

**В. Д. Майборога
С. Г. Максимова
Ю. Г. Орлик**

**РЕШЕНИЕ
ЗАДАЧ
ПО ХИМИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПРОГРАММИРУЕМЫХ
МИКРО-
КАЛЬКУЛЯТОРОВ**



**МИНСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «УНИВЕРСИТЕТСКОЕ»
1988**

ББК 24я73

М 14

УДК 54 : 681.321-181.4(076.1)

Рекомендовано к изданию Советом химического факультета Белгос-
университета им. В. И. Ленина

Рецензенты — доктор химических наук *В. Б. Евдокимов*,
кандидат химических наук *В. Э. Даулотис*

1801000000—036
М $\frac{317(03)—88}{29—88}$

ISBN 5-7855-0049-3

© Издательство «Университетское», 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

Важной составной частью учебного процесса при изучении химии является решение задач на лабораторных и практических занятиях. При этом студенты, используя теоретические знания, учатся применять их на практике.

Среди различных типов задач по химии есть очень важные в дидактическом плане задачи, решение которых вызывает необходимость использования ЭВМ. Это, например, задачи на выявление функциональной зависимости одной переменной от другой или ряда других. Анализ содержания задачника по химии показал отсутствие в них такого типа задач, поскольку, имея более сложную исходную информацию, они требуют большей затраты времени на расчеты. Вместе с тем решение подобного рода задач в курсе общей и неорганической химии позволяет лучше усвоить природу изучаемых явлений, глубже понять важнейшие химические закономерности.

Для того чтобы за время занятий решить такие задачи в необходимом количестве, студенту следует дать определенный инструмент. Этим инструментом могут быть программируемые микрокалькуляторы (ПрМК). Относительная дешевизна, транспортабельность, насыщенность рынка ПрМК уже сейчас позволяют внедрять их в учебный процесс и иметь хорошие дидактические результаты.

При подготовке занятий с использованием ЭВМ преподавателю следует продумать организацию работы студентов на ПрМК. Эта задача решается просто, если занятиям по общей и неорганической химии предшествует курс «Вычислительные машины и программирование на ЭВМ». Если такой курс вообще не предусмотрен учебным планом или еще не изучался, то обучить студентов правилам и принципам работы на ПрМК надо на занятиях по химии.

Целью данного пособия является развитие у студен-

тов начальных навыков решения задач на ПpМК. Не заменяя ни учебника, ни задачника по соответствующим курсам, оно служит дополнением к ним и может быть использовано прежде всего на семинарских, практических и лабораторных занятиях по курсам «Общая и неорганическая химия» и «Вычислительные машины и программирование на ЭВМ».

В тексте пособия применяются унифицированные обозначения команд согласно [1]:

$\Pi \rightarrow x$	обозначено	ИП
$x \rightarrow \Pi$	»	П
$\leftrightarrow, \overset{\rightarrow}{xy}, \overset{\leftarrow}{xy}$	»	\rightleftharpoons
$B \uparrow$	»	\uparrow
\div	»	:
$F \bigcirc$	»	F,
\sin^{-1}	»	arcsin
\cos^{-1}	»	arccos
tg^{-1}	»	arctg

Авторы выражают глубокую благодарность члену-корреспонденту АН БССР профессору В. В. Свиридову, рецензентам доктору химических наук В. Б. Евдокимову, кандидату химических наук В. Э. Дауйотису за ценные замечания, реализация которых способствовала улучшению содержания и структуры пособия.

Отзывы и пожелания просим присылать по адресу: 220080, г. Минск, БГУ им. В. И. Ленина, химический факультет.

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

О ПРОГРАММИРУЕМЫХ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРАХ

§ 1. ВИДЫ ПРОГРАММИРУЕМЫХ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРОВ

В нашей стране разработаны ПрМК трех моделей: 1) «Электроника БЗ-21» и на ее основе «Электроника МК-46», «Электроника МК-64»; 2) «Электроника БЗ-34», «Электроника МК-54», «Электроника МК-56»; 3) «Электроника МК-52», «Электроника МК-61». Главные характеристики некоторых из них приведены в табл. 1. К достоинствам микрокалькуляторов данного типа относятся наличие памяти для ввода программ, легкость усвоения языка программирования, незначительные размеры и вес, относительно небольшая стоимость.

Эти виды вычислительных устройств объединяет близость языка программирования. Вместе с тем между ними имеются определенные различия (см. табл. 1). Так, «Электроника МК-46» и «Электроника МК-64» ориентированы на сбор, обработку данных и управление экспериментом. «Электроника БЗ-21» обладает наименьшим объемом памяти. «Электроника БЗ-34», «Электроника МК-54» и «Электроника МК-56» совпадают по функциональным возможностям, отличаются лишь весом, габаритами, формой и стоимостью. Учитывая их важные преимущества — доступность приобретения, объем памяти, равный 98 шагам, который налагает меньше требований на опыт пользователя при программировании, а опытному программисту открывает более широкие возможности при разработке новых программ, мы и ориентируемся на эти виды ПрМК при решении задач по химии. Отметим, что система команд данных ПрМК взята за основу и расширена в микрокалькуляторах третьей модели.

Язык программирования микрокалькулятора «Электроника БЗ-21» близок к языку рекомендуемых нами для использования видов вычислительных устройств, но не совпадает с ним. Поэтому, воспользовавшись литературой [2, 3], в которой излагаются принципы программирования и программы, ориентированные на ПрМК «Электроника БЗ-21», а также техническим описанием и инст-

Таблица 1. Отличительные характеристики программируемых микрокалькуляторов

Данные микрокалькуляторов	Электроника					
	БЗ-21	БЗ-34	МК-54	МК-56	МК-61	МК-64
Число регистров данных	7	14	14	14	15	8
Память	6	4	4	4	4	7
Число стековых регистров	60	98	98	98	105	66
Количество шагов программы	57	51	51	51	65	45
Программирование	0,39	0,39	0,25	0,95	0,25	~3
Масса, кг	185×100×62	185×100×46	167×78×36	240×205×53	167×78×36	320×280×90
Конструкция	Габаритные размеры, мм					
Количество клавиш	29	30	30	30	30	30

рукцией по эксплуатации ПрМК и данным пособием, при определенных навыках можно приступить к решению задач по химии с использованием этого вида микрокалькуляторов.

§ 2. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРОВ

Корпус микрокалькулятора сделан из ударопрочных пластмасс (рис. 1). Внутри него на двух платах распола-

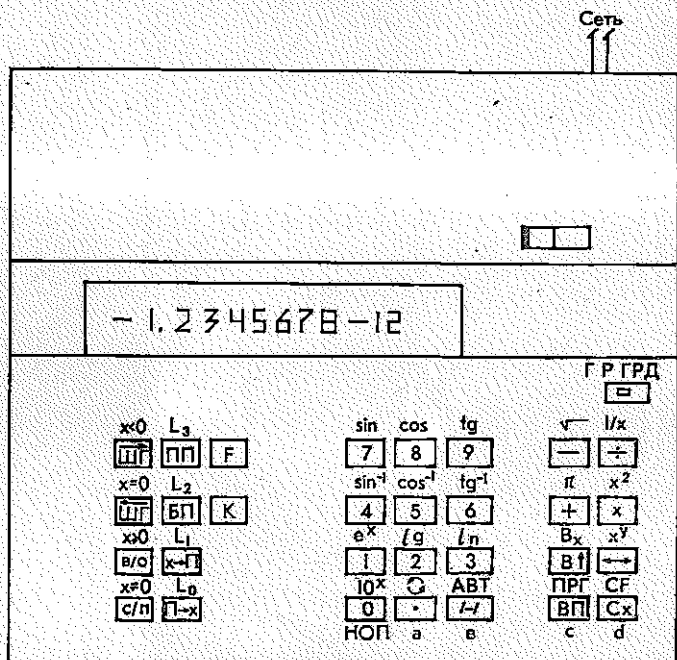


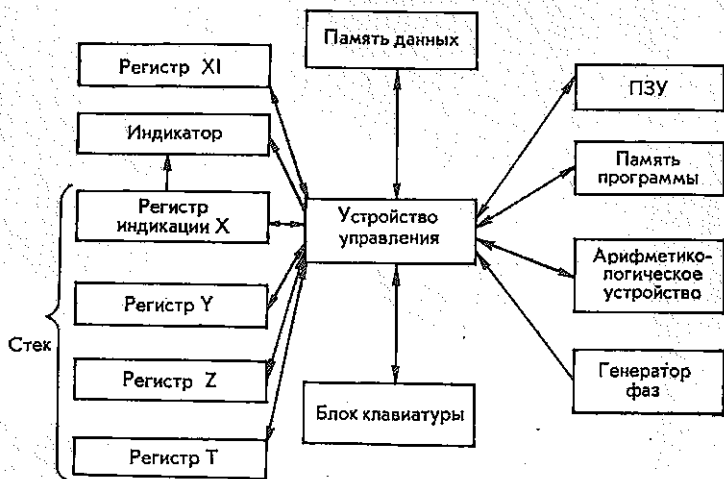
Рис. 1. Общий вид микрокалькулятора «Электроника МК-56»

гаются блоки клавиатуры, питания, управления, памяти, арифметико-логическое и индикаторное устройства.

В панели крышки корпуса имеются отверстия для клавиш, переключателей включения — выключения ПрМК и аргументов Г/Р/ГРД (градус/радиан/град). Здесь же расположено окно для индикатора. Панель индикаторов изготавливается из семисегментных индикаторов. Под крышкой панели открывается вид на блок клавиатуры с платой клавиатуры. При нажатии клавиш

замыкаются соответствующие контакты. Основные электронные элементы микрокалькулятора (индикаторное табло, интегральные схемы, трансформатор, конденсаторы) крепятся на одной плате. На одной стороне платы располагаются элементы, на другой — печатные схемы.

При нажатии одной из тридцати клавиш сигнал управления через замкнутый контакт блоков клавиатуры возвращается в устройство управления (рис. 2). Сигнал



Р и с. 2. Структурная схема ПрМК

декодируется и в зависимости от полученной информации о вводимых цифрах и операциях с ними или с программой устройство управления вырабатывает управляющее воздействие на другие устройства ПрМК. При наборе цифр они пересылаются в регистр индикации X и отображаются на индикаторе. При нажатии клавиши пересылки ↑ число передается во второй операционный регистр Y, после чего следующее число набирается в регистр индикации X. При подаче команды операции в арифметическом устройстве выполняются операции сложения, вычитания, умножения и деления. Результат пересылается в регистр индикации.

Все арифметические и логические операции, а также управление вычислительным процессом производятся в соответствующих устройствах, собранных на основе больших интегральных схем. Большая интегральная схема

(БИС) представляет собой небольшого размера пластинку кремния, вырезанную из монокристалла, на которой размещены от 1000 до 10 000 транзисторов, резисторов и диодов. Из комбинаций этих трех элементов построено большинство схем ПрМК. Элементы получают, встраивая в пластинку специальные добавки. БИС размещаются в герметическом корпусе, из которого в разные стороны вынесены входные и выходные линии связи. При выходе из строя одного элемента БИС не ремонтируется, а заменяется на другую.

БИС делятся на два типа — логические и запоминающие. В логических БИС осуществляется управление ПрМК и производятся логические и арифметические операции.

Управление ПрМК происходит по импульсам задающего генератора. Частота импульсов 95 кГц. Таким образом, одно задание выполняется примерно за $1 \cdot 10^{-5}$ с. Так как арифметическая команда, например сложение, требует выполнения ряда дополнительных операций, то длительность операции составляет уже значительную величину — $1 \cdot 10^{-2}$ с.

В запоминающих БИС организуются регистры памяти, которые осуществляют хранение программ и данных. Память ПрМК делится на временную (оперативное запоминающее устройство — ОЗУ) и постоянную (постоянное запоминающее устройство — ПЗУ). В ОЗУ хранятся данные и программы, создаваемые пользователем. При выключении МК информация этой памяти пропадает. В ПрМК имеются три вида оперативной памяти: стекоская (4 регистра), данных (14 регистров) и программная (98 регистров). В ПЗУ размещаются микропрограммы, осуществляющие арифметические, логические операции, вычисление функций, управление работой всех узлов ПрМК. Эта память заполняется информацией заводом-изготовителем ПрМК и недоступна пользователю для изменения в процессе работы.

Микрокалькулятор оперирует только с цифрами «1» и «0», хотя на индикацию выводятся цифры десятичной системы счисления. Переход от двоичной к десятичной системе счисления осуществляется автоматически декодирующим устройством по коду 8421. Каждой десятичной цифре (0—9) соответствуют четыре двоичные цифры — тетрады. Например, двоичное число 1001 соответствует десятичному 9 ($8 \cdot 1 + 4 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 1 \cdot 1$), двоич-

ному 0011 — десятичное число 3 ($8 \cdot 0 + 4 \cdot 0 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 1$). При такой кодировке число 85 235 кодируется пятью тетрадами: 8—1000; 5—0101; 2—0010; 3—0011; 5—0101, иными словами, десятичному числу 85 235 соответствует двоичное 1000 0101 0010 0011 0101.

Напомним, как производится сложение двух чисел в двоичной системе счисления, если их сумма не превышает 9. Учитывая, что $0+0=0$, $0+1=1$, $1+0=1$, $1+1=10$, при сложении чисел 2 и 3 получаем:

$$\begin{array}{r} 2 = 0010 \\ + 3 = 0011 \\ \hline 5 = 0101 \end{array}$$

Для чисел больше 9 при сложении добавляется корректирующий член 0110, при других операциях — умножение, деление, вычитание — также добавляются корректирующие члены.

Все это усложняет работу ПрМК. С учетом коррекций, например, сложение и вычитание могут состоять из 200—400 команд. Поэтому время выполнения операций увеличивается и достигает следующих значений (с): сложение — $1 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-2}$; вычитание — $1 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-2}$; умножение — $6 \cdot 10^{-2}$ —0,1; деление — $8 \cdot 10^{-2}$ —0,12; извлечение корня — 0,1—0,2. Более сложные функции вычисляются еще медленнее — за 1—5 с. Однако автоматизм выполнения операций делает ПрМК незаменимым рабочим инструментом при вычислениях.

§ 3. РЕЖИМЫ РАБОТЫ, НАБОР И ОТОБРАЖЕНИЕ ЧИСЕЛ НА ИНДИКАТОРЕ

Различные виды работ на ПрМК проводятся в двух режимах: «Автоматическая работа» и «Программирование».

В режиме «Автоматическая работа» выполняются:

- 1) вычисления без применения программ пользователей;
- 2) вычисление функций, обозначенных на крышке ПрМК;
- 3) запись и вызов данных в регистры памяти данных;
- 4) запись данных в регистры стека и вызов их из стека;
- 5) вычисления по программе.

Операции в режиме «Автоматическая работа» осуществляются при включении ПрМК или, если перед этим

был режим «Программирование»,— при нажатии клавиш F и АВТ.

Режим «Программирование» позволяет: 1) записать с помощью клавиатуры программу в память ПрМК; 2) осуществить редактирование и отладку программы.

Переход в режим «Программирование» происходит при нажатии клавиш F и ПРГ.

Упражнение 1.1. Перевести ПрМК в режим «Программирование» и затем в режим «Автоматическая работа». Обратит внимание на изменения на индикаторе.

Набор чисел проводится в режиме «Автоматическая работа». Если число отрицательное, то после его набора нажимается клавиша изменения знака /—/. Таким образом можно ввести числа в интервале от —99 999 999 до +99 999 999. Числа при вводе отображаются на двенадцатиразрядном индикаторе.

При естественной форме записи целых чисел на индикаторе могут отобразиться не более чем восьмиразрядные числа и знак минус, если число отрицательное.

При наборе действительных чисел вначале вводится целая часть, затем нажимается клавиша десятичной запятой (,) и вводится дробная часть. Таким образом можно ввести числа от $\pm 0,0000001$ до $\pm 9999999,9$. В случае неверного набора одной цифры все число гасят клавишей очистки регистра X (Сх) и набирают верное число. При наборе числа, имеющего более восьми разрядов, блокируется ввод. Начиная с нажатия девятой по счету цифровой клавиши на индикаторе изменения не отражаются.

