{HCl}} \quad c_{\text{HCl}} = 2 \times (0.2023\text{g} / 105.99\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 37.70 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$= 0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 4：要求在标定时用去 0.10mol·L⁻¹ NaOH 溶液 20~25mL，问应称取基准试剂邻苯二甲酸氢钾（KHP）多少克？如果改用草酸（H₂C₂O₄·2H₂O）作基准物质，又应称取多少克？（要求相对误差小于 0.1%）

$$n_{\text{KHP}} = n_{\text{NaOH}}$$

解：已知 M_{KHP} = 204.22 g·mol⁻¹



$$m_{\text{KHP}} = (cV)_{\text{NaOH}} M_{\text{KHP}}$$

(1) V=20mL

$$m_{\text{KHP}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.41 \text{ g}$$

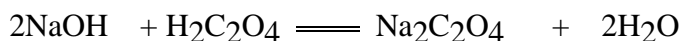
(2) V=25mL

$$m_{\text{KHP}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{KHP}} = 0.51\text{g}$$

同理计算以草酸为基准物质情况。

$$\text{已知 } M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 126.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$(1) V=20\text{mL}, m = 0.13\text{g}$$

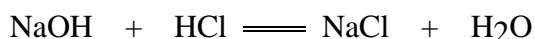
$$(2) V=25\text{mL}, m = 0.16\text{g}$$

由此可知：在标定同一浓度的NaOH溶液时，若分析天平的绝对称量误差一定时，采用摩尔质量较大的邻苯二甲酸氢钾作为基准试剂，可以减少称量的相对误差。

如何配制 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液？称取 120gNaOH 固体，溶于 100mL 水中，摇匀，注入聚乙烯容器中，密闭放置清亮。用塑料管虹吸 5mL 上层清液，注入 1000mL 无二氧化碳的水中，摇匀，贴上标签备用。

例5：准确量取30.00mL HCl溶液，用 $0.09026\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定，到达化学计量点时消耗NaOH溶液的体积为31.93mL，计算HCl溶液的浓度。

解：



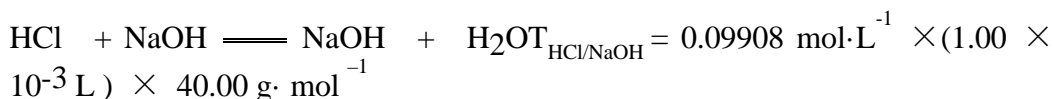
$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$c_{\text{HCl}} = 0.09026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 31.93\text{mL} / 30.00\text{mL} = 0.09908 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3、物质的量浓度与滴定度之间的换算

例6：HCl标准溶液的浓度为 $0.09908 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，HCl标准溶液对NaOH的滴定度 $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 为多少？

$$\text{解：已知 } M_{\text{NaOH}} = 40.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



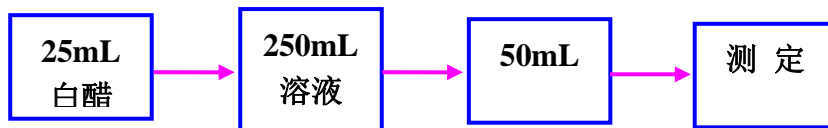
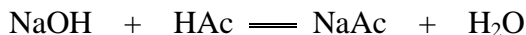
$$T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0.00396 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

三、滴定分析法计算实例

例7：准确移取食用白醋25.00mL，置于250mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度、

摇匀。用50mL移液管称取上述溶液，置于250mL三角瓶中，加入酚酞指示剂，用0.1000mol·L⁻¹NaOH标准溶液滴定至微红色，计算每100mL食用白醋中含醋酸的质量。

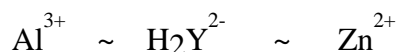
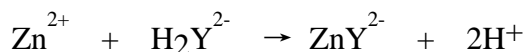
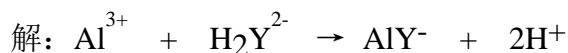
解：



- (1) 50mL 溶液中 HAc 浓度：
- (2) 25mL 白醋中 HAc 浓度：
- (3) 100mL 食用白醋中含醋酸的质量。

$M_{\text{HAc}} = 60.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 例 8：测定铝盐中铝含量。称取样品 0.2500g，溶解后加入 EDTA 标准溶液， $c_{(\text{EDTA})} = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $V_{(\text{EDTA})} = 25.00 \text{ mL}$ 。选择适当条件，用

$c_{(\text{Zn}^{2+})} = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液返滴定，用去 $V_{(\text{Zn}^{2+})} = 21.50 \text{ mL}$ ，求铝的含量？



$$n_{(\text{EDTA})} = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{(\text{Zn}^{2+})} = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 21.50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.43 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{(\text{EDTA})} = n_{(\text{Zn}^{2+})} + n_{(\text{Al}^{3+})} \quad n_{(\text{Al}^{3+})} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} - 0.43 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.82 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{铝的含量} = \{ (26.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.82 \times 10^{-3} \text{ mol}) / 0.2500 \text{ g} \} \times 100\%$$

$$\text{铝的含量} = 8.85\%$$

第三节 分析结果数据处理

一、分析结果的判断

可疑值：在消除了系统误差后，所测得的数据出现显著的特大值或特小值，

这样的数据是值得怀疑的。

对可疑值应做如下判断：

- 1、分析实验中，已然知道某测定值是操作中的过失所造成的，应立即将此数据弃去。
- 2、找不出可疑值出现的原因，不应随意弃去或保留，而应按照下面介绍的方法来取舍。

