误差

- 绝对误差 $E = x - x_T$
- 相对误差 $E_r = \frac{E}{x_T}$

偏差

- 偏差 $d = x - \bar{x}$
- 平均偏差 $\bar{d} = \frac{1}{n}\sum|d_i|$
- 相对平均偏差 $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}}$
- 极差 $R = x_{max} - x_{min}$

显著性检验

t检验

① 平均值与标准值 $t = \frac{|\bar{x}-\mu|}{s}\sqrt{n}$，$f = n-1$

② 两组平均值 $s = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1)+s_2^2(n_2-1)}{(n_1-1)+(n_2-1)}}$

$t = \frac{|\bar{x}_1-\bar{x}_2|}{s}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}}$

$f = n_1 + n_2 - 2$

F检验

① 精密度差异 $F = \frac{S_大^2}{S_小^2}$

线性回归

$y = a + bx$

$a = \bar{y} - b\bar{x}$

$b = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum_{i=1}^{n}(x-\bar{x})^2}$

相关系数

$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}}$

标准偏差

- 标准偏差 $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$
- 相对标准偏差（变异系数） $S_r = \frac{S}{\bar{x}}$

误差传递

（E_R 为R的绝对误差）

	系统误差	随机误差	极值误差
$R = aA - bB$	$E_R = aE_A - bE_B$	$S_R^2 = a^2S_A^2 + b^2S_B^2$	$\lvert E_R\rvert_{max} = a\lvert E_A\rvert + b\lvert E_B\rvert$
$R = m\frac{AB}{C}$	$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C}$	$\frac{S_R^2}{R^2} = \frac{S_A^2}{A^2} + \frac{S_B^2}{B^2} + \frac{S_C^2}{C^2}$	$\left\lvert\frac{E_R}{R}\right\rvert_{max} = \left\lvert\frac{E_A}{A}\right\rvert + \left\lvert\frac{E_B}{B}\right\rvert + \left\lvert\frac{E_C}{C}\right\rvert$
$R = mA^n$	$\frac{E_R}{R} = n\frac{E_A}{A}$	$\frac{S_R}{R} = n\frac{S_A}{A}$	
$R = m\lg A$	$E_R = 0.434\frac{E_A}{A}$	$S_R = 0.434 \cdot m \cdot \frac{S_A}{A}$	

有效数字

修约 "四舍六入五成双"，一次修约

运算 $\begin{cases} \text{加减} & \text{位数} \\ \text{乘除} & \text{有效数字} \end{cases}$

注意 ① 对数 ⟺ 指数（有效数字取决于小数部分位数）

$pH = 10.28$ 5.2×10^{-11}

② 第一位为9，多计一个有效数字

可疑值取舍

4$\bar{d}$法 除可疑值外的$\bar{x}$，$\bar{d}$

Q检验 ① 从小到大排列。
② 可疑为 x_n：$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$；$x_1$：$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$

Grubbs法 ① 从小到大排列，求 $\bar{x}$，s。
② 可疑为 x_n：$T = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$；$x_1$：$T = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$

统计

- 总体标准偏差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2}{n}}$
- 平均值的标准偏差 $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$（有限）
- 总体平均值 $\mu = \lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i$
- 总体平均偏差 $\delta = \frac{\sum_{i=1}^{n}|x_i-\mu|}{n}$

$\delta = 0.797\sigma \approx 0.80\sigma$

（$x_T = \mu$）$n\to\infty$

平均值的平均偏差 $\delta_{\bar{x}} = \frac{\delta}{\sqrt{n}}$

正态分布

$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$

u分布

$u = \frac{x-\mu}{\sigma}$

$\phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-u^2/2}$

$N(0,1)$

t分布

$n \nrightarrow \infty$

$t = \frac{\bar{x}-\mu}{S_{\bar{x}}}$ $S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$

$t_{\alpha,f}$

置信区间

$\mu = \bar{x} \pm u\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ $n\to\infty$