Предусмотрен второй способ набора чисел — в показательной форме. Вначале вводится мантисса числа, затем, если число отрицательное,— знак мантиссы клавишей /—/. При ошибке в наборе мантиссы ее исправляют так же, как и ошибки при наборе чисел в естественной форме представления. После этого нажимаются клавиши ввода порядка ВП и соответствующих цифр порядка. Порядок может быть не более двух разрядов. Если произошла ошибка при наборе порядка числа, то повторяют набор порядка. Затем, если порядок отрицательный, вводится знак порядка. Таким образом можно ввести числа от $\pm 1 \cdot 10^{-99}$ до $\pm 9,9999999 \cdot 10^{99}$.

Упражнение 1.2. Указать верное отображение на индикаторе чисел: 9.77777778; 1.2345; 1, 4689725; 1.589; 1,3689-55; 0.1-26; 0.36 E-23. Набрать последовательно числа на ПрМК и проверить правильность ответа.

§ 1. АЛГОРИТМ И БЛОК-СХЕМА АЛГОРИТМА

Хорошо запрограммированная задача выполняется на ПрМК довольно быстро. Использование ПрМК наиболее эффективно в тех случаях, когда проводится ряд вычислений при различных исходных данных по одной программе.

Программа составляется из команд. Чтобы создать хорошую программу, следует предварительно создать алгоритм вычисления. Алгоритм — это точно определенный порядок действий, при выполнении которого задача решается.

В качестве примера приведем алгоритм решения простой задачи.

Задача 2.1. Рассчитать объем V (л), занимаемый массой m (г) CO_2 при давлении p (Па) и температуре t ($^{\circ}\text{C}$), предполагая, что газ идеальный.

Решение задачи проводится в соответствии с формулой

$$V = \frac{m \cdot R \cdot (273,1 \pm t)}{M \cdot p},$$

где универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль \cdot К); молярная масса $M = 44,01$ г/моль.

Алгоритм решения задачи может быть следующим:

1. Ввести исходные данные.
2. Провести вычисления по формуле.
3. Остановить счет.
4. Записать результат вычислений.
5. Если других исходных данных нет, то перейти к п. 6, если есть, то к п. 1.
6. Конец расчета.

В настоящее время от такой формы записи отходят. Широко стала употребляться запись алгоритмов в виде блок-схем. Существуют общепринятые элементы блок-схем алгоритмов: а) параллелограмм (для выделения ввода и вывода данных), б) прямоугольник (для записи вычислений); в) овальный элемент (для выделения начала и конца алгоритма); г) ромб (для обозначения условных переходов) (рис. 3). Элементы связываются линиями, показывающими последовательность выполнения операций. В графических элементах указываются операции алгоритма. Преимуществом блок-схем является их наглядность.

По степени детализации описания решения задачи различают три типа блок-схем алгоритма. В блок-схемах первого типа выделяются ввод данных, функциональность задачи, вывод данных, второго — расшифровывается функциональный блок, третьего — подробно описывается каждый шаг выполнения задачи на языке программирования (см. рис. 3). Составив блок-схему третье-

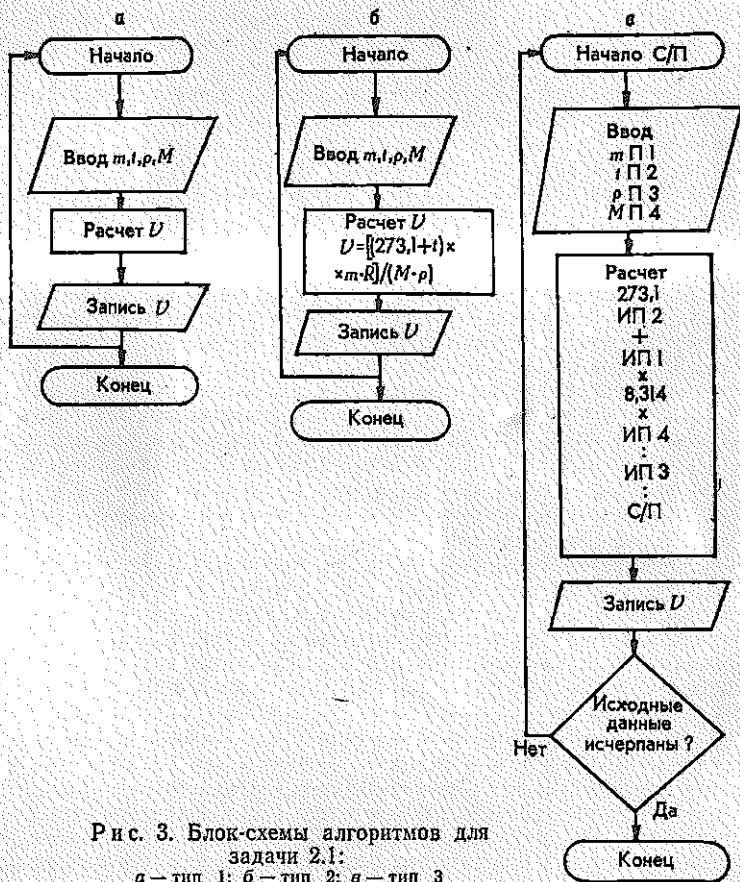


Рис. 3. Блок-схемы алгоритмов для задачи 2.1:
а — тип 1; б — тип 2; в — тип 3

го типа, нетрудно записать окончательную программу решения задачи.

Для проведения вычислений по программам и составления программ в ПрМК используется язык символьного кодирования. Символы языка обозначены на клавишах

Таблица 2. Коды команд

Нажимаемые клавиши	Код	Нажимаемые клавиши	Код	Нажимаемые клавиши	Код
0	00	$F \operatorname{tg}^{-1}$	1L	ПА	4—
1	01	$F \sin$	1C	ПВ	4L
2	02	$F \cos$	1Г	ПС	4C
3	03	$F \operatorname{tg}$	1E	ПD	4Г
4	04	$F \pi$	20	ИП0	60
5	05	$F \sqrt{\quad}$	21	ИП1	61
6	06	$F x^2$	22	ИП2	62
7	07	$F 1/x$	23	ИП3	63
8	08	$F \rightleftharpoons$	24	ИП4	64
9	09	$F BX$	0	ИП5	65
+	10	$F Cx$		ИП6	66
—	11	$F,$	25	ИП7	67
\times	12	$F x < 0$	5C	ИП8	68
:	13	$F x = 0$	5E	ИП9	69
\rightleftharpoons	14	$F x > 0$	59	ИПА	6—
\uparrow	0E	$F x \neq 0$	57	ИПВ	6L
,	0—	$FL0$	5Г	ИПС	6C
/—/	0L	$FL1$	5L	ИПD	6Г
ВП	0C	$FL2$	58	КНОП	54
Cx	0Г	$FL3$	5—	КБП0	80
C/П	50	П0	40	КБП1	81
БП	51	П1	41	КБП2	82
B/O	52	П2	42	КБП3	83
ПП	53	П3	43	КБП4	84
$F 10^x$	15	П4	44	КБП5	85
$F \lg$	17	П5	45	КБП6	86
$F \ln$	18	П6	46	$K x > 07$	97
$F e^x$	16	П7	47	$K x > 08$	98
КБП7	87	$K x = 07$	E7	КБП9	89
КБП8	88	$K x = 08$	E8	КБПА	8—
$F \sin^{-1}$	19	П8	48	КБПВ	8L
$F \cos^{-1}$	1—	П9	49	КБПС	8C

Нажимаемые клавиши	Код	Нажимаемые клавиши	Код	Нажимаемые клавиши	Код
К В П D	8Г	К х=0 D	ЕГ	К х>0 D	9Г
К П П 0	—0	К х<0 0	С0	К х≠0 0	70
К П П 1	—1	К х<0 1	С1	К х≠0 1	71
К П П 2	—2	К х<0 2	С2	К х≠0 2	72
К П П 3	—3	К х<0 3	С3	К х≠0 3	73
К П П 4	—4	К х<0 4	С4	К х≠0 4	74
К П П 5	—5	К х<0 5	С5	К х≠0 5	75
К П П 6	—6	К х<0 6	С6	К х≠0 6	76
К П П 7	—7	К х<0 7	С7	К х≠0 7	77
К П П 8	—8	К х<0 8	С8	К х≠0 8	78
К П П 9	—9	К х<0 9	С9	К х≠0 9	79
К П П А	—	К х<0 А	С—	К х≠0 А	7—
К П П В	—L	К х<0 В	СL	К х≠0 В	7L
К П П С	—С	К х<0 С	СС	К х≠0 С	7С
К П П D	—Г	К х<0 D	СГ	К х≠0 D	7Г
К х=0 0	Е0	К х>0 0	90	К П 0	Л0
К х=0 1	Е1	К х>0 1	91	К П 1	Л1
К х=0 2	Е2	К х>0 2	92	К П 2	Л2
К х=0 3	Е3	К х>0 3	93	К П 3	Л3
К х=0 4	Е4	К х>0 4	94	К П 4	Л4
К х=0 5	Е5	К х>0 5	95	К П 5	Л5
К х=0 6	Е6	К х>0 6	96	К П 6	Л6
К П 7	Л7	К И П 0	Г0	К И П 7	Г7
К П 8	Л8	К И П 1	Г1	К И П 8	Г8
К П 9	Л9	К И П 2	Г2	К И П 9	Г9
К П А	Л—	К И П 3	Г3	К И П А	Г—
К П В	ЛL	К И П 4	Г4	К И П В	ГL
К П С	ЛС	К И П 5	Г5	К И П С	ГС
К П D	ЛГ	К И П 6	Г6	К И П D	ГГ
К х=0 9	Е9	К х>0 9	99		
К х=0 А	Е—	К х>0 А	9—		
К х=0 В	ЕL	К х>0 В	9		
К х=0 С	ЕС	К х>0 С	9С		

ПрМК и на его корпусе возле соответствующих клавиш. Каждой клавише или комбинации клавиш соответствует определенная команда, которая имеет код. Из ряда команд составляется программа. Код представляет собой набор цифр, букв и знаков (табл. 2).

§ 2. ЗАНЕСЕНИЕ ПРОГРАММ В ПАМЯТЬ И ВЫПОЛНЕНИЕ ПРОГРАММЫ

В режиме «Программирование» микрокалькулятор готов к занесению в его память программ. Программа заносится команда за командой, начиная с первой, и часто заканчивается командой С/П («Стоп/Пуск»). На индикаторе при записи программы справа налево высвечивается адрес, по которому будет записана следующая команда и коды трех последовательных команд из программной памяти. Ниже в качестве примера приведена индицируемая информация:

Коды команд			Адрес
6Г	11	24	66

Длина программы не должна превышать 98 шагов. Более длинные программы фрагментируются на логически завершенные части, которые выполняются отдельно. При выключении ПрМК программа автоматически стирается. Это следует учитывать при проведении вычислительных работ.

Программа, введенная в ПрМК, после занесения последней команды готова к выполнению задания. Однако для полной уверенности в правильности составления программы ее необходимо проверить с использованием тестовой задачи — задачи, имеющей известный правильный ответ. Правильный ответ при решении тестовой задачи свидетельствует о том, что программа может быть использована для решения других аналогичных задач.

Для автоматического выполнения программы переходят в режим «Автоматическая работа»: подают команду перехода на нулевой адрес программы клавишей В/О и затем команду пуска программы на счет (С/П). Подсветка индикатора свидетельствует о выполнении программы.

В ПрМК предусмотрена возможность пошагового выполнения программы, что реализуется нажатием клави-

ши ПП (каждое нажатие приводит к выполнению одной команды программы).

Ознакомимся в этой главе с языком программирования на примере задачи, относящейся к одному из разделов химической кинетики.

Задача 2.2. Вычислить остаточную молярную концентрацию $c_t(\text{N}_2\text{O}_5)$ во временных точках t_i с интервалом Δt , равным 180 с, за время реакции $t = 900$ с, если начальная концентрация $c_0 = 1,234$ моль/л при $t_1 = 0$, а константа скорости реакции мономолекулярного распада $k = 6,22 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$. Решение провести по формуле $c_t = c_0 \cdot e^{-kt}$.

§ 3. ЗАПИСЬ ЧИСЕЛ В ПРОГРАММЕ

Чаще всего числа являются какими-либо коэффициентами в уравнениях. Они вводятся в программу при нажатии соответствующих клавиш. Поскольку каждая цифра занимает один шаг программы, не всегда оправданно вводить числа с большой точностью. Надо отметить также, что запрограммировать можно число с мантиссой, имеющей больше восьми знаков, но разряды выше восьмого при вычислениях не учитываются. В программу вводятся числа в двух формах: естественной и с порядком.

Упражнение 2.1. Завести в программную память ПрМК числа, используемые при решении задачи 2.2: 180; 900; 1,234; 0; $6,22 \cdot 10^{-4}$. Обратит внимание на коды цифр.

§ 4. АДРЕСУЕМЫЕ РЕГИСТРЫ ПАМЯТИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПРОГРАММИРОВАНИИ

При проведении вычислений по программам широко используются адресуемые регистры памяти данных. Перед вычислением в них вводятся исходные данные, коэффициенты уравнений. В процессе вычислений в этих регистрах можно хранить промежуточные и конечные результаты. Пересылка чисел осуществляется всегда через регистр индикации X. Схема пересылки чисел в регистры представлена на рис. 4.

Перед началом работы следует очистить регистры памяти. Это делается автоматически при выключении микрокалькулятора.

Ввод исходных данных в адресуемые регистры памяти осуществляется в режиме «Автоматическая работа». Числа в регистрах хранятся в одной из двух форм: естест-

венной или показательной. Набранное и отображенное на индикаторе число заносится в регистр памяти командой пересылки П с указанием номера регистра (0, 1,, 9, А, В, С, D) (нажимаются две соответствующие клавиши, например П 9). Обратный вызов чисел в регистр Х осуществляется командой ИП с указанием номера регистра (нажимаются клавиши ИП и 9). Вызывая число из одного адресуемого регистра в регистр Х и записывая в другой, можно пересылать числа в разные адресуемые регистры памяти.

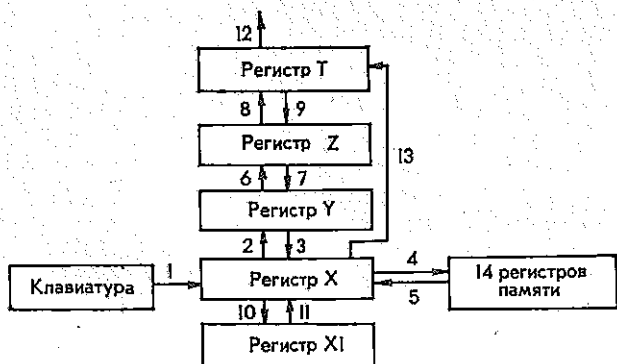


Рис. 4. Схема перемещения чисел между различными регистрами ПрМК

В процессе работы очистка регистра производится нажатием клавиши Сх и последующим занесением нуля в данный регистр памяти.

В случае совершения ошибки при вводе числа в регистр памяти следует набрать верное число в регистр Х и повторить его ввод в нужный регистр. Предыдущий результат автоматически стирается. Отметим, что при выводе числа из регистра памяти в регистр Х содержимое регистра памяти сохраняется.

Адресуемые регистры вводятся в память программ в режиме «Программирование» командами пересылки с указанием номера регистра, например П 9 или ИП 9.

Упражнение 2.2. Занести $6,22 \cdot 10^{-4}$ в регистр 1; 1,234 — в регистр 2; 180 — в регистр 4; 0 — в регистр 5. Ввести в программную память последовательность команд ИП 1, ИП 2, ИП 4, ИП 5, П 1, П 2, П 4, П 5. Обратит внимание на коды команд.