二、分析结果数据的取舍

1、4d 法：也称“4 乘平均偏差法”。

例 1：我们测得一组数据如下表示：

测得值	30.18	30.56	30.23	30.35	30.32	$\bar{X} = 30.27$
$d = x_i - \bar{x} $	0.09		0.04	0.08	0.05	$\bar{d} = 0.065$

从上表可知 30.56 为可疑值。

①求可疑值以外其余数据的平均值：

$$\bar{X} = \frac{30.18 + 30.23 + 30.35 + 30.32}{4} = 30.27$$

②求可疑值以外其余数据的平均偏差：

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4|}{n} = \frac{0.09 + 0.04 + 0.08 + 0.05}{4} = 0.065$$

③求可疑值和平均值之间的差值：

$$30.56 - 30.27 = 0.29$$

④将平均偏差 d 乘 4，再和求出的差值比较，若差值 $\geq 4d$ 则弃去，若小于 $4d$ 则保留。

$$4d = 4 \times 0.065 = 0.26 < 0.29$$

所以 30.56 值该弃去。

4d 法适用于测定 4 到 6 个数据的测量实验中。

2、Q 检验法

Q 检验法的步骤如下：

①将测定数据按大小顺序排列，即 $x_1、x_2、\dots、x_n$

②计算可疑值与最邻近数据之差，除以最大值与最小值之差，所得商称为 Q 值。

可疑值出现在首项:

$$Q \text{ 计算} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_1)$$

可疑值出现在末项:

$$Q \text{ 计算} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (\text{检验 } x_n)$$

查表 8-1: $Q \text{ 计算} \geq Q$, 弃去

$Q \text{ 计算} < Q$, 保留

表 8-1: 舍弃商 Q 值表 (置信度 90% 和 95%)

例如: 标定 NaOH 标准溶液时测得 4 个数据, 试用 Q 检验法确定 0.1019 数据是否应舍去? 置信度 90%。

解: 排列 0.1012, 0.1014, 0.1016, 0.1019

$$\text{计算: } Q \text{ 计算} = \frac{0.1019 - 0.1016}{0.1019 - 0.1012} = \frac{0.0003}{0.0007} = 0.43$$

查 Q 表: 4 次测定的 Q 值 = 0.76, $0.43 < 0.76$, 故数据 0.1019 不能弃去。

3、4d 法和 Q 检验法的比较

相同处: 从误差出现的机率考虑。

不同处: 4d 法将可疑数据排除在外, 方法简单只适合处理一些要求不高的实验数据。 Q 检验法准确性相对较高, 方法也是简单易行。

三、平均值精密度的表示方法:

平均值精密度: 为说明平均值之间的精密度, 用平均值的标准差 (S_x) 表示。

复习前面学过的:

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = |\sum di|/n$$

$$\text{标准偏差 } S = \{ \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \}^{1/2} = \{ \sum d^2 (n - 1) \}^{1/2}$$

\bar{d} 和 S 计算出以后, 只不过解决了个别测定和它们平均值之间的偏差, 那么平均值不是真实值, 平均值与真实值之间的误差是怎样处理的呢?

数理统计方法已证明:

$$S_x = S / n^{1/2}$$

S_x : 平均值的标准偏差

S 为: 准偏差, n 为测定次数

S_x 代表平均值与真实值之间的接近程度。

即真实值 $\approx \bar{x} \pm S_x$

[讨论]:

①增加测定次数可以提高测量的精密度, 使所得的平均值更接近真实值。

②当 $n > 10$ 时, $S_x \downarrow$ 慢。

③当 $n > 5$ 时, S_x 几乎没有什么变化, 实际分析中测定次数大都在 5 次左右。

例如: 进行污水中铁含量测定, 结果如下:

67.48 67.47 67.47 67.43 67.40 mg/L

求: 平均偏差、标准偏差和平均值的标准偏差。

解: Fe, mg/L	$ d_i = x - \bar{x} $	$d^2 = (x - \bar{x})^2$
67.48	0.03	= 0.0009
67.47	0.02	0.0004
67.47	0.02	0.0004
67.43	0.02	0.0004
67.40	0.05	0.0025
$\bar{X} = 67.45$	$\Sigma d = 0.14$	$\Sigma d^2 = 0.0046$

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{\Sigma |d|}{n} = \frac{0.14}{5} = 0.028$$

$$\text{标准偏差 } S = \frac{\Sigma d^2}{n - 1} = \frac{0.0046}{5 - 1} = 0.034$$

$$\text{平均值的标准偏差: } S_x = \frac{S}{n} = \frac{0.034}{5} = 0.015$$

四、平均值的置信区间

偶然误差在分析操作中是无法避免的。例如一个很有经验的人, 进行很仔细的操作, 对同一试样进行多次分析, 得到的分析结果仍不能完全一致, 进行多次测定的结果绘成曲线后会发现一些规律:

正误差和负误差出现的几率相等。

小误差出现的次数多，大误差出现次数少。

置信度 **P**：是指测量结果的准确性有的可靠程度，又称置信水平。它是由分析工作者根据对测定的准确的要求来确定的。

置信系数 **t**：查表 P348 表 8-3

例： $P = 95\%$ ， $n = 5$ ，则 $t = 2.78$

平均值的置信区间：在一定置信度下，以平均值为中心包括真实值的可能范围称为平均值的置信区间，又称为可靠性区间界限。

$$\text{平均值的置信区间} = \bar{X} \pm t S / n^{1/2} = \bar{X} \pm t S_x$$

\bar{X} ：平均值 **t**：置信系数

S：标准偏差 **S_x**：平均值的标准偏差

n：测定次数

例：在测定水中镁杂质含量，测定结果如下所示。

测定结果, mg/L	$d = (x - \bar{x})$	$d^2 = (x - \bar{x})^2$
60.04	0.01	0.0001
60.11	0.06	0.0034
60.07	0.02	0.0004
60.03	0.02	0.0004
60.00	0.05	0.0025
$\bar{X} = 60.05$	$\Sigma d = 0.16$	$\Sigma d^2 = 0.0070$
Σd^2	0.0070	
$S = \frac{\Sigma d^2}{n-1} = \frac{0.0070}{5-1} = 0.04$		
$P = 95\%$	$f = 5 - 1 = 4$	

$$\text{置信区间} = \bar{X} \pm t S / n^{1/2} = 60.05 \pm 2.78 \times 0.04 / 5^{1/2} = 60.05 \pm 0.05$$

真实值落在 60.00 ~ 60.10 范围内

此例说明通过 5 次测定，有 95% 的可靠性认为镁杂质的含量是在 60.00mg/L 至 60.10mg/L 之间。

讲课后评：平均值精密度的概念，教材中讲解的很模糊，需要在讲课中明确。

授课日期 第 4-6 周

教案编号 02

课程名称	化工计算	专业班级	应化、商检
教材名称	自编讲义		
授课题目	分析检测通用计算		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 上机 (<input checked="" type="checkbox"/>); 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()		
教学目的	<ul style="list-style-type: none"> ● 1、滴定分析的计算原理 ● 2、滴定分析计算 Excel 化 		
教学重点	<ul style="list-style-type: none"> ● 滴定分析的计算原理 		
教学难点	<ul style="list-style-type: none"> ● 学会用电脑完成滴定分析的相关计算 		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 () ; 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 ()	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input checked="" type="checkbox"/>); 标本 () ; 实物 () ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学过程 时间安排	6 学时		
思 考 题			

化工计算滴定分析检验数据处理分析案例一

EDTA标准滴定溶液的标定

	1	2	3	4
m倾样前/g	31.1372	29.6418	28.1453	26.6050
m倾样后/g	29.6418	28.1453	26.605	25.1526
m(氧化锌)/g	1.4954	1.4965	1.5403	1.4524
移取试液体积/mL	25.00	25.00	25.00	25.00
滴定管初读数/mL	0.00	0.00	0.00	0.00
滴定管终读数/mL	34.75	34.85	35.86	33.80
滴定消耗EDTA体积/mL	34.75	34.85	35.86	33.80
体积校正值/mL	-0.100	-0.100	-0.100	-0.100
溶液温度/℃	16	16	16	16
温度补正值	0.64	0.64	0.64	0.64
溶液温度校正值/mL	0.022	0.022	0.023	0.022
实际消耗EDTA体积/mL	34.67	34.77	35.78	33.72
空白/mL	0.00			
c/mol/L	0.052991	0.052878	0.052888	0.052918
c平/mol/L	0.05292			
相对极差/%	0.21			

硫酸镍的测定

项目	1	2	3
m倾样前/g	130.3605	127.3308	124.4104
m倾样后/g	127.3308	124.4104	121.5220
m(硫酸镍溶液)/g	3.0297	2.9204	2.8884
滴定管初读数/mL	0.00	0.00	0.00
滴定管终读数/mL	25.78	25.11	24.67
滴定消耗EDTA体积/mL	25.78	25.11	24.67
体积校正值/mL	-0.090	-0.090	-0.090
溶液温度/°C	16	16	16
温度补正值	0.64	0.64	0.64
溶液温度校正值/mL	0.016	0.016	0.016
实际消耗EDTA体积/mL	25.71	25.04	24.60
c (EDTA)/mol/L	0.05292		
w(Ni)/g/kg	26.352	26.626	26.447
\bar{w} (Ni)/g/kg	26.47		
相对极差/%	1.03		

结果准确度和精密度

	选手数据	真值	相对误差/极差%
标液浓度相对极差/%=	0.21		0.215
$c^{\text{平}}$ /mol/L=	0.05292	0.053054	(0.255)
样液浓度相对极差/%=	1.03		1.032
$w^{\text{平}}$ (Ni)/g/kg=	26.47	26.408	0.254