$\mu = \bar{x} \pm t\frac{s}{\sqrt{n}}$ $n\nrightarrow\infty$

酸碱滴定法

平衡常数

- 活度 $K^a = \frac{a_{A^-}\,a_{HB^+}}{a_B\,a_{HA}}$
- 浓度 $K^c = \frac{[A^-][HB^+]}{[B][HA]}$
- 混合 $K_{mix} = \frac{[A^-]\,a_{HB^+}}{[B][HA]}$

平衡

- MBE (material)
- CBE (charge)
- PBE (proton)

指示剂

① 理论变色点 $pH = pK_a$

② 理论变色范围 $pH = pK_a \pm 1$

分步滴定

- 强碱 ⇒ 弱酸 $\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geq 10^5$
- ⇒ 混合弱酸 HA.HB $\frac{C_1K_a}{C_2K_a'} \geq 10^5$
- ⇒ 弱酸+强酸 $K_a < 10^{-4}$

准确滴定 $cK_a \geq 10^{-8}$

分布系数

H_mA $\delta_n = \frac{[H_nA]}{c} = \frac{[H^+]^n K_{a_1}\cdots K_{a_{m-n}}}{\sum_{k=0}^{m}[H^+]^k K_{a_1}\cdots K_{a_{m-k}}}$

eg. $\delta_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c} = \frac{[H^+]^2K_{a_1}}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a_1} + [H^+]K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}$

pH

① 强酸/碱 $C\begin{cases} >10^{-6} & [H^+] = C \\ <10^{-7} & [H^+] = \frac{C+\sqrt{C^2+4K_w}}{2} \end{cases}$

② 一元弱酸/碱 $K_aC\begin{cases} \geq 10K_w & [H^+] = \frac{-K_a+\sqrt{K_a^2+4K_aC}}{2} \xrightarrow{\frac{C}{K_a}\geq100} [H^+] = \sqrt{K_aC} \\ <10K_w & \xrightarrow{\frac{C}{K_a}\geq100} [H^+] = \sqrt{K_aC+K_w} \end{cases}$

③ 二元弱酸/碱 $\xrightarrow{\frac{K_{a_2}}{\sqrt{K_{a_1}C}}<0.05}$ 只考虑第一步电离 ⟶ 一元弱酸/碱

④ 两性物质 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}C+K_w)}{K_{a_1}+C}} \xrightarrow{K_{a_2}C>10K_w} [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}C}{K_{a_1}+C}} \xrightarrow{C\geq10K_{a_1}} [H^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$

⑤ 弱酸弱碱盐 $K_{a_1} = K_a$ $K_{a_2} = K_a'$ ⟶ 代入④

⑥ 强酸+弱酸 $[H^+] \approx C_强$ 强碱+弱碱 $[OH^-] \approx C_强$

⑦ 两弱酸 $[H^+] = \sqrt{K_{HA}C_{HA} + K_{HB}C_{HB}} \xrightarrow{K_{HA}C_{HA} \gg K_{HB}C_{HB}} [H^+] = \sqrt{K_{HA}C_{HA}}$

⑧ 弱酸+弱碱 $[H^+] = \sqrt{K_{HA}K_{HB}C_{HA}/C_{B^-}}$

⑨ 缓冲溶液

$\begin{cases} pH<6 & [H^+] = K_a\frac{C_a - [H^+]}{C_b + [H^+]} \\ pH>8 & [H^+] = K_a\frac{C_a + [OH^-]}{C_b - [OH^-]} \end{cases} \xrightarrow[\gg [H^+], [OH^-]]{C_a, C_b} [H^+] = K_a\frac{C_a}{C_b}$ （$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a}$）

缓冲容量

$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH}$（1L缓冲溶液pH增加dpH单位所需强碱量 db (mol)）

终点误差

① ⇒ 强酸 $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{\frac{1}{K_w}\times C_{HCl}^{ep}}}$

② ⇒ 弱酸 $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_a/K_w \cdot C_{HA}^{sp}}}$

$\Delta pH = pH_{ep} - pH_{sp}$

③ ⇒ 多元酸
- 第一终点 $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a_1}/K_{a_2}}}$
- 第二终点 $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2\sqrt{K_{a_2}C_{H_2A}^{sp_2}/K_w}}$