При программировании следует учесть, что регистры памяти данных нужно расходовать экономно. Для экономии программной памяти иногда разумно занести коэффициенты уравнений в свободные адресуемые регистры памяти и использовать их в программе. В таком случае каждый коэффициент займет только один шаг в программной памяти. Сопоставим два способа программного вызова в регистр X числа 1,234 (при втором способе число находится в адресуемом регистре 2):

Пример 2.1

Первый способ			Второй способ		
Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
ij	1	01	ij	ИП 2	62
$ij+1$,	0—			
$ij+2$	2	02			
$ij+3$	3	03			
$ij+4$	4	04			

При вводе числа на индикаторе высвечивается его код. Константа 1,234 занимает пять регистров памяти программы при первом способе и один регистр по адресу ij при втором. Для экономии программной памяти при программировании больших программ, если имеются свободные адресуемые регистры, следует вводить коэффициенты так, как это показано во втором случае. Если задача несложная; а исходных данных много, то лучше коэффициент внести непосредственно в программу.

Программа будет оптимальной, если при программировании придерживаться следующего правила: регистры с исходными данными по возможности заполнять промежуточными данными, а по мере завершения вычислений в эти регистры помещать конечные данные. Соблюдение этого правила позволяет реализовать довольно сложную программу.

Как уже отмечалось, в ПрМК имеются регистры Z и T, которые вместе с регистрами X и Y организуют стековую память, и регистр предыдущего результата X1. Перемещение числа в стеке (магазине) напоминает перемещение патронов в магазине пистолета. При выполнении

нии команды пересылки числа из адресуемого регистра в регистр X числа в стеке перемещаются по пути 2, 6, 8, 12. Это весьма удобное свойство, которое часто используется при составлении программы. При пересылке в регистр X подряд двух чисел подготавливаются условия для выполнения операции над ними.

Перемещение чисел по пути 2, 6, 8, 12 осуществляется также командой \uparrow . Обратная пересылка чисел по пути 9, 7, 3, 10, 13 производится командой F. С помощью команды \rightleftharpoons числа обмениваются между регистрами X и Y. Пересылка числа из регистра X в регистр X1 (путь 10) происходит автоматически при выполнении арифметических и ряда других команд. Обратная пересылка числа в регистр X производится командой F BX. При этом числа перемещаются в регистрах по пути 11, 2, 6, 8, 12.

Освоив перемещение чисел в стеке и регистре предыдущего результата при выполнении команд программы, можно создать более компактную программу.

§ 5. АРИФМЕТИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ, СТАНДАРТНЫЕ ФУНКЦИИ И АРИФМЕТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ

Для проведения вычислений по программе используются четыре арифметических операции (сложение, вычитание, умножение и деление), с помощью которых составляются арифметические выражения (см. табл. 2).

С целью облегчения вычислений в постоянное запоминающее устройство ПрМК введен ряд стандартных функций. Обращение к ним производится при нажатии клавиши F и другой клавиши, символ которой совпадает с общепринятым обозначением функции. Символ указан желтой краской над соответствующей клавишей на крышке корпуса ПрМК: \ln , \lg , x^y , e^x , 10^x , \sin , \cos , tg , \arcsin , \arccos , arctg , $1/x$, $\sqrt{\quad}$, π , x^2 . Число, над которым производится функциональное преобразование в программе, пересылается в регистр X, и затем вычисляется функция. Аргумент при этом пересылается в регистр X1.

Ниже приводятся примеры программирования арифметических выражений с переменными A, B, C, Y. Порядок программирования членов уравнений, как правило, произвольный.

Перед началом программирования запишем, в каких

адресуемых регистрах будут храниться исходные данные для расчета, например в регистре А — переменная А, в регистре В — В, в регистре С — С, в регистре 2 — Y.

Пример 2.2. $A = B/Y \cdot \lg(1/C)$.

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП В	6L	03	ИП С	6С	06	×	12
01	ИП 2	62	04	F 1/x	23	07	П А	4—
02	;	13	05	F lg	17	08	С/П	50

Пример 2.3. $A = (Y + \sqrt{B})/2C$.

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП В	6	05	:	13
01	F √	21	06	ИП С	6С
02	ИП 2	62	07	:	13
03	+	10	08	П А	4—
04	2	02	09	С/П	50

Пример 2.4. $A = A + 1$.

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП А	6—	03	П А	4—
01	1	01	04	С/П	50
02	+	10			

Пример 2.5. $Y = (A \cdot B)/C$.

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП А	6—	04	:	13
01	ИП В	6	05	П 2	42
02	×	12	06	С/П	50
03	ИП С	6С			

В программе к примеру 2.2 используются стандартные функции $1/x$ и \lg , к примеру 2.3 — функция квадратного корня.

Упражнение 2.3. Набрать программы к примерам 2.3—2.5.

Упражнение 2.4. Набрать программу к примеру 2.2. Ввести числа: $Y = 1000$ в регистр 2; $B = 2,303$ в регистр В; $C = 0,5$ в регистр С. Выполнить программу. Ответ: $6,93 \cdot 10^{-4}$.

Упражнение 2.5. Составить программы для следующих выражений:

- $Y = A \cdot B / \sqrt{C}$ (программа должна состоять из 8 шагов);
- $Y = \lg Y + C$ (программа должна состоять из 5 шагов);
- $Y = \sqrt{A} + \lg B - 2$ (программа должна состоять из 9 шагов).

Рассмотрим составление программ и их выполнение с использованием адресуемых регистров на примере задачи 2.2.

В задаче 2.2 имеются постоянные величины k , c_0 , Δt и переменная τ_i , которую занесем, например, в регистр 5. Программа решения с включением в нее постоянных величин в явном виде представлена ниже.

С 1-го по 18-й шаг ПрМК производит вычисления по формуле задачи. На 18-м шаге вычисление завершится. Значение c_i записывают в тетрадь и пускают расчет дальше (С/П). На 19—24-м шагах произойдет приращение переменной τ_i на Δt . После 25-го шага подаются команды В/О, С/П для вычисления следующего значения c_i .

Программа 2.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	6	06	09	/—/	0L	18	ИП 5	65
01	,	0—	10	Fe ^x	16	19	1	01
02	2	02	11	1	01	20	8	08
03	2	02	12	,	0—	21	0	00
04	ВП	0С	13	2	02	22	+	10
05	4	04	14	3	03	23	П5	45
06	/—/	0L	15	4	04	24	С/П	50
07	ИП 5	65	16	×	12		Регистр	
08	×	12	17	С/П	50		5	180

Упражнение 2.6. Занести программу 2.1 в память ПрМҚ и выполнить ее. При вычислениях с точностью до трех цифр после запятой для соответствующих t_i получатся следующие значения c_i : для 180 с — 1,103; 360 — 0,986; 540 — 0,882; 720 — 0,789; для 900 с — 0,705.

Покажем полезность использования адресуемых регистров памяти данных для экономии памяти программы, занеся постоянные коэффициенты k в регистр 1, c_0 в регистр 2, Δt в регистр 4. Программа примет следующий вид.

Программа 2.2

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	06	×	12	12	С/П	50
01	ИП 5	65	07	С/П	50		Регистры	
02	×	12	08	ИП 5	65	1	$6,22 \cdot 10^{-4}$	
03	/—/	0L	09	ИП 4	64	2	1,234	
04	Fe ^x	16	10	+	10	4	180	
05	ИП 2	62	11	П 5	45	5	180	

При сопоставлении двух программ к задаче 2.2 видна явная экономия программной памяти в программе 2.2, так как число ее адресов гораздо меньше.

Упражнение 2.7. Занести программу 2.2 в ПрМҚ и выполнить ее.

5 6. ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ПРОГРАММЫ

Программы, составленные из рассмотренных групп команд, имеют общую особенность: они выполняются шаг за шагом с нулевого адреса до адреса последней команды без разветвлений. Такие программы называются линейными. Их блок-схема представлена на рис. 5. Как правило, с помощью таких программ осуществляют вычисления по несложным формулам. Рассмотрим составление линейной программы на примере задачи 1.1.

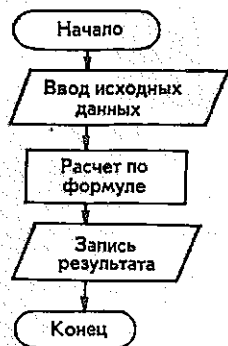


Рис. 5. Блок-схема линейной программы

во 2-й, p — в 3-й, M — в 4-й. Константы вводят в программу в виде чисел. Последовательность вычислений оставляют такой же, как и без программирования. В результате получают следующую линейную программу:

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	2	02	09	8	08	18	:	13
01	7	07	10	,	0—	19	С/П	50
02	3	03	11	3	03	Регистры		
03	,	0—	12	1	01	1	m	
04	1	01	13	4	04	2	t	
05	ИП 2	62	14	×	12	3	p	
06	+	10	15	ИП 4	64	4	M	
07	ИП 1	61	16	:	13			
08	×	12	17	ИП 3	63			

Для решения более сложных задач в ПрМК предусмотрена вторая группа команд. С их помощью можно

прерывать линейное выполнение программы безусловно либо по условию, проводить циклические вычисления, обращаться к подпрограмме и затем продолжать выполнение линейной части программы. Программа в таком случае становится нелинейной, или разветвленной. Многообразие нелинейных задач и методов их решения и программирования не позволяет привести для них общую блок-схему алгоритма. Используя команды второй группы, можно повысить вычислительные возможности программы, передав ей выполнение части логических функций, таких, например, как определение конца вычислений, выбор ветви вычислений.

§ 7. КОМАНДА БЕЗУСЛОВНОГО И УСЛОВНОГО ПЕРЕХОДОВ

По команде безусловного перехода на адрес ij — БП ij прерывается последовательное выполнение программы. В примере 2.7 указаны безусловные переходы на адреса 66 и 05.

Пример 2.7

Адрес	Команда	Код
...
05	$F x^2$	22
...
20	БП	51
21	66	66
22	$F lg$	17
...
66	+	10
...
70	БП	51
71	05	05

В программе необходимо предусмотреть переход на адрес команды, которая следует за командой безусловного перехода. В противном случае фрагмент программы, начинающийся за командой безусловного перехода, не будет выполняться. Команда безусловного перехода удобна в конце программы, когда она предписывает переход на начало программы для выполнения расчета при новых значениях переменных.

На примере задачи 2.2 покажем принцип применения команды безусловного перехода, с учетом которой программа решения примет следующий вид.

Пример 2.8

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	10	+	10
01	ИП 5	65	11	П 5	45
02	×	12	12	БП	51
03	/—/	0L	13	00	00
04	Fe ^x	16		Регистры	
05	ИП 2	62		1	$6,22 \cdot 10^{-4}$
06	×	12		2	1,234
07	С/П	50		4	180
08	ИП 5	65		5	180
09	ИП 4	64			

На 8-м шаге ПрМК остановит вычисления. Значение c_1 записывают в тетрадь и пускают расчет дальше (команда С/П). На 9—12-м шагах произойдет приращение τ_i на $\Delta\tau$. На 14-м шаге управление передается в начало программы (адрес 00) и вычисляется c_2 (адреса 00—07) и т. д. При выполнении программы выявляется преимущество использования команды безусловного перехода — автоматический переход на начало программы и дальнейшее ее выполнение осуществляется без подачи команд В/О С/П после 12-го шага.

Условный переход вычислений на адрес ij осуществляется командами $F \langle \text{условие} \rangle ij$, где $\langle \text{условие} \rangle$ — одно из следующих выражений: $x < 0$, $x \geq 0$, $x = 0$ или $x \neq 0$. По условию в команде проверяется содержимое регистра X , и если условие соблюдается, то выполняется команда, следующая за адресом перехода ij . Если условие не соблюдается, то выполняется команда, записанная в программе по адресу перехода.

Пример 2.9

Адрес	Команда	Код
...
...
18	$F x \geq 0$	59
19	50	50
20	8	08
21	+	10
...
...
50	×	12

На 19-м шаге проверяется содержимое регистра X. Если $x \geq 0$, то выполняется команда с адресом 20, т. е. занесение в регистр X числа 8. Если условие не выполняется, то произойдет передача выполнения программы по адресу 50 — команда умножения.

Операция условного перехода эффективна при организации циклических расчетов. Расчет в цикле ведется до тех пор, пока не выполнится условие перехода.

Используя команду условного перехода, покажем на примере решения задачи 2.2 (программа 2.3), как осуществляется автоматическое прекращение циклического выполнения программы при достижении t_i значения t . Если t_i станет равным 900 с, то произойдет передача выполнения на команду с адресом 19 (С/П), если не станет, то осуществится переход по адресу 00.

Программа 2.3

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	09	ИП 4	64	18	00	00
01	ИП 5	65	10	+	10	19	С/П	50
02	×	12	11	П 5	45	Регистры		
03	/—/	0L	12	ИП 3	63	1	$6,22 \cdot 10^{-4}$	
04	$F e^x$	16	13	ИП 5	65	2	1,234	
05	ИП 2	62	14	—	11	3	900	
06	×	12	15	$F x \geq 0$	59	4	180	
07	С/П	50	16	19	19	5	180	
08	ИП 5	65	17	БП	51			

Команды условного перехода позволяют также выполнять расчеты по различным фрагментам программы, например, если условие выполняется, то расчет ведется по одной формуле, если не выполняется, то по другой.

Упражнение 2.8. Набрать программу 2.3. Ввести в адресуемые регистры памяти числа так же, как и в упражнении 2.7, а в регистр 3 — т. Выполнить программу.

§ 8. ОРГАНИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО ВЫЧИСЛЕНИЯ

В некоторых случаях заранее известно, сколько раз следует повторить вычисления определенного фрагмента программы. В этих случаях циклические вычисления организуются не так, как это описано выше, а с помощью команд F L0; F L1; F L2; F L3, где 0, 1, 2, 3 обозначают адресуемые регистры, в которые заносят число необходимых повторений выполнения фрагмента программы. За командами цикла следует адрес перехода ij . При выполнении команды от числа повторений циклических расчетов отнимается единица и анализируется результат. Если результат не равен нулю, то выполняется переход на начало цикла по адресу ij . Если результат равен нулю, то выполняется команда, следующая за адресом ij .

В одном цикле вычислений может присутствовать другой. При этом область действия внутреннего цикла и соответствующая ему команда должны полностью содержаться в области действия внешнего цикла. Четыре команды позволяют в одной программе организовать столько же циклических вычислений. Однако в таком случае при программировании нельзя использовать регистры 0—3 для ввода в них какой-либо промежуточной информации.

Покажем на примере задачи 2.2 использование команды организации цикла. В регистр 0 введем цифру 5 — число концентраций, которые необходимо вычислить.

Программа 2.3 преобразуется (см. программу 2.4).

Если после выполнения расчетов проверить командой ИП 0 содержимое регистра 0, то в нем окажется модифицированная цифра 1, т. е. 00000001. От нее отнимается в пятом цикле расчетов цифра 1, в результате получается ноль, после этого управление программой передается на последний шаг.

Из сопоставления программ 2.3 и 2.4 видно, что последняя занимает меньший объем памяти ПрМК.

Программа 2.4

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	12	FLO	5Г
01	ИП 5	65	13	00	00
02	×	12	14	С/П	50
03	/—/	0L		Регистры	
04	Fe ^x	16		0 5	
05	ИП 2	62		1 6,22·10 ⁻⁴	
06	×	12		2 1,234	
07	С/П	50		4 180	
08	ИП 5	65		5 180	
09	ИП 4	64			
10	+	10			
11	П 5	45			

§ 9. КОСВЕННЫЕ БЕЗУСЛОВНАЯ И УСЛОВНАЯ ПЕРЕДАЧИ УПРАВЛЕНИЯ

При программировании иногда необходимо обеспечить выполнение различных фрагментов программы и при этом сэкономить программную память за счет регистровой памяти либо в процессе циклических вычислений изменить фрагмент, увеличив или уменьшив его. В таких случаях следует воспользоваться командами косвенной безусловной или условной передачи управления.

Команды косвенной безусловной передачи управления записываются следующим образом: К БП l , где l — 0, 1, ..., 9, А, В, С, D — номера регистров памяти. В эти регистры перед вычислением заносят адрес, близкий или равный адресу команды начала фрагмента, с которого продолжается расчет. При исполнении команды косвенной безусловной передачи управления производится модификация записи адреса, хранящегося в адресуемом регистре, и осуществляется переход к исполнению команды, адрес которой записан в регистр. При выполнении команды содержимое регистров 0, 1, 2, 3 уменьшается на единицу, регистров 4, 5, 6 увеличивается на единицу, а регистров 7, 8, 9, А, В, С, D не изменяется. Следует запомнить это правило, которое действует в тех случаях,

когда используется указанная выше или другая команда косвенного характера (таких команд несколько и они будут рассмотрены ниже).