化工计算滴定分析数据处理与分析案例二

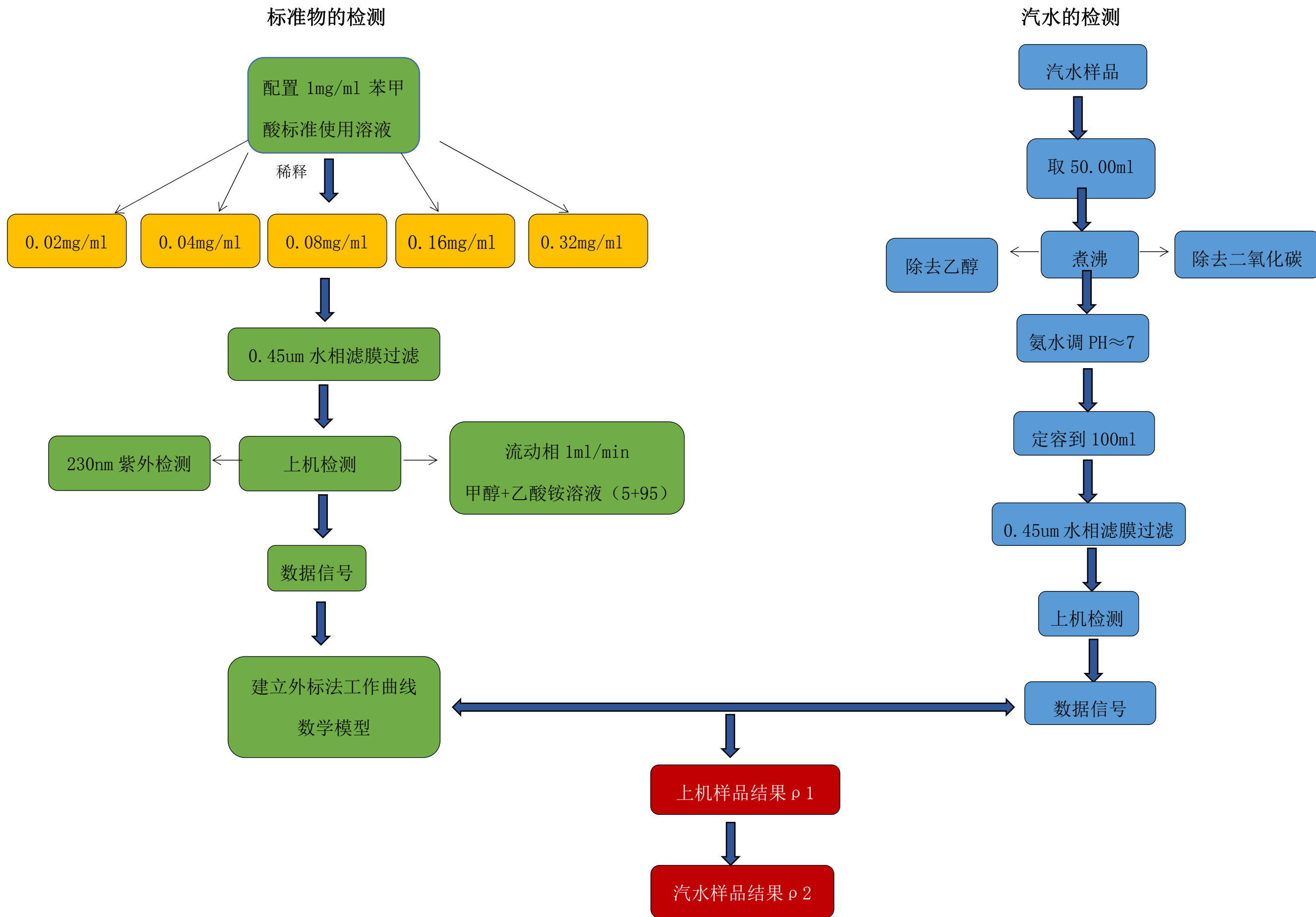
一、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液的标定					
测定次数					
项目		1	2	3	4
基准物	m 倾样前/g	30.4975			
称量碘酸钾	m 倾样后/g	29.5975			
	$m(\text{KIO}_3)$ /g	0.9094			
移取试液体积/mL		25.00	25.00	25.00	25.00
滴定管初读数/mL		0.00	0.00	0.00	0.00
滴定管终读数/mL		23.59	23.52	23.88	23.92
滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积/mL		23.59	23.52	23.88	23.92
体积校正值/mL		-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
溶液温度/ $^{\circ}\text{C}$		31°C	31°C	31°C	31°C
温度补正值		-2.58	-2.58	-2.58	-2.58
溶液温度校正值/mL		-0.0609	-0.0607	-0.0616	-0.0617
实际消耗硫代硫酸钠溶液体积/mL		23.4291	23.3592	23.7184	23.7583
空白/mL		0.00			
c /mol/L		0.1088	0.1092	0.1705	0.1073
\bar{c} mol/L		0.1082			
相对极差/%		1.76%			

