

对分析化学课程的建议

棚科材 PB20030874

强烈推荐和 MATLAB 齐名的 mathematica! 语言简单易懂、输出优雅美观, 用最少的代码完成最多的工作 (我不知道老师的代码为什么这么长, 但是我的代码是真的短)。它比 MATLAB 更擅长符号计算, 天然为去公式化方法设计。我所有的作业全都是使用 mathematica 计算完成的。

可以模仿反应进程的定义, 定义一个滴定进程 X , $X = V/V_0$ 来继续统一解题方法。无论是绘制滴定图像、计算滴定终点误差还是准确滴定判别, 其实都需要找在出滴定过程中滴定剂的量和溶液性质 (PH、电势) 的关系。老师当时问我为什么使用 V/V_0 作横坐标, 容易出错。我想了想, 这样画出来的图像其实有广泛的概括性——和待测样品的体积没有关系。反正我作业和报告都是这样做的, 然后再换算成 V_0 =多少的 V_{sp} 得到 R 。这个定义对于编写程序来说也很方便。

对于怎么将滴定曲线在计算滴定突跃方面的功能发挥到极致这个问题, 我有一个绝妙的想法, 下面以顺丁烯二酸为例。

使用滴定进程 X 作为横坐标, X 变量以 0.001 的步长得到一系列数据点, 再作差分得到 dPH/dX 关于 x 的图像, 具体而言就是后一个点的纵坐标减去前一个点的纵坐标的差再除以步长 0.001。这样一来, PH-X 图就是 dPH/dX 图的变上限积分。

得到差分图 (右上) 后, 滴定判别的问题就可以从图上估计出来了。突跃是 $X=0.999$ 到 $X=1.001$ 之间的 PH 曲线上升的大小, 也就是差分线下方的面积。

对于第一次突跃 (左下), 在滴定进程 X 作为横坐标时, 突跃区间是 (0.999, 1.001)。由于这个峰宽且平滑, 所以用差分峰值大约 20 乘以 0.002, 得到滴定突跃估计值 0.04。这和准确的突跃 0.0415065 相差不大, 是不能准确判别的。

{0.999, 20.7018}, {1., 20.751}, {1.001, 20.7555}

同样地, 对于第二次突跃 (右下), 在滴定进程 X 作为横坐标时, 突跃区间是 (1.998, 2.002)。这个峰窄而尖锐, 所以用目测大概峰值 400 的一半 200, 乘以 0.004 则可以得到 0.8 的突跃估计值。虽然远远小于准确的 1.34208, 但是已经超过 0.4, 可以认为能够准确判别。

不过目测读数对于不能准确滴定判别的地方, 已经很准了。况且, 我们可以查找数据点得到更准确的值 (可以看到, 最高峰只能维持 0.002 个单位长度, 用

峰值 $400 \times 0.004 = 1.6$ 作为估计值的话会偏大):

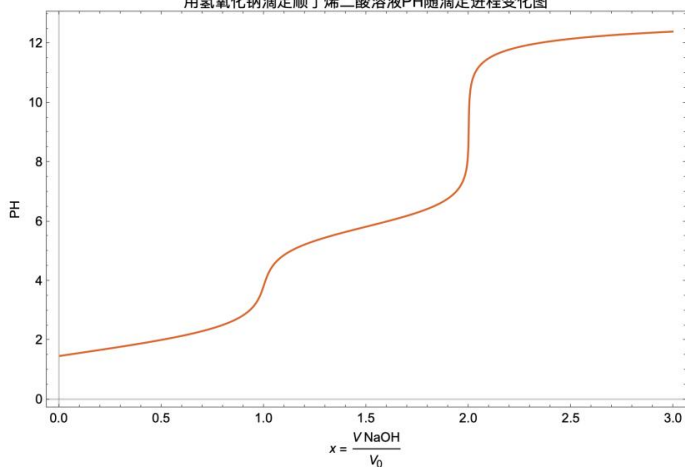
{1.998, 165.626}, {1.999, 253.217}, {2., 418.296}, {2.001, 417.929}, {2.002, 252.642},

再用曲线下四个宽 0.001 的小矩形估算突跃, 结果为 1.204:

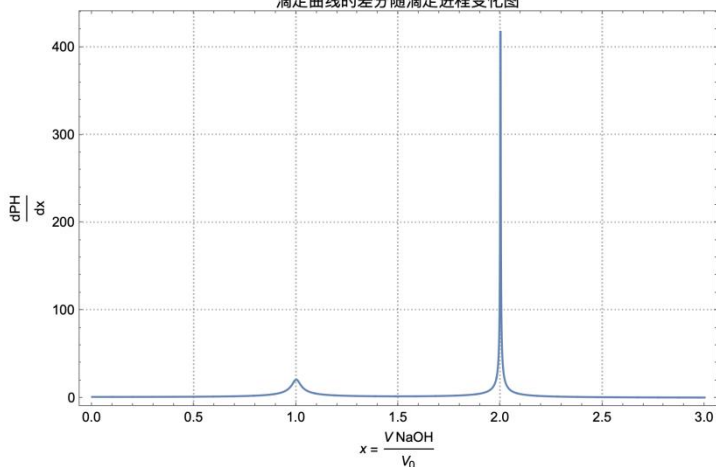
$$\ln[47]:= \frac{(165 + 253 + 418 + 417 + 252)}{5} * 0.004$$

Out[47]= 1.204

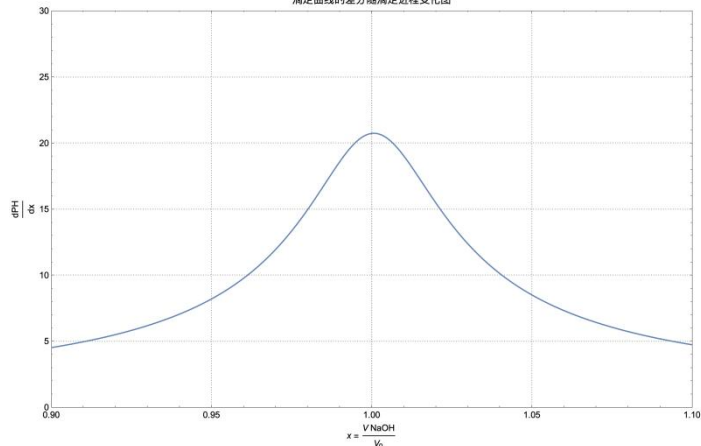
用氢氧化钠滴定顺丁烯二酸溶液PH随滴定进程变化图



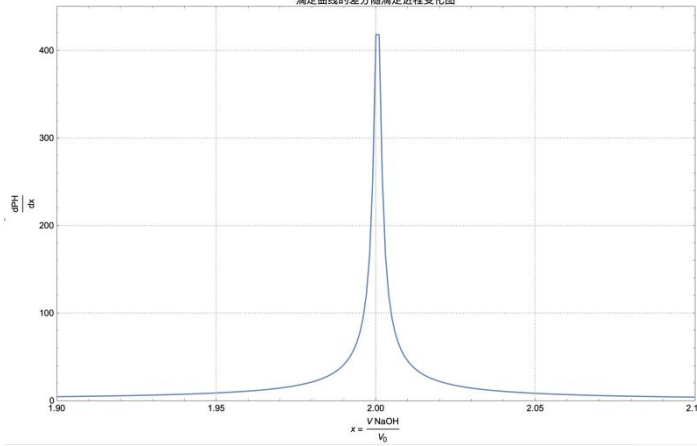
滴定曲线的差分随滴定进程变化图



滴定曲线的差分随滴定进程变化图



滴定曲线的差分随滴定进程变化图



可以把教材 70 页的表 3.2 用这个差分图代替, 教学效果绝对翻倍。

教材 100 页对配位平衡定量解析的描述中, 引入 K'' 这些带“ (两撇) 的量, 有一些突兀, 容易造成困惑。可能先使用例 4.4 引进这个问题, 再交代使用 K'' 的必要性, 学生接受起来会好一点 (至少我在这里是绕了半天的)。

教材 40 页的注释①, 可以加一句: “正确的表述应是: 这个区间包含真实值的概率为……”