Используя правило изменения адресов и команду косвенного безусловного перехода, можно выполнить вычисления в различной их комбинации, в зависимости от адресов, записанных в регистрах памяти.

Поскольку в регистрах 7, 8, 9, А, В, С, D не изменяется содержимое, любая косвенная команда с этими регистрами по результату действия совпадает с соответствующей прямой командой. Однако косвенная команда занимает в программной памяти на один шаг меньше, т. е. при ее использовании экономится память программ.

Применим команду косвенной передачи управления к решению задачи 2.2. Адрес 00 занесем в регистр 7.

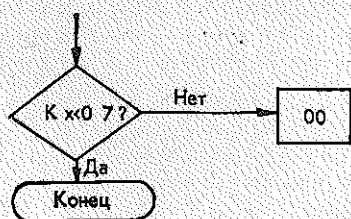
Программа 2.5

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	09	ИП 4	64	18	С/П	50
01	ИП 5	65	10	+	10	Регистры		
02	×	12	11	П 5	45	1	$6,22 \cdot 10^{-4}$	
03	/—/	0L	12	ИП 3	63	2	1,234	
04	F e ^x	16	13	ИП 5	65	3	900	
05	ИП 2	62	14	—	11	4	180	
06	×	12	15	F x ≥ 0	59	5	180	
07	С/П	50	16	18	19	7	00	
08	ИП 5	65	17	КВП 7	87			

Сопоставляя программы 2.5 и 2.3, видим, что объем программной памяти первой на один шаг меньше.

Для организации разветвления программы по некоторому условию следует воспользоваться командой косвенной условной передачи управления. Она записывается следующим образом: К <условие> l, где <условие> задается одним из выражений: $x = 0$; $x \neq 0$; $x \geq 0$; $x < 0$; l — номер регистра (0, 1, ..., 9, А, В, С, D), в котором хранится адрес команды перехода. Если условие не выполняется, то происходит переход к фрагменту программы с адресом, записанным в регистр. В противном

случае выполняется команда, следующая за командой условного перехода. На блок-схеме это можно изобразить следующим образом (рис. 6).



Р и с. 6. Фрагмент блок-схемы с командой косвенной условной передачи управления

С целью сокращения программы 2.5 применим команду косвенной передачи управления. Адрес 00 занесем в регистр 7.

Программа 2.6

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	08	ИП 5	65	16	С/П	50
01	ИП 5	65	09	ИП 4	64	Регистры		
02	×	12	10	+	10	1	$6,22 \cdot 10^{-4}$	
03	/—/	0	11	П 5	45	2	1,234	
04	Fe ^x	16	12	ИП 3	63	3	900	
05	ИП 2	62	13	ИП 5	65	4	180	
06	×	12	14	—	11	5	180	
07	С/П	50	15	K x < 0 7	C7	7	00	

Упражнение 2.9. Набрать и выполнить программу 2.6.

При сопоставлении программ 2.5 и 2.6 видно, что последняя занимает меньший объем программной памяти ПрМК.

§ 10. ОБРАЩЕНИЯ К ПОДПРОГРАММЕ

При программировании решения некоторых задач может возникнуть необходимость в проведении одинаковых расчетов в различных частях программы. При ли-

нейной организации таких вычислений программа становится большой и занимает значительный объем памяти. С целью экономного расхода программной памяти, уменьшения времени на ввод программы, снижения числа возможных ошибок при наборе программы повторяющийся фрагмент программы разумно вынести за рамки основной программы, лучше, например, в ее конец, что и будет типичным примером подпрограммы. Повторяющийся фрагмент программы записывается один раз. Кроме того, если программа в основной своей части применима для решения двух и более задач и лишь часть ее при линейной организации изменяется, то изменяемый фрагмент также целесообразно вынести в подпрограмму. При такой организации вычислений программа легко перенастраивается на решение других сходных задач. Воспользовавшись командой безусловного перехода, выходят на адрес первой команды подпрограммы, изменяют ее соответствующим образом и начинают решение второй задачи.

Обращение к подпрограмме осуществляется командой ПП ij , где ij — адрес первой команды подпрограммы. При выполнении этой команды в стек возврата записывается адрес следующей команды основной программы, а выполнение передается первой команде подпрограммы. Стек возврата — это специально организованная память из пяти регистров, в которых заносимые адреса могут перемещаться в прямом и обратном направлении.

Подпрограмм в программе может быть несколько. Каждая из них завершается командой возврата из подпрограммы В/О. От первой подпрограммы можно обратиться ко второй, от второй — к третьей и т. д. В таком случае говорят о глубине вложения подпрограмм. Глубина вложения не может быть более пяти. По команде В/О происходят вызов из стека возврата адреса команды предыдущей подпрограммы или основной программы и передача этой команды на выполнение.

Для иллюстрации использования команды перехода на подпрограмму организуем решение задачи 2.2 с помощью двух подпрограмм. В подпрограмме с адреса 15 будет решаться уравнение, а с адреса 07 до 15 будут проводиться остальные вычисления (приращение Δt к t_i , подготовка к автоматическому определению конца расчетов). Блок-схема алгоритма решения представлена на

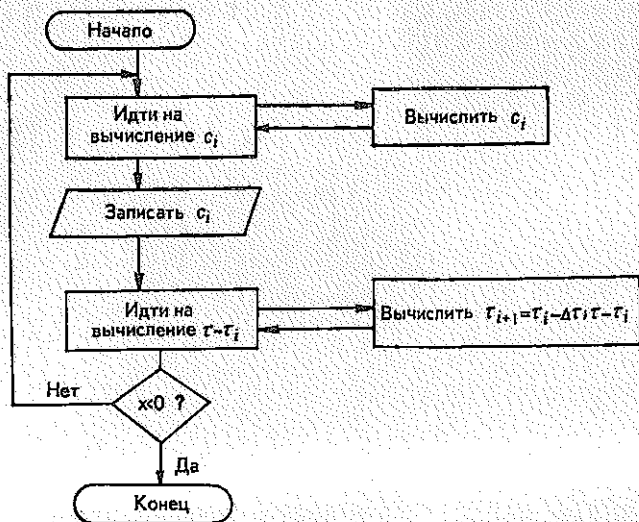


Рис. 7. Блок-схема алгоритма решения задачи 2.2 с использованием подпрограммы

рис. 7. Основная программа вместе с подпрограммами примет следующий вид.

Программа 2.7

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПП	53	10	П5	45	20	ИП2	62
01	15	15	11	ИП3	63	21	×	12
02	С/П	50	12	ИП5	65	22	В/О	52
03	ПП	53	13	—	11	Регистры		
04	07	07	14	В/О	52	1	$6,22 \cdot 10^{-4}$	
05	$Kx < 0.7$	C7	15	ИП1	61	2	1,234	
06	С/П	50	16	ИП5	65	3	900	
07	ИП5	65	17	×	12	4	180	
08	ИП4	64	18	/—/	0L	5	180	
09	+	10	19	Fe ^x	16	7	60	

Упражнение 2.10. Набрать и выполнить программу 2.7.

Программа 2.7 позволяет легко перейти к решению другой задачи — расчету концентрации конечного продукта реакции по условию задачи 2.2 по формуле $c_i =$

$=, c_0(1 - e^{-kt})$. Подпрограмма нового уравнения набирается с адреса 15. Подпрограмма запишется следующим образом.

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
15	ИП 1	61	19	Fe ^x	16	23	ИП 2	62
16	ИП 5	65	20	1	01	24	×	12
17	×	12	21	1	14	25	В/О	52
18	/—/	0L	22	—	11			

Упражнение 2.11. Набрать подпрограмму с адреса 15 и выполнить программу 2.7, поместив в регистры памяти исходные данные. Сравнить полученные значения концентрации продуктов со следующими значениями: 0,131; 0,248; 0,352; 0,446; 0,529.

Косвенное обращение к подпрограмме осуществляется командой К ПП l , где l — регистры 0, 1, ..., 9, А, В, С, D. В эти регистры вносятся адреса команд начала подпрограмм. При выполнении команды происходят запись в стек возврата адреса следующей за командой косвенного обращения операции, модификация адреса, выполнение команды по модифицированному адресу. Пользуясь правилом модификации, можно выполнить не всю подпрограмму, а ее часть.

Изменим программу 2.7, используя команды косвенного обращения к подпрограммам. В регистр 8 занесем адрес 13 начала второй подпрограммы, а в 9 — адрес 05 первой подпрограммы.

Программа 2.8

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	К ПП 8	—8	10	ИП 5	65	20	В/О	52
01	С/П	50	11	—	11	Регистры		
02	К ПП 9	—9	12	В/О	52	1	$6,22 \cdot 10^{-4}$	
03	К $x < 0$	С7	13	ИП 1	61	2	1,234	
04	С/П	50	14	ИП 5	65	3	900	
05	ИП 5	65	15	×	12	4	180	
05	ИП 4	64	16	/—/	0L	5	180	
07	+	10	17	Fe ^x	16	7	00	
08	П 5	45	18	ИП 2	62	8	13	
09	ИП 3	63	19	×	12	9	05	

При сопоставлении программ 2.7 и 2.8 видно, что за счет использования регистров 8 и 9 основная программа уменьшилась и занимает лишь первых пять шагов программной памяти.

Упражнение 2.12. Набрать и выполнить программу 2.8.

§ 11. ЗАПИСЬ И ВЫЗОВ ЧИСЕЛ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ОБРАЩЕНИИ К РЕГИСТРАМ ПАМЯТИ

Решение задачи можно организовать в полностью автоматическом режиме, если исходных или конечных данных не более 14. В этом случае перебор всех исходных данных и запись конечных результатов в регистры памяти производятся по одной команде — С/П. Исходные данные заносятся в адресуемые регистры, расположенные рядом по возрастанию их номеров, затем данные вызывают в регистр X и используют для расчетов. В регистры уже использованных начальных данных пересылают рассчитанные конечные данные. Такой процесс решения задачи лучше осуществить, воспользовавшись не точным указанием номеров регистров памяти данных, а командами косвенной пересылки чисел в адресуемые регистры при последовательном обращении к ним.

Процесс записи чисел в регистр осуществляется по команде К П l , а вызов их из регистра командой К ИП l , где l — номер регистра (0, 1, ..., 9, A, B, C, D). При этом первоначально в регистр l вводится число, определяющее, с какого номера регистра начинается вызов либо запись чисел. Надо помнить, что при использовании в команде регистров 0, 1, 2, 3 число в этих регистрах уменьшается на единицу, регистров 4, 5, 6 — увеличивается на единицу, а содержимое регистров 7, 8, 9, A, B, C, D не изменяется. С учетом этого правила запись и вызов по регистрам 7, 8, 9, A, B, C, D эквивалентны соответствующей прямой команде с конкретным указанием регистра памяти. Например, команда К П 7, если в регистре 7 содержится число 2, соответствует команде П 2. Поэтому косвенными командами с регистрами 7, 8, 9, A, B, C, D пользоваться не эффективно. Кроме того, надо помнить, что если запись ведется по содержимому регистра l , то этот регистр нельзя использовать в программе для записи в него числа.

Покажем решение задачи 2.2 с применением команды вызова чисел при последовательном обращении к регист-

рам 8, 9, А, В, С (в которые занесем числа 180, 360, 540, 720, 900 — текущее время реакции) и команды записи в эти регистры конечных данных. В регистры 5 и 6 занесем число 7, которое на единицу меньше номера регистра 8. С этого регистра необходимо начать вызов первого текущего времени реакции и запись в него результата расчета. В регистр 0 введем число циклических расчетов 5.

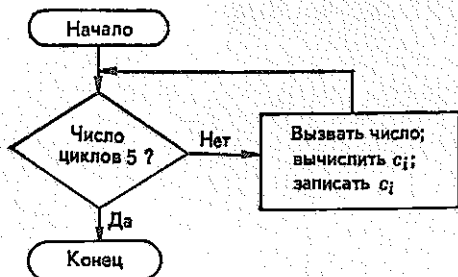


Рис. 8. Блок-схема алгоритма автоматического вызова и записи чисел при последовательном обращении к регистрам памяти

В регистр D поместим адрес подпрограммы расчета уравнения 04. При такой организации решения задачи 2.2 отпадает необходимость в хранении τ , $\Delta\tau$ и τ_i . Взяв за основу программу 2.8, модифицируем ее (рис. 8) следующим образом.

Программа 2.9

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Регистры
00	КППД	—Г	07	/—/	0L	0 5
01	FLO	5Г	08	Fex	16	1 6,22·10 ⁻⁴
02	00	00	09	ИП2	62	2 1,234
03	С/П	50	10	×	12	5 7
04	ИП1	61	11	КП6	L6	6 7
05	КИП5	Г5	12	В/О	52	8 180
06	×	12				9 360
						A 540
						B 720
						C 900
						D 04

Упражнение 2.13. Набрать программу 2.9 и провести вычисления.

§ 12. РЕДАКТИРОВАНИЕ И ОТЛАДКА ПРОГРАММЫ

При занесении программы в память ПрМК в программе могут возникнуть ошибки. Их причины — невнимательность пользователя при нажатии клавиш или при чтении команды, записанной на бумаге, а также сбой в работе ПрМК. Поэтому в программировании выделяется особый этап работы, называемый редактированием программы. Он включает в себя проверку программы от первой до последней команды и исправление замеченных ошибок по таблице кодов (см. табл. 2).

Просмотр команд осуществляется в режиме «Программирование» нажатием клавиш $\overrightarrow{\text{ШГ}}$ («Шаг вперед») и $\overleftarrow{\text{ШГ}}$ («Шаг назад»). При этом текущий адрес соответственно увеличивается или уменьшается на единицу. На индикаторе слева появляется код команды, шаг которой индицируется, справа — номер адреса, по которому будет высвечиваться код следующей команды. При обнаружении ошибки нажимается клавиша $\overleftarrow{\text{ШГ}}$ и вводится верная команда. Верно набранная команда автоматически стирает ошибочную команду в программной памяти. Для исключения лишней команды, набранной ошибочно, следует нажать клавишу $\overleftarrow{\text{ШГ}}$ и затем клавиши К НОП, т. е. подать команду «Нет операции». При этом в программе на месте кода лишней команды запишется код 54. При выполнении программы эта операция игнорируется и выполняется следующая за ней команда.

Этап редактирования программы можно начать с любого номера шага программы. Переход на заданный адрес команды осуществляется в режиме «Автоматическая работа» командой безусловного перехода (клавиши БП ij , где ij — номер адреса), например, перейти на адрес 06 — F АВТ БП 06. Затем следует перейти в режим «Программирование». При этом на индикаторе справа высвечиваются цифры 06, а слева — коды команд с адресами 05, 04, 03.

Отредактированная программа может содержать ошибки, связанные с неправильным программированием решения задачи. Исправление таких ошибок производится на этапе программирования, называемом отладкой программы.

Отладка программы производится при использовании данных, при которых задача уже решалась, либо при одной совокупности новых данных, но с тщательной проверкой выполнения каждого шага программы в пошаговом режиме. Для этого нажимают клавиши F АВТ В/О и затем клавишу ПП. Далее анализируют произведенное действие по программе, контролируя результаты расчетов путем приблизительного подсчета в уме. Таким образом проверяется вся программа. При обнаружении неверной, недостающей или лишней команды редактируют программу. Отлаженная описанным выше образом программа может быть использована для решения задачи в режиме автоматического выполнения для всей совокупности новых данных.

Глава 3. ОСНОВЫ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ

При решении задач по химии возникает необходимость решения алгебраических, дифференциальных уравнений, их систем, вычисления интегралов и т. п. С появлением ЭВМ процесс вычисления значительно ускорился, увеличилась его точность, уменьшилась трудоемкость расчетов. Правильное и эффективное использование ЭВМ для проведения расчетов является предметом изучения большого и развивающегося раздела вычислительной математики — численных методов. Численные методы — методы приближенного или точного решения задач чистой или прикладной математики, основанные на построении конечной последовательности действий над конечным множеством чисел [4].