c(Na ₂ S ₂ O ₃)=0.1082mol/L				
二、碘溶液的标定				
测定次数				
项目	1	2	3	4
移取试液体积/mL	35.00	35.00	35.00	35.00
滴定管初读数/mL	0.00	0.00	0.00	0.00
滴定管终读数/mL	27.94	27.79	27.79	27.69
滴定消耗Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液体积/mL	27.94	27.79	27.79	27.69
体积校正值/mL	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
溶液温度/℃	31℃	31℃	31℃	31℃
温度补正值	-2.58	-2.58	-2.58	-2.58
溶液温度校正值/mL	-0.0721	-0.0717	-0.0717	-0.0714
实际消耗硫代硫酸钠溶液体积/mL	27.7879	27.6383	27.6383	27.5386
空白/mL	0.00			
c/mol/L	0.0429	0.0427	0.0427	0.0426
\bar{c} mol/L	0.0427			
相对极差/%	0.70%			

c(I ₂)=0.0427mol/L			
三、仁和VC含量的测定			
测定次数			
项目	1	2	3
称取VC的质量/g	2.0021	2.0022	2.0020
滴定管初读数/mL	0.00	0.00	0.00
滴定管终读数/mL	25.11	25.39	25.52
滴定消耗碘溶液体积/mL	25.11	25.39	25.52
体积校正值/mL	-0.10	-0.10	-0.10
溶液温度/℃	31℃	31℃	31℃
温度补正值	-2.58	-2.58	-2.58
溶液温度校正值/mL	-0.0648	-0.0655	-0.0653
实际消耗碘溶液体积/mL	24.9452	25.2245	25.1547
空白/mL	0.00		
w/%	9.13%	9.23%	9.21%
\bar{w} /%	9.19%		
相对极差/%	1.09%		

授课日期	第 7-8 周	教案编号	03
课程名称	化工计算	专业班级	应化、商检
教材名称	自编讲义		
授课题目	检测流程图的绘制		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (√)		
课 型	理论 (√); 上机 (√); 见习 (); 实训 (); 其它 ()		
教学目的	<ul style="list-style-type: none"> ● 1、流程图的组成内容 ● 2、流程图软件的使用 		
教学重点	<ul style="list-style-type: none"> ● 流程图软件的使用 		
教学难点	<ul style="list-style-type: none"> ● 流程图的组成内容 		
教学方法	讲授 (√); 讨论 (√); 指导 (); 示教 (√); 其它 ()		
电子教案	有 ()	Microsoft PowerPoint (√); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (√); 模型 (√); 标本 (); 实物 (); 音像 (√); 其它 ()		
教学过程 时间安排	4 学时		
思 考 题			

化工计算检测流程图绘制案例



授课日期	第 9-10 周	教案编号	04
课程名称	化工计算	专业班级	应化、商检
教材名称	自编讲义		
授课题目	电位滴定数据处理与计量点的计算		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 上机 (<input checked="" type="checkbox"/>); 见习 (); 实训 (); 其它 ()		
教学目的	<ul style="list-style-type: none"> ● 1、电位滴定数据处理 2、计量点的计算 		
教学重点	<ul style="list-style-type: none"> ● 电位滴定数据处理 		
教学难点	计量点的计算		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 ()	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input checked="" type="checkbox"/>); 标本 (); 实物 (); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学过程 时间安排	4 学时		
思考题			

附录 E
(资料性附录)
二级微商确定终点示例

示例：滴定管读数 V 和对应的电位 E 列表格式及 V_{Eq} 的计算。

表 E.1 滴定管读数 V 和对应的电位 E 列表

V mL	E mV	ΔE mV	ΔV mL	一级微商 $\Delta E/\Delta V$	二级微商
33.00	405	10	0.40	25	
33.40	415	7	0.20	35	10
33.60	422	9	0.20	45	10
33.80	431	12	0.20	60	15
34.00	443	12	0.10	120	60
34.10	455	15	0.10	150	30
34.20	470	44	0.10	440	290
34.30	514	55	0.10	550	110
34.40	569	19	0.10	190	-360
34.50	588	11	0.10	110	-80
34.60	599	7	0.10	70	-40
34.70	606				

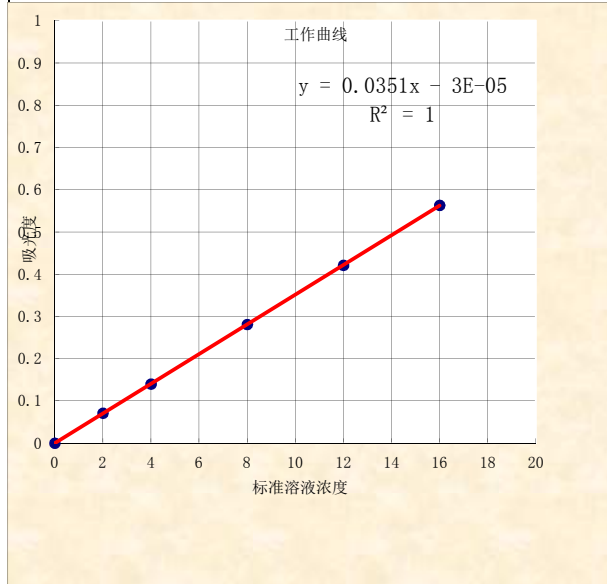
在上表中一级微商的最大值为 550 时，二级微商在 110 和 -360 之间。由上表中查得 $a=110$ 、 $b=-360$ 、 $V_0=34.30$ 、 $\Delta V=0.1$ mL。

$$V_{\text{Eq}} = 34.30 + \left(0.1 \times \frac{110}{110 - (-360)} \right) = 34.30 + 0.023 = 34.32(\text{mL})$$