④ ⇒ 混合弱酸 HA.HB $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{HA}C_{HA}/K_{HB}C_{HB}}}$

配位滴定法

稳定常数 $K_{稳} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$

逐级稳定常数 $\beta_n = \prod_{i=1}^{n} K_{稳i}$

分布系数 $C_M = [M](1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i)$

$\delta_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n[L]^n}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}$

副反应系数

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$

$M \xrightleftharpoons{OH^-} M(OH) \rightleftharpoons M(OH)_2 \cdots$

$M \xrightleftharpoons{L} ML \rightleftharpoons ML_2 \cdots$

$Y \xrightleftharpoons{H^+} HY \rightleftharpoons H_2Y \cdots$

$Y \xrightleftharpoons{N} NY$

$MY \xrightleftharpoons{H^+} MHY$　　$MY \xrightleftharpoons{OH^-} MOHY$

$\alpha_{M(L)} = 1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i$

$(\alpha_{M(L)总} = \sum_{i}^{n}\alpha_{M(L_i)} - n + 1)$

$\alpha_{Y(H)} = 1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[H^+]^i$ (查表)

$\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N]$　　$[N] = \frac{C_N}{\alpha_{N(L)}}$

$(\alpha_{Y(N)总} = \sum_{i}^{n}\alpha_{Y(N_i)} - n + 1)$

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

条件稳定常数

$K'_{MY} = K_{MY}\cdot\frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y} \Leftrightarrow \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg\alpha_M - \lg\alpha_Y$

化学计量点

$[M]_{sp} = \sqrt{\frac{C_M^{sp}}{K'_{MY}}} \Leftrightarrow pM'_{sp} = \frac{1}{2}(pC_M^{sp} + \lg K'_{MY})$

滴定终点 $pM'_{ep} = pM_{ep} - \lg\alpha_M$

滴定突跃

sp前　$pM' = \lg K'_{MY} - 3.0$

sp后　$pM' = pC_M^{sp} + 3.0$

理论变色点 $pM' = \lg K'_{MIn}$

终点误差 $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$　$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY}\cdot C_M^{sp}}}$

准确滴定 $\lg(C_M^{sp}\cdot K'_{MY}) \ge 6$

分别滴定 $\lg(K_{MY}C_M^{sp}) - \lg(K_{NY}C_N^{sp}) \ge 5$

酸度控制

最高　$\lg\alpha_{Y(H)} \le \lg K_{MY} - 8$　　$C = 0.01\,mol\cdot L^{-1}$

最佳　$pM_{ep} = pM'_{sp}$

最低　$[OH^-] \le \left(\frac{K_{sp}}{[M]}\right)^{\frac{1}{n}}$

氧化还原滴定法

Nernst方程

$E_{Ox/Red} = E^\circ + \frac{0.059}{n}\lg\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$

$= E^\circ + \frac{0.059}{n}\lg\frac{\gamma_{Ox}\alpha_{Red}}{\gamma_{Red}\alpha_{Ox}} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$

条件电极电位 $E^{\circ\prime}$

$E^{\circ\prime} = E^\circ + \frac{0.059}{n}\lg\frac{\gamma_{Ox}\alpha_{Red}}{\gamma_{Red}\alpha_{Ox}}$

$E_{Ox/Red} = E^{\circ\prime} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$

氧化还原平衡常数

$\varphi_1^{\theta\prime}$　$Ox_1 + z_1e^- = Red_1$

$\varphi_2^{\theta\prime}$　$Ox_2 + z_2e^- = Red_2$

$\Rightarrow z_2Ox_1 + z_1Red_2 \rightleftharpoons z_1Ox_2 + z_2Red_1$

$\lg K' = \frac{(\varphi_1^{\theta\prime} - \varphi_2^{\theta\prime})z}{0.059V} = \lg\frac{C_{Red_1}^{z_2}C_{Ox_2}^{z_1}}{C_{Ox_1}^{z_2}C_{Red_2}^{z_1}}$

(z为z_1与z_2的最小公倍数)

进行程度 用$\frac{C_{Red_1}}{C_{Ox_1}}$ or $\frac{C_{Ox_2}}{C_{Red_2}}$表示反应进行程度.