Мы ограничимся рассмотрением тех вопросов, которые необходимы для решения задач по химии с использованием ПрМК. Это введение в численные методы может стать основой для более глубокого изучения предмета.

§ 1. РЕШЕНИЕ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

В курсе общей и неорганической химии имеются задачи, решение которых приводит к квадратному уравнению. Как известно, корни уравнения вида $ax^2 + bx + c = 0$ можно найти по формулам

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad x_2 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

В литературе имеется несколько программ для вычисления корней уравнения по этим формулам на ПрМК [1, 5]. Такое разнообразие программ связано с тем, что возможности ПрМК позволяют организовать вычисление различным образом, а также с тем, что для решения ряда задач необходимо увеличить точность вычислений.

Рассмотрим одну из программ решения квадратного уравнения [1]. Используются следующие формулы:

$$x_1 = \begin{cases} \frac{-b/2 - \sqrt{D}}{a}, & \text{где } D = b^2/4 - ac, \text{ при } b \geq 0, \\ \frac{-b/2 + \sqrt{D}}{a} & \text{при } b < 0, \end{cases} \quad x_2 = c/ax_1.$$

При $D < 0$ уравнение имеет комплексно-сопряженные корни $x_1 = u + i\sqrt{-D}/a$ и $x_2 = u - i\sqrt{-D}/a$ ($u = -b/2a$). При $D > 0$ уменьшаются ошибки вычисления на ПрМК, если значения $b/2$ и \sqrt{D} близки по абсолютной величине [6].

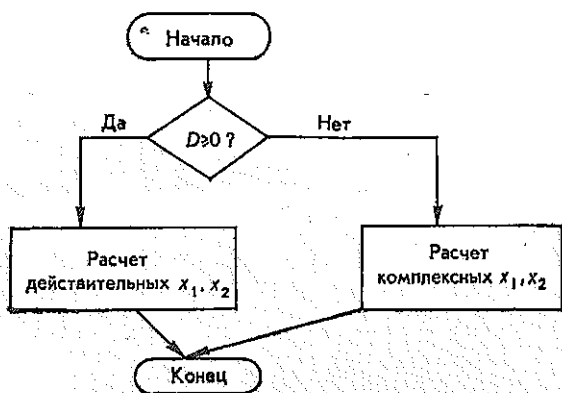
Соответствующая программа приведена ниже [1].

Программа 3.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПО	40	12	F,	25	24	:	13
01	С/П	50	13	—	11	25	F ВХ	0
02	↑	0E	14	F√	21	26	БП	51
03	2	02	15	КНОП	54	27	33	33
04	:	13	16	F x ≥ 0	59	28	/—/	0L
05	/—/	0L	17	28	28	29	F√	21
06	↑	0E	18	≥	14	30	ИПО	60
07	F x²	22	19	F x < 0	5C	31	:	13
08	ИПО	60	20	23	23	32	≥	14
09	С/П	50	21	≥	14	33	ИПО	60
10	×	12	22	/—/	0L	34	:	13
11	F ВХ	0	23	+	10	35	С/П	50

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Занести значения a, b, c	a b c	В/О С/П С/П С/П	a c
3. Вычислить корни		С/П	
а) если $D \geq 0$			x_1 в регистре X x_2 в регистре Y ЕГГОГ
б) если $D < 0$		С/П	u в регистре X $\sqrt{-D}/a$ в регистре Y
4. Для нового счета— к п. 2			



Р и с. 9. Блок-схема программы 3.1

Блок-схема данной программы приведена на рис. 9. Сначала вычисляется значение D (адреса 00—13), затем анализируются знаки D и $b/2$ (адреса 16—20). Если $D \geq 0$, то вычисляются значения x_1 и x_2 (адреса 21—25 и 33—35), если $D < 0$ — значения $-b/2a$ и $\sqrt{-D}/a$ для комплексно-сопряженных корней уравнения (адреса

Программа 3.2

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПА	4—	23	ИПА	6—	46	С/П	50
01	Сх	0Г	24	2	02	47	$F\sqrt{\quad}$	21
02	\rightleftharpoons	14	25	:	13	48	П5	45
03	FВХ	0	26	ПА	4—	49	ИП4	64
04	↑	0Е	27	—	11	50	+	10
05	↑	0Е	28	П9	49	51	П7	47
06	ИП2	62	29	—	11	52	ИП4	64
07	+	10	30	$Fx=0$	5Е	53	ИП5	65
08	П6	46	31	3	03	54	—	11
09	×	12	32	ИП6	66	55	П8	48
10	ИП1	61	33	/—/	0L	56	7	07
11	+	10	34	2	02	57	С/П	50
12	П3	43	35	:	13	Регистры		
13	×	12	36	П4	44	0	a_0	
14	ИП0	60	37	Fx^2	22	1	a_1	
15	+	10	38	ИП3	63	2	a_2	
16	$Fx<0$	5С	39	—	11	7	x_1	
17	22	22	40	$Fx<0$	5С	8	x_2	
18	F,	25	41	47	47	9	x_3	
19	ИПА	6—	42	/—/	0L	4	u	
20	+	10	43	$F\sqrt{\quad}$	21	5	$\sqrt{-D/a}$	
21	↑	0Е	44	П5	45			
22	F,	25	45	4	04			

28—35). Для задач, которые будут предложены далее, существен случай $D \geq 0$ с действительными корнями уравнения. Рассмотрим в качестве примера решение такой задачи.

Задача 3.1. Вычислить, как изменится рН раствора уксусной кислоты с изменением молярной концентрации c раствора ($c = 2,2 \cdot 10^{-2}$; 10^{-2} ; $2,2 \cdot 10^{-3}$; 10^{-3} ; $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, константа диссоциации $k_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Решение задачи сводится к нахождению корней уравнения $x^2 + k_d x - k_d c = 0$, тогда $pH = -\lg x$. Значение x_1 находится по программе 3.1.

Ответ: рН 3,21; 3,38; 3,72; 3,90; 4,26.

Подобным образом могут решаться и другие задачи по химии, связанные с вычислением корней квадратного уравнения.

В некоторых более сложных расчетах приходится решать кубические уравнения вида $x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0$, что можно сделать выделением вещественного корня \bar{x} , делением уравнения на $(x - \bar{x})$ и дальнейшим вычислением корней квадратного уравнения. Если корни комплексно-сопряженные, то $x_{1,2} = u \pm i\sqrt{-D}/a$. При этом на индикаторе высвечивается цифра 4. Если корни вещественные, то после вычислений в регистре X появляется цифра 7. Программа для вычисления корней на ПрМК представлена на с. 41, инструкция к ней [5] помещена ниже.

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Занести значения $a_0, a_1, a_2, 1 + a_{\max} $	a_0	П 0	a_0
	a_1	П 1	a_1
	a_2	П 2	a_2
	$1 + a_{\max} $		$1 + a_{\max} $
3. Вычислить корни x_1, x_2, x_3		V/O C/P	
а) если 7 в регистре X		ИП 7	x_1
		ИП 8	x_2
		ИП 9	x_3
б) если корни комплексно-сопряженные, то 4 в регистре X		ИП 4	u
		ИП 5	$\sqrt{-D}/a$
		ИП 9	x_3

Рассмотрим применение этой программы для решения более сложной задачи из курса аналитической химии.

Задача 3.2. Вычислить растворимость гексациано(III)-феррата серебра в 1 л раствора аммиака ($c = 0,2$ моль/л) [7].

Решение. Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Зная произведение растворимости (ПР) $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и константу нестойкости $k_{\text{H}} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, получим

$$\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}{k_{\text{H}} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{10^{-24}}{(6,8 \cdot 10^{-8})^3} = 3,18 \cdot 10^{-3}.$$

Обозначим $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ через x , $c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$ через $3x$, $c(\text{NH}_3)$ — через $0,2 - 0,6x$. В результате получаем кубическое уравнение $x^3 + 0,3267x^2 + 3,334 \cdot 10^{-3}x - 3,704 \cdot 10^{-5} = 0$.

После нажатия клавиш В/О и С/П расчет по приведенной выше программе продолжается около 4 мин. Из всех полученных значений x лишь один имеет химический смысл: $x_3 = 6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

§ 2. СИСТЕМЫ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

В химии встречаются задачи, решение которых может быть сведено к решению системы линейных алгебраических уравнений. Это задачи на анализ смесей, расчет равновесий многокомпонентных систем, статистическую обработку данных (сглаживание кривых, нелинейный регрессионный анализ). Существует ряд численных методов решения систем алгебраических уравнений. Они отличаются правилами, реализующими вычислительный алгоритм, точностью вычислений, ограничениями числа решаемых уравнений. Сложные методы не могут быть реализованы на ПрМК ввиду небольшого объема программной памяти. Также трудно решить большие системы уравнений из-за недостаточного числа регистров памяти данных. Для таких случаев подходят персональные ЭВМ и ЭВМ средней и большой производительности. Мы рассмотрим простейшие численные методы, позволяющие решить системы не более четырех уравнений.

Один из простых методов основан на правиле исключения (метод Гаусса).

Используем алгоритм метода Гаусса на примере решения системы двух уравнений:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 = b_1; \quad (3.1)$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 = b_2. \quad (3.2)$$

Для удобства при программировании рассмотрим случай, когда $a_{21} \neq 0$. Разделив уравнение (3.2) на a_{21} , получаем

$$x_1 + \frac{a_{22}}{a_{21}}x_2 = \frac{b_2}{a_{21}}. \quad (3.3)$$

Умножим уравнение (3.3) на a_{11} :

$$a_{11}x_1 + a_{11} \frac{a_{22}}{a_{21}} x_2 = \frac{b_2}{a_{21}} a_{11}. \quad (3.4)$$

Вычтем уравнение (3.4) из (3.1). Тогда новое уравнение не содержит уже x_1 :

$$\left(a_{12} - a_{11} \frac{a_{22}}{a_{21}}\right) x_2 = b_1 - \frac{b_2}{a_{21}} a_{11}.$$

Отсюда находим x_2 :

$$x_2 = \left(b_1 - \frac{b_2}{a_{21}} a_{11}\right) / \left(a_{12} - a_{11} \frac{a_{22}}{a_{21}}\right).$$

Подставляя x_2 в уравнение (3.3), определяем x_1 .

Блок-схема алгоритма представлена на рис. 10.

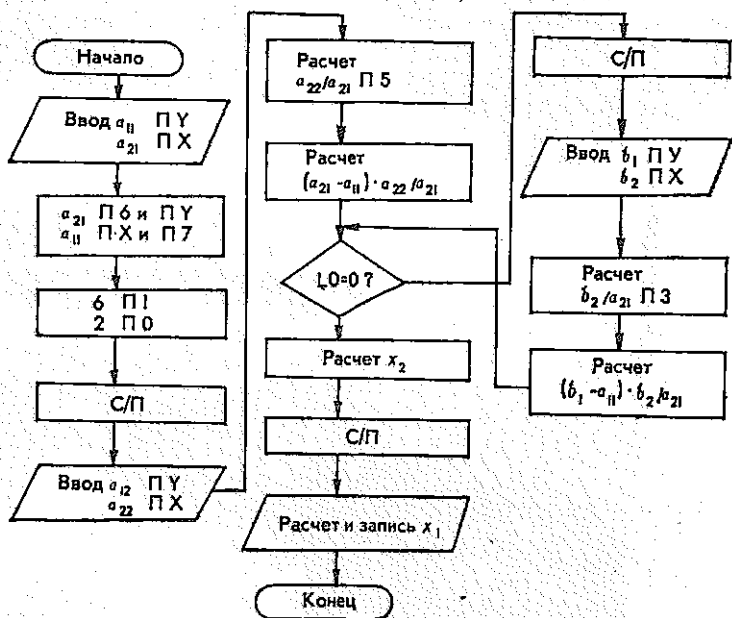


Рис. 10. Блок-схема программы 3.3

Программа этого алгоритма для системы двух алгебраических уравнений следующая [1].

Программа 3.3

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	П6	46	11	ИП7	67	22	ИП3	63
01	⇌	14	12	×	12	23	⇌	14
02	П7	47	13	—	11	24	—	11
03	6	06	14	КП1	L1	25	С/П	50
04	П1	41	15	FL0	5Г	Регистры		
05	2	02	16	07	07	1	x_1	
06	П0	40	17	ИП4	64	2	x_2	
07	С/П	50	18	:	13	6	a_{21}	
08	ИП6	66	19	С/П	50	7	a_{11}	
09	:	13	20	ИП5	65			
10	КП1	L1	21	×	12			

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу	F ПРГ ввод		
2. Занести коэффициенты при x_1 в стек	$a_{11} \uparrow a_{21}$	В/О С/П	a_{21}
3. Занести коэффициенты при x_2 в стек	$a_{12} \uparrow a_{22}$	С/П	a_{22}
4. Занести свободные члены в стек	$b_1 \uparrow b_2$	С/П	x_2
5. Определить x_1		С/П	x_1

Коэффициенты и свободные члены системы уравнений вводятся в ПрМК по столбцам.

Метод требует $n(n+1)$ (n — число уравнений в системе) регистров памяти данных машины и поэтому при $n \geq 4$ не применим для ПрМК. Число умножений и делений, нужных для нахождения решения системы n уравнений, равно $\frac{n}{3}(n^2 + 6n - 1)$. Программная память, занимаемая при этом, будет состоять из $\sim \frac{2n}{3}(n^2 + 6n - 1) + 1$ шагов [8].

Решим задачу на анализ смеси методом Гаусса, используя программу 3.3.

Задача 3.3. Сколько граммов кристаллической соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$) и 10 %-го раствора карбоната натрия надо взять для приготовления 200 г 20 %-го раствора карбоната натрия ($M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}) = 286$ г/моль, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль).

Решение. В задаче два компонента, масса которых неизвестна. Примем массу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ за x_1 , а 10 %-го раствора Na_2CO_3 за x_2 . Общая масса этих компонентов дает первое уравнение $x_1 + x_2 = 200$. В обоих компонентах содержится одно вещество — Na_2CO_3 , масса которого зависит от неизвестных. Второе уравнение определяет его общую массу

$$\frac{106}{286} x_1 + \frac{10}{100} x_2 = 20 \frac{200}{100},$$

или

$$0,37x_1 + 0,1x_2 = 40.$$

Ответ: $x_1 = 73,91$ г; $x_2 = 126,09$ г.

Ответ получен за ~ 50 с. При этом учитывается также время набора коэффициентов уравнений.

Аналогичный метод может быть использован для решения системы трех уравнений

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 = b_1; \quad (3.5)$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 = b_2; \quad (3.6)$$

$$a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 = b_3. \quad (3.7)$$

Для $a_{31} \neq 0$ он реализуется с помощью программы 3.4 [1].

Решим следующую задачу по программе 3.4.

Задача 3.4. Найти, сколько килограммов каждого компонента пойдет на приготовление 4250 кг нитрующей смеси следующего состава: H_2O — 22 %, HNO_3 — 16 % и H_2SO_4 — 62 %, если она приготовлена из меланжа (H_2O — 5 %, HNO_3 — 85 %, H_2SO_4 — 10 %), олеума (H_2SO_4 — 100,0 %), отработанной кислоты (H_2O — 30 %, H_2SO_4 — 70 %) [9].

Решение. Масса HNO_3 определяется из уравнения

$$0,85x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 = 16 \frac{4250}{100} = 680.$$

При этом масса (кг) воды равна

$$0,05x_1 + 0 \cdot x_2 + 0,3x_3 = 22 \frac{4250}{100} = 935.$$

Масса (кг) H_2SO_4 определяется уравнением

$$0,10x_1 + 1,0x_2 + 0,7x_3 = 62 \frac{4250}{100} = 2635.$$

Ответ: $x_3 = 2983,3$ кг; $x_2 = 466,7$ кг; $x_1 = 800,0$ кг.

Ответ получен за ~ 120 с.