授课日期	第 11-15 周	教案编号	05
课程名称	化工计算	专业班级	应化、商检
教材名称	自编讲义		
授课题目	线性方程的求解与标准工作曲线的绘制		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 上机 (<input checked="" type="checkbox"/>); 见习 (); 实训 (); 其它 ()		
教学目的	<ul style="list-style-type: none"> ● 1、线性方程的求解 2、标准工作曲线的绘制 3、origin 软件的使用 		
教学重点	标准工作曲线的绘制 origin 软件的使用		
教学难点	线性方程的求解		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 ()	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input checked="" type="checkbox"/>); 标本 (); 实物 (); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
教学过程 时间安排	10 学时		
思 考 题			

化工计算线性拟合定量分析案例 定量分析

试样编号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
x	0	2	4	8	12	16	20			8.857
y	0	0.071	0.14	0.281	0.421	0.563	0.701			0.3110



样品测定值

	空白	测定1	测定2	测定3	平均值
样品测定值	0	0.402	0.400	0.401	0.401
稀释倍数		10	10	10	
测定溶液浓度		11.450	11.393	11.422	11.422
样品原液浓度		114.50	113.93	114.22	114.22

μg/mL

b=	0.0350930	a=	0.0001766
精密度=	0.002	真值=	114.990
RE =	(0.007)	相关系数r=	0.999996

授课日期	第 16-17 周	教案编号	06
课程名称	化工计算	专业班级	应化、商检
教材名称	自编讲义		
授课题目	分子结构式的绘制		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (); 上机 (); 见习 (); 实训 (); 其它 ()		
教学目的	<ul style="list-style-type: none"> ● 1、分子结构式的绘制 2、Chemistry sketch 软件的使用 		
教学重点	Chemistry sketch 软件的使用		
教学难点	分子结构式的绘制		
教学方法	讲授 (); 讨论 (); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 ()	Microsoft PowerPoint (); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (); 模型 (); 标本 (); 实物 (); 音像 (); 其它 ()		
教学过程 时间安排	4 学时		
思考题			


3. 绘制简单结构

3.1 目标


本章介绍绘制结构的一些基本知识，这些功能只在结构模式适用。您将掌握以下的功能：



- 画原子，化学键(单键，双键，三键，共价键，等等)，和标签。
- 翻转分子结构式。
- 选择，旋转和扩大与缩小结构图。
- 将结构式输出至文件夹，文件及打印机。
- 清理屏幕。

3.2 画原子、化学键和标签

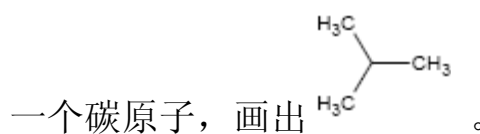
ChemSketch 的基本功能是画化学键和原子，您必须在结构模式进行以下操作：

3.2.1 使用常用画图工具

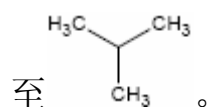
当程序开始时，常用画图工具是默认的。在这种模式下，您可以很容易地画直键和分支结构，并用元素周期表中的原子取代所画的原子。


5. 在画图模式(**Draw Mode**)下，从原子工具条选择碳原子。
6. 单击空白处，画出CH₄。

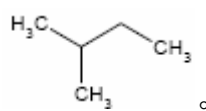
7. 单击CH₄以增加一个CH₃基团，并以标准键长连接。再双击同



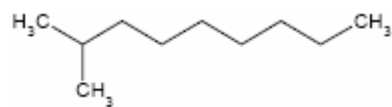
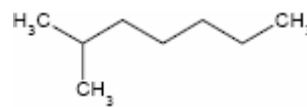
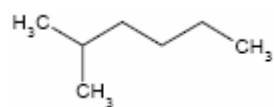
8. 单击**Set Bond Vertically** , 将从上一步得到的结构旋转



9. 单击结构工具栏中常用画图工具 。

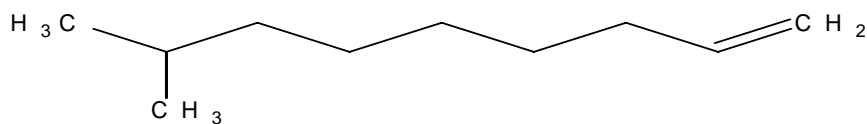
10. 单击最右边的碳原子，画出 。

11. 重复以上步骤，画出一些结构 , ,

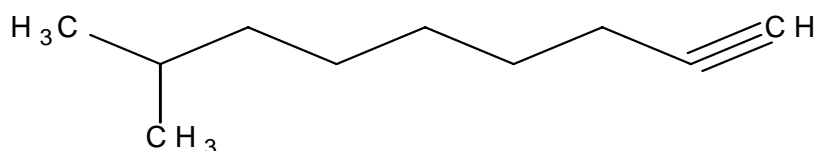


3.2.2 双键和三键

1. 在3.2.1节的第7步所画的结构式中的最后一个单键上再次单击获得双键:




2. 再次在双键上单击获得三键:



3. 再次在三键上单击将重新得到单键.