反应进行99.9%以上 ⇒ $\frac{C_{Red_1}}{C_{Ox_1}} \ge 10^3$, $\frac{C_{Ox_2}}{C_{Red_2}} \ge 10^3$

理论变色点 $\varphi_{In}^{\theta\prime}(V) = \varphi_{ep}$

理论变色范围 $\varphi_{In}^{\theta\prime} \pm \frac{0.059}{z}(V)$

化学计量点电势 $\varphi_{sp} = \frac{z_1\varphi_1^{\theta\prime} + z_2\varphi_2^{\theta\prime}}{z_1+z_2}$

滴定突跃 滴定剂: $\varphi_1^{\theta\prime}$ z_1　待测物: $\varphi_2^{\theta\prime}$ z_2

$(\varphi_2^{\theta\prime} + \frac{0.059V}{z_2}\lg 10^3) \sim (\varphi_1^{\theta\prime} + \frac{0.059V}{z_1}\lg 10^{-3})$

终点误差 $\Delta\varphi = \varphi_{ep} - \varphi_{sp}$

条件 { ∘ 对称电对　∘ 电子转移数为1

$E_t = \frac{10^{\Delta\varphi/0.059V} - 10^{-\Delta\varphi/0.059V}}{10^{\Delta\varphi^{\theta}/2\times 0.059V}}$

多元酸滴定的误差

H_3PO_4

$H_3PO_4 \to sp_1$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a1}/K_{a2}}}$

$sp_1 \to sp_2$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a2}/K_{a3}}}$

$sp_2 \to sp_3$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a3}\cdot C^{sp}_{HPO_4}/K_w}}$

$H_3PO_4 \to sp_2$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2\sqrt{K_{a2}/K_{a3}}}$

$H_3PO_4 \to sp_3$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{3\sqrt{K_{a3}C^{sp3}_{H_3PO_4}/K_w}}$

H_2A

$H_2A \to sp_1$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a1}/K_{a2}}}$

$sp_1 \to sp_2$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a2}\cdot C^{sp}_{HA}/K_w}}$

$H_2A \to sp_2$: $E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2\sqrt{K_{a2}\cdot C^{sp2}_{H_2A}/K_w}}$

沉淀滴定法

$E_t = \frac{10^{\Delta pX} - 10^{-\Delta pX}}{\sqrt{C_X^{sp}/K_{sp}}}$

重量分析法

$MA(固) \rightleftharpoons MA(水) \rightleftharpoons M^+ + A^-$

溶解度

固有溶解度　$S^\circ = a_{MA(水)}$

溶解度　$S = S^\circ + [M^+] \approx [M^+] \approx [A^-]$

溶度积

活度积　$K_{sp}^{\theta} = a_{M^+}\cdot a_{A^-}$

溶度积　$K_{sp} = [M^+]\cdot[A^-] = \frac{K_{sp}^{\theta}}{\gamma_{M^+}\gamma_{A^-}}$

关系 M_mA_n

$S = \left(\frac{K_{sp}}{m^m n^n}\right)^{\frac{1}{m+n}}$

$\alpha_{A(H)} = 1 + \frac{1}{K_{a2}}[H^+] + \frac{1}{K_{a1}K_{a2}}[H^+]^2$

$\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2$

条件溶度积

$MA(固) \rightleftharpoons M^+ + A^-$

$M^+ \xrightleftharpoons{OH^-} MOH$　$M^+ \xrightleftharpoons{L} ML$　$A^- \xrightleftharpoons{H^+} HA$

$K'_{sp} = K_{sp}\cdot\alpha_M\alpha_A = \frac{K_{sp}}{\delta_M\cdot\delta_A}$

$S' = \left(\frac{K'_{sp}}{m^m\cdot n^n}\right)^{\frac{1}{m+n}}$

$K'_{sp} \ge K_{sp} \ge K_{sp}^{\theta}$

同离子效应

$S = \frac{1}{m}\left(\frac{K_{sp}}{C_A^n}\right)^{\frac{1}{m}}$