Программа 3.4

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПД	4Г	23	—	11	46	ИПС	6С
01	Ф,	25	24	КП1	L1	47	×	12
02	ПС	4С	25	FL0	5Г	48	—	11
03	Ф,	25	26	10	10	49	ИП8	68
04	ПВ	4L	27	ИП8	68	50	:	13
05	1	01	28	ИП3	63	51	ПВ	4L
06	1	01	29	×	12	52	С/П	50
07	П1	41	30	ИП9	69	53	ИП4	64
08	3	03	31	ИП2	62	54	ИП7	67
09	ПО	40	32	×	12	55	ИПС	6С
10	С/П	50	33	—	11	56	×	12
11	ИПД	6Г	34	ИП8	68	57	—	11
12	:	13	35	ИП6	66	58	ИПА	6—
13	КП1	L1	36	×	12	59	ИПВ	6L
14	П2	42	37	ИП9	69	60	×	12
15	ИПС	6С	38	ИП5	65	61	—	11
16	×	12	39	×	12	62	ПА	4—
17	—	11	40	—	11	63	С/П	50
18	КП1	L1	41	:	13	Регистры		
19	Ф,	25	42	ПС	4С			
20	ИП2	62	43	С/П	50	В	x_2	
21	ИПВ	6L	44	ИП2	62	С	x_3	
22	×	12	45	ИП5	65			

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу	Ф ПРГ ввод		
2. Занести коэффициенты при x_1 в стек	$a_{11} \uparrow a_{21} \uparrow a_{31}$	В/О С/П	a_{31}
3. Занести коэффициенты при x_2 в стек	$a_{12} \uparrow a_{22} \uparrow a_{32}$	С/П	a_{32}
4. Занести коэффициенты при x_3 в стек	$a_{13} \uparrow a_{23} \uparrow a_{33}$	С/П	a_{33}
5. Занести свободные члены	$b_1 \uparrow b_2 \uparrow b_3$	С/П	x_3
6. Определить x_2, x_1		С/П	x_2
		С/П	x_1

Один из существенных недостатков программ 3.3 и 3.4 заключается в том, что для каждого определенного n необходимо составлять свою программу. В этом плане более эффективна программа, основанная на методе оптимального исключения неизвестных. Данный метод весьма близок к методу Гаусса, в связи с чем его реализация на ЭВМ аналогична методу Гаусса. Метод оптимального исключения неизвестных позволяет более рационально использовать память данных машин, и в результате появляется возможность решать системы с числом уравнений, приблизительно вдвое большим [8].

Рассмотрим алгоритм для $n = 3$. Пусть $a_{11} \neq 0$. Разделив уравнение (3.5) на a_{11} , получим

$$x_1 + \frac{a_{12}}{a_{11}} x_2 + \frac{a_{13}}{a_{11}} x_3 = \frac{b_1}{a_{11}}. \quad (3.8)$$

Умножим уравнение (3.8) на a_{21} и исключим x_1 из уравнения (3.6):

$$\begin{aligned} \underbrace{\left(a_{22} - \frac{a_{12}}{a_{11}} a_{21} \right)}_A x_2 + \underbrace{\left(a_{23} - \frac{a_{13}}{a_{11}} a_{21} \right)}_C x_3 = \\ = \underbrace{b_2 - \frac{b_1}{a_{11}} a_{21}}_B. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Разделив уравнение (3.9) на коэффициент при x_2 , получим

$$x_2 + \frac{C}{A} x_3 = \frac{B}{A}. \quad (3.10)$$

Исключим x_2 из уравнения (3.8):

$$x_1 + \frac{a_{13}}{a_{11}} \left(\frac{B}{A} - \frac{C}{A} x_3 \right) + \frac{a_{13}}{a_{11}} x_3 = \frac{b_1}{a_{11}},$$

или

$$x_1 + \underbrace{\left(\frac{a_{13}}{a_{11}} - \frac{a_{12}}{a_{11}} \cdot \frac{C}{A} \right)}_D x_3 = \underbrace{\frac{b_1}{a_{11}} - \frac{a_{12}}{a_{11}} \cdot \frac{B}{A}}_E,$$

или

$$x_1 + D x_3 = E. \quad (3.11)$$

Исключим из уравнения (3.7) x_1 и x_2 с помощью (3.11) и (3.10):

$$a_{31}(E - Dx_3) + a_{32}\left(\frac{B}{A} - \frac{C}{A}x_3\right) + a_{33}x_3 = b_3.$$

Отсюда

$$x_3 = \frac{b_3 - a_{31}E - a_{32}\frac{B}{A}}{a_{33} - a_{31}D - a_{32}\frac{C}{A}},$$

$$x_2 = \frac{B}{A} - \frac{C}{A}x_3,$$

$$x_1 = E - Dx_3.$$

Программа 3.5 алгоритма представлена на с. 50, инструкция к ней [5] приведена ниже.

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Занести n в регистр 0	n	ПО В/О	n
3. Занести построчно a_{ij} и b_i , завершая ввод каждого коэффициента нажатием клавиши С/П			
4. Прочитать результаты x_n		ИП D ИП С ИП В ИП А	x_1 в регистре D x_2 в регистре С x_3 в регистре В x_4 в регистре А
5. Для нового счета — к п. 2			

С помощью программы 3.5 решаются системы уравнений при $n \leq 4$. Ответ задачи 3.3 получается по программе 3.5 за ~ 95 с, задачи 3.4 — за ~ 230 с.

В аналитической химии рассматривается несколько иной тип задач на анализ смесей. Рассмотрим их решение.

Задача 3.5. После обработки щелочных металлов в силикате получена смесь хлоридов NaCl и KCl массой 0,5264 г. Затем смесь обработана серной кислотой с образованием Na₂SO₄ и K₂SO₄. После прокаливании их масса оказалась равной 0,6282 г. Определить количественный состав исходной смеси хлоридов ($M(\text{NaCl}) = 58,45$ г/моль,

Программа 3.5

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	П 4	44	33	ИП 3	63	66	/—/	0L
01	1	01	34	—	11	67	ПП	53
02	4	04	35	F x ≠ 0	57	68	84	84
03	П 2	42	36	42	42	69	ИП 3	63
04	ИП 0	60	37	С/П	50	70	+	10
05	П 1	41	38	ПП	53	71	П 3	43
06	С/П	50	39	84	84	72	ИП 1	61
07	ИП 4	64	40	БП	51	73	—	11
08	:	13	41	28	28	74	F x = 0	5E
09	К П 2	L2	42	К И П 0	Г 0	75	65	65
10	FL 1	5L	43	ИП 0	60	76	ИП 0	60
11	06	06	44	П 3	43	77	П 1	41
12	1	01	45	С/П	50	78	К И П 3	Г 3
13	4	04	46	К И П 2	Г 2	79	К П 2	L2
14	П 3	43	47	—	11	80	FL 1	5L
15	ИП 0	60	48	П 4	44	81	78	78
16	П 1	41	49	С/П	50	82	БП	51
17	FL 1	5L	50	К И П 2	Г 2	83	12	12
18	23	23	51	—	11	84	ИП 0	60
19	К И П 3	Г 3	52	ИП 4	64	85	⇌	14
20	С/П	50	53	:	13	86	↑	0E
21	БП	51	54	К П 1	L1	87	К И П 3	Г 3
22	19	19	55	FL 3	5—	88	×	12
23	Сх	0Г	56	49	49	89	К И П 1	Г 1
24	К П 2	L2	57	ИП 1	61	90	+	10
25	FL 1	5L	58	ИП 0	60	91	К П 2	L2
26	24	24	59	+	10	92	F,	25
27	К П 2	L2	60	П 3	43	93	FL 0	5Г
28	ИП 0	60	61	1	01	94	86	86
29	ИП 2	62	62	4	04	95	F,	25
30	+	10	63	П 1	41	96	П 0	40
31	П 1	41	64	П 2	42	97	В/О	52
32	П 2	42	65	К И П 1	Г 1			

$M(\text{KCl}) = 74,56$ г/моль, $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,05$ г/моль, $M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174,25$ г/моль).

Решение. Массу NaCl обозначим через x_1 , а KCl — x_2 . Их суммарная масса дает первое уравнение:

$$x_1 + x_2 = 0,5264.$$

Используя стехиометрические уравнения



определим общую массу сульфатов:

$$\frac{142,05}{2 \cdot 58,4} x_1 + \frac{174,25}{2 \cdot 74,56} x_2 = 0,6282,$$

или $1,2162x_1 + 1,1685x_2 = 0,6282$.

Решая систему двух уравнений, находим по программам 3.3 или 3.5 x_1 и x_2 .

Ответ: $x_1 = 0,2747$ г; $x_2 = 0,2517$ г.

При физико-химическом анализе смесей веществ довольно часто определение количественного состава компонентов сводится к решению системы линейных уравнений. Покажем это на примере следующей задачи [10].

Задача 3.6. Определить концентрацию четырех компонентов смеси, содержащей *n*-ксилол, *m*-ксилол, *o*-ксилол и этилбензол, с помощью закона Бэра по следующим данным:

Длина волны	Молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см)				Общее поглощение
	<i>n</i> -ксилол	<i>m</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол	этилбензол	
12,5	1,502	0,0514	0	0,0408	0,1013
13,0	0,0261	1,1516	0	0,0820	0,09943
13,4	0,0342	0,0355	2,532	0,2933	0,2194
14,3	0,0340	0,0684	0	0,3470	0,03396

Толщина поглощенного слоя 1,0 см.

Решение. Согласно закону Бэра общее поглощение при определенной длине волны есть сумма произведений молярного коэффициента поглощения на концентрацию компонента. При выполнении закона Бэра для каждого значения длины волны получаем систему четырех уравнений:

$$1,502 \cdot c_1 + 0,0514 \cdot c_2 + 0 \cdot c_3 + 0,0408 \cdot c_4 = 0,1013,$$

$$0,0261 \cdot c_1 + 1,1516 \cdot c_2 + 0 \cdot c_3 + 0,0820 \cdot c_4 = 0,09943,$$

$$0,0342 \cdot c_1 + 0,0355 \cdot c_2 + 2,532 \cdot c_3 + 0,2933 \cdot c_4 = 0,2194,$$

$$0,0340 \cdot c_1 + 0,0684 \cdot c_2 + 0 \cdot c_3 + 0,3470 \cdot c_4 = 0,03396.$$

Она решается по программе 3.5.

Ответ: $c_1 = 6,2637 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $c_2 = 7,9505 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $c_3 = 7,5880 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $c_4 = 7,6056 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

К решению систем линейных уравнений сводится линейный регрессионный анализ экспериментальных данных. Покажем на примере анализа экспериментальных данных, подчиняющихся уравнению $y = a + bx$, результат применения метода наименьших квадратов (МНК). Метод МНК требует минимизации функции

$$W = \sum_{i=1}^N (y_{i\text{э}} - (a + bx_i))^2,$$

где W — сумма квадратов отклонения экспериментальных $y_{i\text{э}}$ и расчетных данных от параметров a и b . При этом получается система уравнений

$$\frac{\partial W}{\partial a} = 0 = 2 \sum_{i=1}^N (y_{i\text{э}} - (a + bx_i)) (-1),$$

$$\frac{\partial W}{\partial b} = 0 = 2 \sum_{i=1}^N (y_{i\text{э}} - (a + bx_i)) (-x_i),$$

или

$$\begin{aligned} a + \sum_{i=1}^N x_i b &= \sum_{i=1}^N y_i, \\ \sum_{i=1}^N x_i a + \sum_{i=1}^N x_i^2 b &= \sum_{i=1}^N x_i y_i. \end{aligned} \quad (3.12)$$

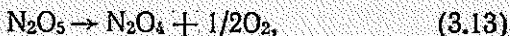
Систему уравнений 3.12 относительно a и b можно решить по программам 3.3 и 3.5.

Задачи на нелинейный регрессионный анализ также могут быть сведены к решению систем линейных уравнений. Однако рассмотрение такого анализа эффективнее провести при изучении численных методов, ориентированных на более сложные ЭВМ.

§ 3. РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

В тех случаях, когда химический процесс или явление исследуются во времени или в пространстве, их описание может быть сопряжено с решением одного или нескольких (системы) дифференциальных уравнений. Рассмотр-

рим протекание во времени мономолекулярной реакции по условию задачи 2.2.



если известно, что в начальный момент времени присутствовало только одно вещество — N_2O_5 и оно разлагалось с константой скорости k .

Согласно определению кинетических уравнений для гомогенной реакции концентрации исходных и конечных продуктов элементарной стадии реакции изменяются во времени τ пропорционально концентрации реагирующих веществ. В соответствии с этим изменение концентрации продуктов реакции (3.13) определяется системой трех дифференциальных уравнений:

$$d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = -k[\text{N}_2\text{O}_5]; \quad (3.14)$$

$$d[\text{N}_2\text{O}_4]/dt = k[\text{N}_2\text{O}_5]; \quad (3.15)$$

$$d[\text{O}_2]/dt = 1/2k[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (3.16)$$

и начальными условиями: $\tau_0 = 0$; $[\text{N}_2\text{O}_5] = c_1$; $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{O}_2] = 0$. Данную систему уравнений можно решить, интегрируя уравнение (3.14) и получая аналитическое решение. Однако для сложных механизмов химических реакций это не всегда достижимо. Поэтому в кинетических исследованиях чаще используют методы численного решения систем дифференциальных уравнений. Численное интегрирование дифференциальных уравнений применяется и при квантово-химическом рассмотрении химических реакций во времени. Однако даже численное решение дифференциального уравнения второго порядка Шредингера для водородоподобных атомов невозможно с использованием современных ПРМК. Поэтому рассмотрение соответствующих задач и методов их численного решения, включая решение так называемых жестких дифференциальных уравнений или их систем, выходит за рамки этой книги.

Численное решение дифференциальных уравнений возможно с помощью ряда методов, которые отличаются точностью расчета и устойчивостью решения. Используя ПРМК рассматриваемого типа, можно решать не очень сложные уравнения методами невысокой точности и устойчивости.

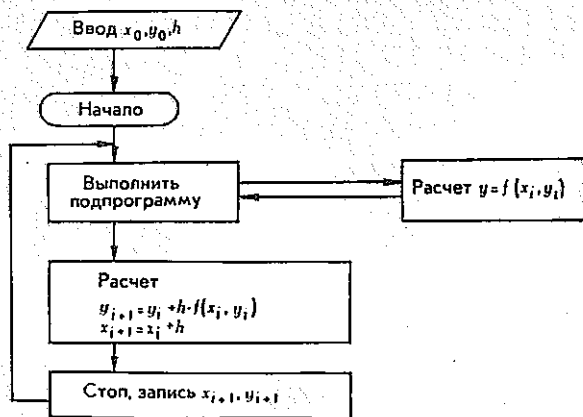
В качестве простейшего рассмотрим метод Эйлера. Если дана функция в аналитическом виде:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y),$$

причем при $x = x_0$, $y = y(x_0)$, то последующее значение y_{i+1} связано с предыдущим y_i шагом дифференцирования h и $f(x, y)$ соотношением

$$y_{i+1} = y_i + h \cdot f(x_i, y_i).$$

Этот метод имеет первый, самый низкий порядок точности решения. Ему соответствуют программа 3.6 и блок-схема, представленная на рис. 11.



Р и с. 11. Блок-схема программы 3.6

Программа 3.6

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПП	53	07	ИПВ	6L	14
01	14	14	08	ИПД	6Г
02	ИПД	6Г	09	+	10	...	В/О	52
03	×	12	10	ПВ	4L	Регистры		
04	ИПС	6С	11	С/П	50	В	x_0, x_i	
05	+	10	12	БП	51	С	y_0, y_i	
06	ПС	4С	13	00	00	Д	h	

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнять команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 14 — подпрограмму расчета $f(x, y)$		F ПРГ вввод	
2. Занести x_0, y_0, h	x_0	В/О П В	x_0
	y_0	П С	y_0
	h	П D	h
3. Вычислить x_{i+1}, y_{i+1}		С/П	x_{i+1}
		\rightleftharpoons	y_{i+1}
4. Для нового счета — к п. 3			

Чем меньше шаг h , тем точнее результат расчета. Однако при возрастании количества шагов расчета увеличивается время решения задачи и появляется значительное число промежуточных результатов, знание которых необязательно. Поэтому эффективно останавливать счет не на каждом шаге, а проводить N шагов и вывести результат на шаге, кратном N , т. е. при $H = N \cdot h$.