3.2.3 个别原子的删除

如果您加了过多的原子，可以逐一去除原子：

1. 点击 **Delete** 键 .
2. 在以上的分子结构上进行逐一去除原子的练习。

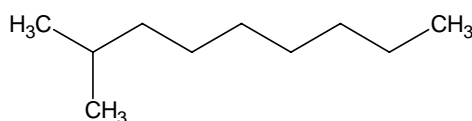
3.2.4 撤销命令

另外一个重要的功能是如何恢复以前的界面设置：

1. 单击 **Undo**  键。这会将 **ChemSketch** 的界面恢复到以前的设置。

注意： 单击 Undo 键将会击活重做(Redo)键。

2. 多次单击恢复 **Undo**  键，直到将其恢复至以下结构：

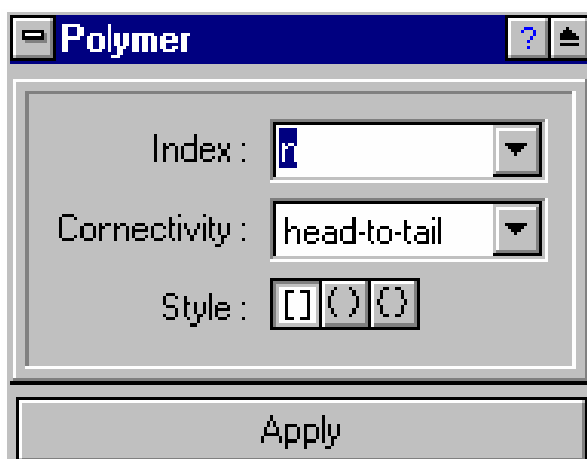


注意： Undo 键可以连续点击 50 次。当您画比较复杂的结构或者物体时，我们建议您养成及时保存文件的习惯。

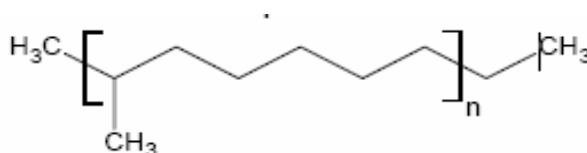
3.2.5 聚合物

ChemSketch 提供了聚合物结构的绘制功能：

1. 在结构工具栏上点击 **Polymers**  键，出现聚合物面板后就可以进行如下设置的更改了：



2. 通过点击或拖拽来选定产生聚合物的区域。当区域被选择，聚合物出现在工作区：



3. 再次点击**Polymers** 键就可以离开聚合物绘制模式。

3.2.6 非原子

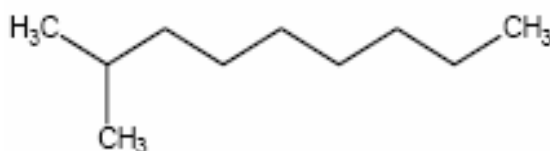
按照以下步骤来创建无终止的聚合物和弯键：

1. 在原子工具栏，点击**Pseudo Atom** 键。
2. 点击结构的结束原子用空的原子替换他们。那么就可以得到一个无终止的聚合物了。

3.2.7 改变原子

按以下方式用一个原子工具栏中没有的元素替换当前元素：

1. 点击撤销键 直至回到下面的结构或者画出它：



2. 单击原子工具条下的元素周期表 (**Periodic Table**) 键 ，打开元素周期表 (**Periodic Table of Elements**)：

Periodic Table of Elements

1	F Fluorine 9																18	
II	2											13	14	15	16	17	18	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	D
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	T

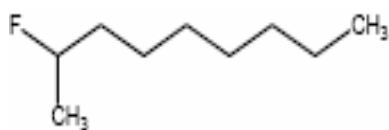
Characters : green-yellow gas, poisonous
 Discoverer : 1886, H. Moissan, France
 Name Origin : from 'fluere' (Latin) - to flow
 Atomic Radius, A : 0.67
 Ionization Potential, kJ/mol : 1681
 Electronegativity : 3.98
 Electron Affinity, kJ/mol : 328
 Density, g/L : 1.7
 Melting Point, K : 54
 Boiling Point, K : 85

General NMR Mass Coloration

Cancel Help


3. 单击元素周期表中的氟 (**Fluorine**) 键 **F**，注意现在氟 (**Fluorine**) 键出现在原子工具条中。


4. 单击最左边的碳 (**Carbon**)，用氟原子替代碳原子：



注意：当您选择了元素周期表中的某个元素时，相应的元素键将自动加到原子工具条中。去除工具条中的原子键可以通过双击任何一个原子键或者双击原子工具条，然后选择 YES。但是后者将删除默认原子以外的所有原子键。

3.2.8 使用连续画图工具

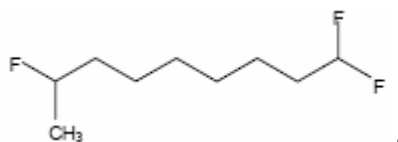
当连续画图工具 (**Draw continuous Tool**)  被激活后，只有在原子工具条中被选定的原子才能用于画化学键。点击工具条中的原子键，可使其成为被选中的原子。这种连续画图工具模式在由一个选定原子“衍生”多个相同原子时，非常方便。

1. 在结构工具栏中，点击连续画图键 。或者单击鼠标右键，选择画图模式。



2. 在原子工具栏 (**Atoms**) 中选择  F 原子。



3. 点击最右边的碳原子，双击以“衍生”出F原子。在同一碳原子

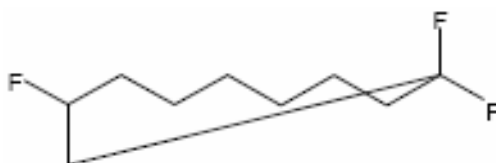
上双击，以“衍生”第二个F原子



3.2.9 使用鼠标拖拽绘图

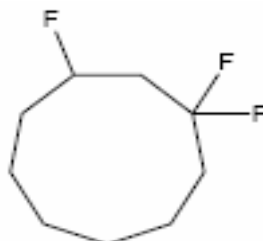
在正常画图 (**Draw Normal**)  和连续画图 (**Draw Continuous**)  两种模式下，您可以从一个原子拖动鼠标到另一个原子，画出单键。如果您从一个空白处开始(或结束)拖动，将在开始处(或结束处)生成一个新的原子。在下面结构中，点击一端的碳原子，拖动鼠标到另一端的碳原子。

当正常画图 (**Draw Normal**)  和连续画图 (**Draw Continuous**)  被激活后，指向到终端碳的当中一个和扯拽到其它终端碳画以下结构：




3.2.10 优化结构


点击结构工具栏中“清洁”命令，将使结构中所有的键长与角度平均化，得到如下结构：



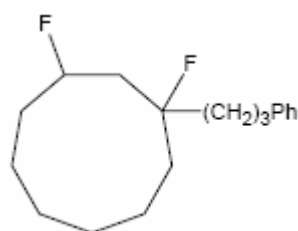
Clean命令不仅使键长和角度平均化，令结构看上去更好看，更使该结构符合于化学意义。例如循环结构，它将SP²轨道上的碳原子的键按120度分布，将SP轨道上的碳原子的键按180度分布。当画平面和立体异构体时，**Clean**命令保持以上特性将键长和角度平均化。

3.2.11 编辑原子标签

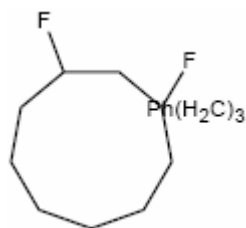
编辑原子标签工具允许您用简短的缩写代替最终端的原子。


1. 在原子工具栏中，点击原子标签工具键，然后将鼠标移动到结构中最右端的F原子上。



2. 在打开的编辑标签(**Edit Label**)对话框中，键入(CH₂)₃PH，再点击插入键(**Insert**)，画出如下结构。

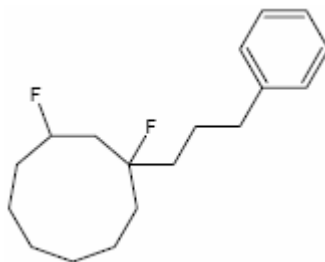


3. 选择改变位置(**Change Position**), 然后点击原子标签, 调换Ph 和(CH₂)的位置得到以下结构：





提示：如果在选中 Change Position  键后，用手指按住 Shift，同时点击结构中的原子标签将达到与 3. 同样的效果。

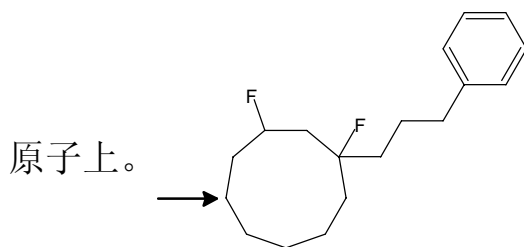
4. 利用已激活的编辑原子标签工具 (**Edit Atom Label**) , 点击已得到的缩写，将编辑标签对话框再次打开，点击“展开” (**Expand**)  键，得到如下结构：



3.2.12 使用画链工具

使用画链  工具，通过点击和拖动鼠标，您可以很容易地画出长、短键。

1. 点击结构工具栏中画链工具键 , 将鼠标移动到键头所指的



2. 按下鼠标键，向左拖动。当鼠标离开结构时，自动生成碳链。

注意鼠标箭头旁的碳原子数 (C#) 随着碳原子的增减而变化：