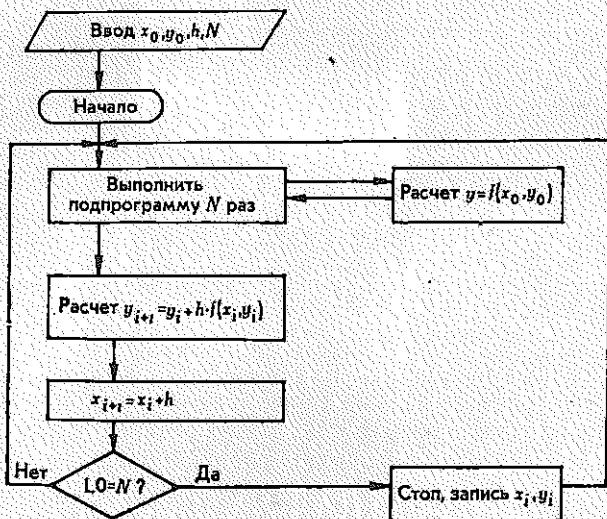


Рис. 12. Блок-схема программы 3.7

Блок-схема программы такого расчета представлена на рис. 12. Ниже приведена модифицированная нами соответствующая программа [5].

Программа 3.7

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИПА	6—	10	ИПД	6Г	20
01	ПО	40	11	+	10
02	ПП	53	12	ПВ	4L	...	В/О	52
03	20	20	13	FLO	5Г	Регистры		
04	ИПД	6Г	14	02	02	В	x_0, x_1	
05	×	12	15	ИПС	6С	С	y_0, y_1	
06	ИПС	6С	16	ИПВ	6L	Д	h	
07	+	10	17	С/П	50	А	N	
08	ПС	4С	18	БП	51			
09	ИПВ	6L	19	00	00			

Инструкция

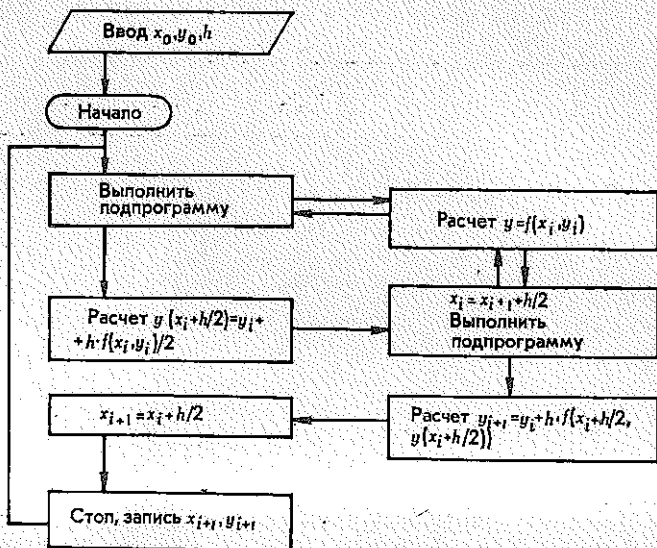
Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 20 — подпрограмму расчета $f(x, y)$		Ф ПРГ ввод	
2. Занести x_0, y_0, h, N	x_0	В/О ПВ	x_0
	y_0	ПС	y_0
	h	ПД	h
	N	ПА	N
3. Вычислить x_{i+1}, y_{i+1}		С/П	x_{i+1}
		↔	y_{i+1}
4. Для нового счета — к п. 3			

Более точные результаты по сравнению с методом Эйлера рассмотренного самого низкого порядка точности решения при одинаковом h дает метод Эйлера второго порядка. Его расчетные формулы следующие:

$$y_{i+1} = y_i + h \cdot f(x_i + h/2, y(x_i + h/2)),$$

$$y(x_i + h/2) = y_i + h \cdot f(x_i, y_i)/2.$$

Блок-схема алгоритма приведена на рис. 13. Этому алгоритму соответствует программа 3.8 [5].



Р и с. 13. Блок-схема программы 3.8

При решении обыкновенных дифференциальных уравнений в химии используются также методы прогноза и коррекции.

Программа 3.8

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИПС	6С	14	:	13	28	+	10
01	ПА	4—	15	+	10	29	ПВ	4L
02	ПП	53	16	ПВ	4L	30	С/П	50
03	33	33	17	ПП	53	31	БП	51
04	ИП D	6Г	18	33	33	32	00	00
05	×	12	19	ИП D	6Г	33
06	2	02	20	×	12
07	:	13	21	ИПС	6С	...	В/О	52
08	ИПС	6С	22	+	10	Регистры		
09	+	10	23	ПС	4С	В	x_0, x_i	
10	ПА	4—	24	ИП В	6L	С	y_0, y_i	
11	ИП В	6L	25	ИП D	6Г	Д	h	
12	ИП D	6Г	26	2	02	А	$y, y(x_i + h/2)$	
13	2	02	27	:	13			

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 34 — подпрограмму расчета $f(x, y)$, используя регистр А для y_i		Ф ПРГ ввод	
2. Занести x_0, y_0, h	x_0	В/О П В	x_0
	y_0	П С	y_0
	h	П Д	h
3. Вычислить x_{i+1}, y_{i+1}		С/П	x_{i+1}
		⇌	y_{i+1}
4. Для нового счета — к п. 3			

рекции, простейшим из которых является метод Эйлера—Коши. Его суть заключается в следующем: на первом шаге методом Эйлера проводится прогноз величины y_{i+1} : $y_{i+1}^1 = y_i + h \cdot f(x_i, y_i)$. Затем результат расчета корректируется по формуле $y_{i+1} = y_i + \frac{1}{2} h [f(x_i, y_i) + f(x_{i+1}, y_{i+1}^1)]$. Блок-схема соответствующей программы 3.9 представлена на рис.14 [5].

Программа 3.9

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	И П С	6С	13	П В	4L	26	С/П	50
01	П А	4—	14	П П	53	27	Б П	51
02	П П	53	15	29	29	28	00	00
03	29	29	16	И П 0	60	29
04	П 0	40	17	+	10
05	И П Д	6Г	18	2	02	...	В/О	52
06	×	12	19	:	13	Регистры		
07	И П С	6С	20	И П Д	6Г	В	x_0, x_i	
08	+	10	21	×	12	С	y_0, y_i	
09	П А	4—	22	И П С	6С	Д	h	
10	И П В	6L	23	+	10	А	y_i, y_{i+1}	
11	И П Д	6Г	24	П С	4С	0	y_{i+1}^1	
12	+	10	25	И П В	6L			

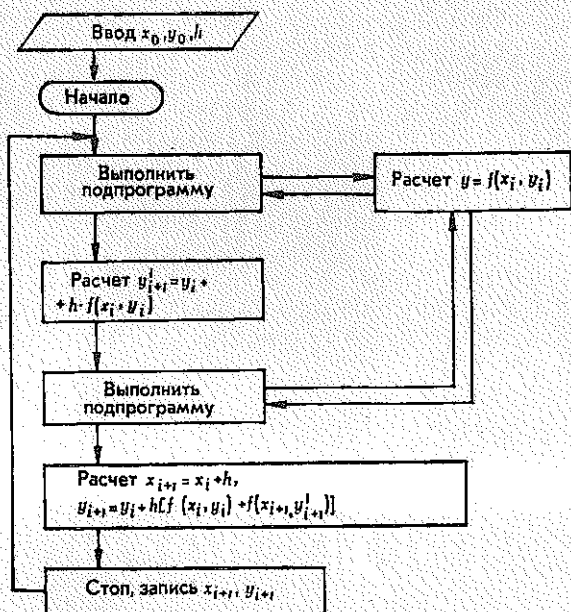


Рис. 14. Блок-схема программы 3.9

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 29 — подпрограмму расчета $f(x, y)$, используя регистр А для y_i		Ф ПРГ ввод	
2. Занести x_0, y_0, h	x_0	В/О ПВ	x_0
	y_0	ПС	y_0
	h	ПД	h
3. Вычислить x_{i+1}, y_{i+1}		С/П	x_{i+1}
		≠	y_{i+1}
4. Для нового счета — к п. 3			

Точность этого метода соответствует методу Эйлера второго порядка.

В химии часто возникает необходимость решения системы дифференциальных уравнений. Они решаются

описанными выше методами. Вместе с тем имеется определенная специфика в организации программы их решения. Эта специфика вызвана необходимостью циклических вызова и занесения n значений y^n (n — порядок уравнения) в соответствующие регистры памяти ПрМК. Очень важно при этом, чтобы было достаточно как памяти данных, так и программной памяти для ввода правых частей дифференциальных уравнений.

Рассмотрим организацию программы решения системы дифференциальных уравнений для $n \leq 3$ методом Эйлера с выводом данных при шаге $H = N + h$. Блок-схема соответствующей программы 3.10 решения приведена на рис. 15 [5].

Программа 3.10

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПП	53	19	FL1	5L	38	В/О	52
01	34	34	20	08	08	Регистры		
02	ИПА	6—	21	ИПС	6С	0	N	
03	П1	41	22	ИПД	6Г	1	n	
04	ИПВ	6L	23	+	10	2	y_0^1, y_i^1	
05	П0	40	24	ПС	4С	3	y_0^2, y_i^2	
06	ПП	53	25	ПП	53	4	y_0^3, y_i^3	
07	39	39	26	34	34	5	1	
08	ИПД	6Г	27	ИПА	6—	6	6	
09	КИП6	Г6	28	П1	41	7	$f_1(x, y)$	
10	×	12	29	FL0	5Г	8	$f_2(x, y)$	
11	КИП5	Г5	30	06	06	9	$f_3(x, y)$	
12	+	10	31	С/П	50	А	n	
13	ИП5	65	32	БП	51	В	N	
14	1	01	33	00	00	С	x_0, x_i	
15	—	11	34	1	01	Д	h	
16	П5	45	35	П5	45			
17	Г,	25	36	6	06			
18	КП5	L5	37	П6	46			

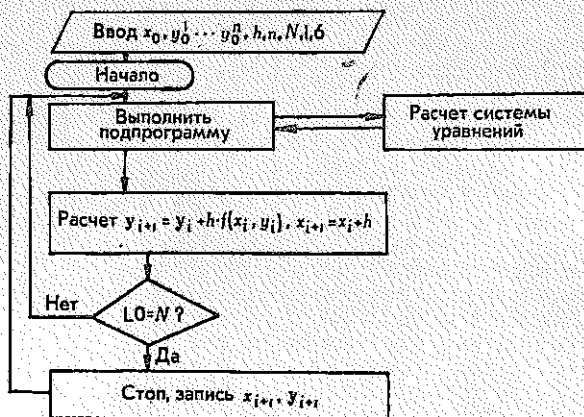


Рис. 15. Блок-схема программы 3.10

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 39 — подпрограмму расчета $f_i(x, y)$, используя регистры 7—9 для записи промежуточных результатов		Ф ПРГ ввод	
2. Занести $x_0, y_0^1, y_0^2, y_0^3, h, n, N, 1, 6$	x_0	В/О ПС	x_0
	y_0^1	П2	y_0^1
	y_0^2	П3	y_0^2
	y_0^3	П4	y_0^3
	h	ПD	h
	n	ПА	n
	N	ПВ	N
	1	П5	1
	6	П6	6
3. Вычислить x_{i+1}, y_{i+1}		С/П	
4. Записать x_{i+1}, y_{i+1}		ИПС	x_{i+1}
		ИП2	y_{i+1}^1
		ИП3	y_{i+1}^2
		ИП4	y_{i+1}^3
5. Для нового счета — к п. 3			

Точность расчета по программе равна первому по рядку.

Решим задачу 2.2, вычисляя $c(\text{N}_2\text{O}_5)$, $c(\text{N}_2\text{O}_4)$, $c(\text{O}_2)$ по уравнениям (3.14)—(3.16) и программе 3.10. Под программа решения трех уравнений примет вид:

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
39	6	06	45	/—/	0L	51	/—/	0L
40	,	0—	46	ИП 2	62	52	2	02
41	2	02	47	×	12	53	:	13
42	2	02	48	П 8	48	54	П 9	49
43	ВП	0С	49	/—/	0L	55	В/О	52
44	4	04	50	П 7	47			

Здесь принято $n = 3$; $y_0^1 = 1,234$; $y_0^2 = y_0^3 = 0$; $x_0 = 0$; $k = 6,22 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Для различных значений h и N при $\tau = 180 \text{ с}$ концентрации будут следующие:

N	h	$c(\text{N}_2\text{O}_5)$	$c(\text{N}_2\text{O}_4)$	$c(\text{O}_2)$	% ошибки
1	180	1,0958	0,1382	0,0691	0,68
2	90	1,0997	0,1342	0,0672	0,33
3	60	1,1009	0,1331	0,0665	0,22
10	18	1,1025	0,1314	0,0657	0,07

При аналитическом решении и для $\tau = 180 \text{ с}$ $c(\text{N}_2\text{O}_5) = 1,1033 \text{ моль/л}$. Видно неплохое согласие этого и приближенных значений $c(\text{N}_2\text{O}_5)$ даже при большом шаге h .

§ 4. ЧИСЛЕННОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ

Интегрирование функций $f(x)$, заданных аналитически, используется при термодинамических расчетах, в химии твердого тела.

В тех случаях, когда это возможно, целесообразно вывести аналитическое выражение для интеграла. Когда это сделать трудно, следует провести численное интегрирование. Интеграл аппроксимируется суммой площадей между осью x , кривой $f(x)$ и отрезками aa' и bb'

(рис. 16). В зависимости от способа вычисления площади реализуются различные методы численного интегрирования.

Наиболее простым методом определения площади, отсекаемой подынтегральной функцией, является разбиение общей площади на прямоугольники. Тогда

$$\begin{aligned}
 I &= \int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^n S_i = h \cdot f(a) + \\
 &+ h \cdot f(a+h) + h \cdot f(a+2h) + \\
 &+ \dots + h \cdot f(a+(n-1)h) = \\
 &= h \cdot f(a) + h \sum_{i=1}^{n-1} f(a+(i-1)h), \quad (3.17)
 \end{aligned}$$

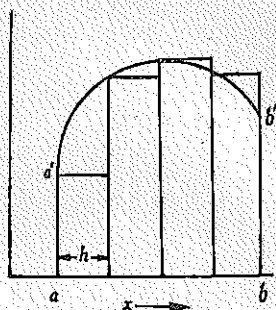


Рис. 16. Численное интегрирование методом разбиения общей площади, отсекаемой подынтегральной функцией, на прямоугольники

где S_i — площадь i -го прямоугольника; n — количество прямоугольников.

Из рис. 16 видно, что метод обладает большой ошиб-

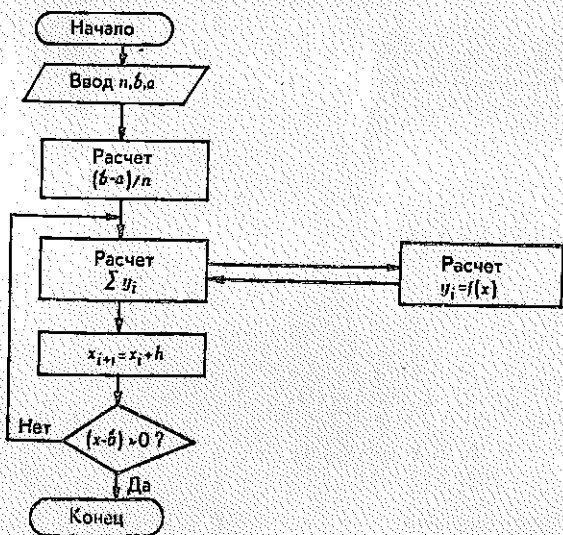


Рис. 17. Блок-схема программы 3.11

кой R , вызванной отличием кривой $f(x)$ от ступенчатой линии. Ошибка уменьшается при увеличении числа разбиений отрезка ab .

Блок-схема соответствующей программы 3.11 [5], реализующей вычисление по уравнению 3.17, приведена на рис. 17.

Программа 3.11

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	П 0	40	12	30	30	24	ИП С	6С
01	0	00	13	ИП С	6С	25	ИП 0	60
02	П С	4С	14	+	10	26	×	12
03	С/П	50	15	П С	4С	27	С/П	50
04	П В	4L	16	ИП А	6—	28	БП	51
05	С/П	50	17	ИП 0	60	29	00	00
06	П А	4—	18	+	10	30
07	—	11	19	П А	4—
08	ИП 0	60	20	ИП В	6L	...	В/О	52
09	:	13	21	—	11	Регистры		
10	П 0	40	22	$F x \geq 0$	59	А	a, x	
11	ПП	53	23	11	11	0	n, h	
						В	b	
						С	Σy_i	

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 30 — подпрограмму расчета $f(x)$, используя регистр А для x		F ПРГ ввод	
2. Занести n, b, a и вычислить значение интеграла	n	В/О С/П	0
	b	С/П	b
	a	С/П	I

Рассмотрим решение задачи этим методом.

Задача 3.7 [11]. Найти c_{mp} — среднюю удельную теплоемкость при постоянном давлении для газообразного 1,3-бутадена в интервале температур $T = 298 \div 1500$ К, если $c_p = -5,469 \cdot 10^{-2} + 6,287 \cdot 10^{-3} T - 4,135 \cdot 10^{-6} T^2$ Дж/(г · К), причем

$$c_{mp} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p dT.$$

Подпрограмма расчета c_p следующая:

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
30	6	06	40	5	05	51	1	01
31	,	0—	41	,	0—	52	3	03
32	2	02	42	4	04	53	5	05
33	8	08	43	6	06	54	ВП	0С
34	7	07	44	9	09	55	6	06
35	ВП	0С	45	ВП	0С	56	/—/	0L
36	3	03	46	2	02	57	ИП А	6—
37	/—/	0L	47	/—/	0L	58	F x ²	22
38	ИП А	6—	48	—	11	59	×	12
39	×	12	49	4	04	60	—	11
			50	,	0—	61	В/О	52

При решении интеграла методом прямоугольников находим для $n = 10$ $I = 2,18 \cdot 10^3$, $c_{mp} = 1,81$ Дж/(г · К). Точный ответ: 1,76 Дж/(г · К). При $n = 20$ $I = 2,15 \cdot 10^3$, $c_{mp} = 1,79$ Дж/(г · К), т. е. результат приближается к точному значению, однако время расчета возрастает.

Более точным является метод, основанный на правиле трапеции. Согласно определению площадь трапеции S (рис. 18) равна $S = h/2(c + d)$, где высота трапеции $h = (a + b)/n$, ее основания c и d соответственно равны $c = f(a)$, $d = f(a + h)$. Таким образом,

$$I = \int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^n S_i = h/2[f(a) + f(a + h)] +$$

$$+ h/2[f(a + h) + f(a + 2h)] + \dots + h/2[f(a + h(n - 1)) +$$

$$+ f(b)] = h/2[f(a) + f(b)] + h \sum_{i=1}^{n-1} f(a + ih).$$

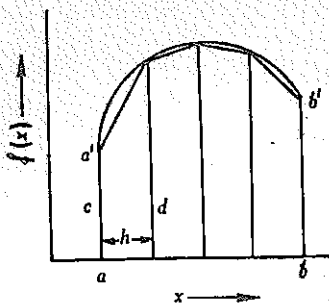


Рис. 18. Численное интегрирование методом, основанным на правиле трапеции

Из рис. 18 видно, что если взять интервал разбиения h меньше, то отрезки кривой будут ближе располагаться к огибающей функции $f(x)$ и в этом случае площадь, а значит, и интеграл будут подсчитываться точнее.

Правило трапеции, как и метод прямоугольников, требует вычисления двух значений $f(x)$ при определении площади. Преимуществом этого метода является простота решения. Однако для увеличения точности вычисления требуется повышать число разбиений отрезка ab , а это увеличивает время расчета.

Блок-схема соответствующей программы 3.12 представлена на рис. 19 [5].

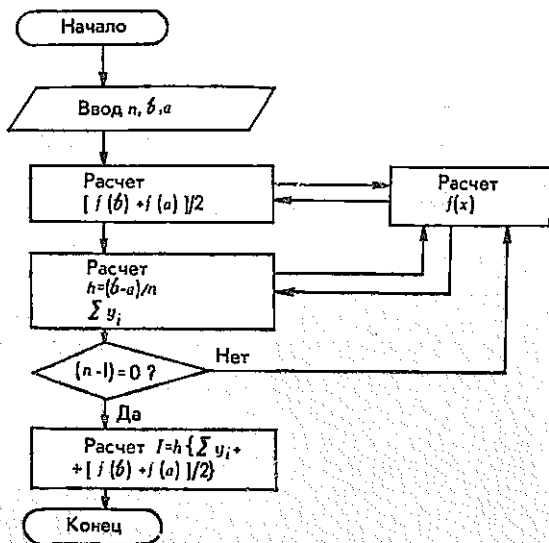


Рис. 19. Блок-схема программы 3.12

Программа 3.12

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	П0	40	17	—	11	34	25	25
01	С/П	50	18	ИП0	60	35	ИПС	6С
02	ПВ	4L	19	:	13	36	ИПВ	6L
03	ПП	53	20	ПВ	4L	37	×	12
04	41	41	21	ИП0	60	38	С/П	50
05	ПС	4С	22	1	01	39	БП	51
06	ИПВ	6L	23	—	11	40	00	00
07	С/П	50	24	П0	40	41	ПА	4—
08	ПП	53	25	ИПА	6—	42
09	41	41	26	ИПВ	6L
10	ИПС	6С	27	+	10	...	В/О	52
11	+	10	28	ПП	53	Регистры		
12	2	02	29	41	41	0	$n, n-1$	
13	:	13	30	ИПС	6С	A	a, x	
14	ПС	4С	31	+	10	B	b, h	
15	ИПВ	6L	32	ПС	4С	C	Σy_i	
16	ИПА	6—	33	FLO	5Г			

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 42 — подпрограмму расчета $f(x)$, используя регистр А для x		F ПРГ ввод	
2. Занести n, b, a и вычислить значение интеграла	n	В/О С/П	n
	b	С/П	b
	a	С/П	I

Решая задачу методом трапеций, для $n = 10$ находим $I = 2,10 \cdot 10^3$, $c_{тр} = 1,75$ Дж/(г · К). Это значение $c_{тр}$ ближе к истинному значению по сравнению с результа-

том, полученным методом прямоугольников для $n = 20$. При $n = 20$ для метода трапеций получаем $I = 2,11 \cdot 10^3$, $c_{тр} = 1,76$ Дж/(г · К).

Еще большую точность вычисления интегралов имеет метод парабол (метод Симпсона). В соответствии с этим методом функция $f(x)$ аппроксимируется параболой. Если отрезок ab разделен на $2n$ частей с шагом $h = (b-a)/2n$, то $I = h/3 [f(a) + 4\sum f(a+lh) + 2\sum f(a+kh) + f(b)]$, где l — нечетные, k — четные числа.

Программа алгоритма следующая [5].

Программа 3.13

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ПО	40	17	1	01	34	+	10
01	С/П	50	18	ПП	53	35	ПС	4С
02	ПВ	4L	19	32	32	36	FL0	5Г
03	С/П	50	20	4	04	37	40	40
04	ПА	4—	21	ПП	53	38	БП	51
05	ПП	53	22	32	32	39	26	26
06	44	44	23	2	02	40	ИПВ	6L
07	ПС	4С	24	БП	51	41	ИПА	6—
08	ИПВ	6L	25	18	18	42	+	10
09	ИПА	6—	26	ИПС	6С	43	ПВ	4L
10	ПВ	4L	27	3	03	44
11	—	11	28	:	13
12	ИПО	60	29	ИПА	6—	...	В/О	52
13	:	13	30	×	12	Регистры		
14	ПА	4—	31	С/П	50	0	$2n$	
15	ПП	53	32	×	12	A	$a, (b-a)/2n$	
16	44	44	33	ИПС	6С	B	$b, a, a+lh$	
						C	Σy_i	

Решая задачу 3.7 методом парабол, для $2n = 10$ находим, что $I = 2,11 \cdot 10^3$, $c_{тр} = 1,76$ Дж/(г · К). Этот результат совпадает с точным значением $c_{тр}$. Отметим, что описан ряд других программ вычисления интегралов [5].

которые реализуются на ПрМК. Их интерпретация не столь наглядна, но для учебно-исследовательской работы они могут быть рекомендованы.

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу и с адреса 44 — подпрограмму расчета $f(x)$, используя регистр В для x		F ПРГ ввод	
2. Ввести $2n$, b , a и вычислить значение интеграла	$2n$	В/О С/П С/П С/П	$2n$ b I

Глава 4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Применение ПрМК открывает перед пользователем большие возможности при статистической обработке экспериментальных данных: сокращается время на обработку данных, снижается трудоемкость этого процесса и т. д. Сглаженные и усредненные результаты эксперимента обладают повышенной надежностью в качестве опорных данных при решении обратных задач — определение параметров математических моделей, нахождение достоверной модели, описывающей процесс.

Рассмотрим основные методы и программы * статистической обработки результатов эксперимента, наиболее часто встречаемые в практике учебно-исследовательской работы студентов.

§ 1. СРЕДНЕАРИФМЕТИЧЕСКОЕ, ДИСПЕРСИЯ, СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ ОШИБКА, ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ ДЛЯ СРЕДНЕГО

Среднеарифметическое N измерений, оценка дисперсии, среднеквадратичной ошибки, доверительный интервал для генерального среднего находятся соответственно по формулам:

* Часть программ взята из [1] и переработана в соответствии с уравнениями, приведенными в [12].

$$m_x = \sum_{i=1}^N x_i / N,$$

$$\sigma^2 = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - N \cdot m_x^2 \right) / (N - 1),$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2},$$

$$\pm \Delta x = \frac{\pm \sigma \cdot t(P, f)}{\sqrt{N}},$$

где $f = N - 1$ — число степеней свободы; $t(P, f)$ — значение t -распределения для f степеней свободы и уровня вероятности P (см. табл. 1 приложения).

Блок-схема алгоритма расчетов приведена на рис. 20, ей соответствует программа 4.1.

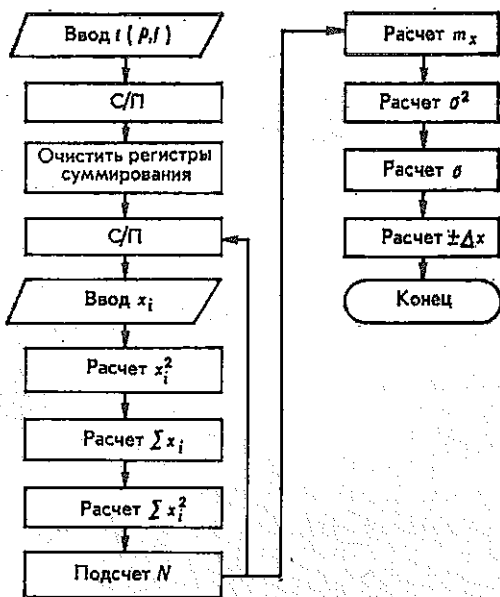


Рис. 20. Блок-схема программы статистической обработки выборки измерений

Задача 4.1. В результате четырехкратного взвешивания образца найдена его масса: 1,2340; 1,2375; 1,2352; 1,2348 г. Определить оценки средней массы, дисперсии и среднеквадратичной ошибки для уровня вероятности, равного 95 %.

Ответ: $m_x = 1,2354$; $\sigma^2 = 2,333 \cdot 10^{-6}$; $\sigma = 1,53 \cdot 10^{-3}$; $\pm \Delta x = 2,43 \cdot 10^{-3}$.

Программа 4.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	Сх	0Г	18	04	04	36	П2	42
01	П0	40	19	:	13	37	С/П	50
02	П1	41	20	П0	40	38	$F\sqrt{\quad}$	21
03	П4	44	21	С/П	50	39	П3	43
04	С/П	50	22	ИП0	60	40	С/П	50
05	$F x^2$	22	23	$F x^2$	22	41	ИП5	65
06	$F V X$	0	24	ИП4	64	42	\times	12
07	ИП0	60	25	\times	12	43	ИП4	64
08	+	10	26	ИП1	61	44	$F\sqrt{\quad}$	21
09	П0	40	27	\rightleftharpoons	14	45	:	13
10	\rightleftharpoons	14	28	—	11	46	С/П	50
11	ИП1	61	29	П2	42	Регистры		
12	+	10	30	ИП4	64	0	$\Sigma x_i, m_x$	
13	П1	41	31	1	01	1	Σx_i^2	
14	КИП4	Г4	32	—	11	2	σ^2	
15	ИП0	60	33	ИП2	62	3	σ	
16	ИП4	64	34	\rightleftharpoons	14	4	N	
17	БП	51	35	:	13	5	$t(P, f)$	

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		ФПРГ ввод	
2. Занести значение t -распределения	t	П5	t_0
3. Очистить регистры суммирования		В/О С/П	0
4. Занести x_i	x_i	С/П	i
5. Если исходные данные исчерпаны, выполнить п. 5, иначе — к п. 4		БП19	
6. Вычислить m_x		С/П	m_x
7. Вычислить σ^2		С/П	σ^2
8. Вычислить σ		С/П	σ
9. Вычислить Δx		С/П	Δx

§ 2. ЛИНЕЙНЫЙ РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ.

СГЛАЖИВАНИЕ ФУНКЦИИ $y = a + bx$

В химических исследованиях экспериментальные данные часто бывают связаны линейной зависимостью $y = a + bx$. Определение коэффициентов a и b в рамках метода наименьших квадратов проводится по следующим формулам, которые выводятся одним из методов решения систем линейных уравнений:

$$a = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i - b \sum_{i=1}^N x_i \right),$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i - (1/N) \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2 - (1/N) \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}.$$

Оценка дисперсии адекватности линейной модели определяется следующим образом:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{(N-2)} \left(\sum_{i=1}^N y_i^2 - a \sum_{i=1}^N y_i - b \sum_{i=1}^N x_i y_i \right),$$

дисперсии b —

$$\sigma_b^2 = \frac{\sigma_0^2}{\sum_{i=1}^N x_i^2 - (1/N) \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2},$$

дисперсии a —

$$\sigma_a^2 = \frac{\sigma_b^2}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2,$$

а доверительный интервал для a и b —

$$\Delta a = \sigma_a \cdot t(P, f),$$

$$\Delta b = \sigma_b \cdot t(P, f).$$

Программа 4.2

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	Сх	0Г	33	КИП 5	Г5	66	×	12
01	П0	40	34	ИП В	6L	67	—	11
02	П1	41	35	БП	51	68	ИП В	6L
03	П2	42	36	07	07	69	ИП 0	60
04	П3	43	37	ИП 1	61	70	×	12
05	П4	44	38	ИП 3	63	71	—	11
06	П5	45	39	ИП 5	65	72	ИП 5	65
07	С/П	50	40	:	13	73	2	02
08	ПА	4—	41	ИП 1	61	74	—	11
09	↔	14	42	×	12	75	:	13
10	П В	4L	43	ИП 0	60	76	П 6	46
11	×	12	44	—	11	77	С/П	50
12	ИП 0	60	45	ИП 3	63	78	ИП 6	66
13	+	10	46	Ф х ²	22	79	ИП 8	68
14	П 0	40	47	ИП 5	65	80	/—/	0L
15	ИП В	6L	48	:	13	81	:	13
16	ИП 3	63	49	ИП 2	62	82	П 9	49
17	+	10	50	—	11	83	С/П	50
18	П 3	43	51	П 8	48	84	ИП 5	65
19	ИП А	6—	52	:	13	85	:	13
20	ИП 1	61	53	П В	4L	86	ИП 2	62
21	+	10	54	ИП 3	63	87	×	12
22	П 1	41	55	×	12	88	С/П	50
23	ИП В	6L	56	—	11	89	Ф√	21
24	Ф х ²	22	57	ИП 5	65	90	ИП 7	67
25	ИП 2	62	58	:	13	91	×	12
26	+	10	59	ПА	4—	92	С/П	50
27	П 2	42	60	С/П	50	93	ИП 9	69
28	ИП А	6—	61	ИП В	6L	94	Ф√	21
29	Ф х ²	22	62	С/П	50	95	ИП 7	67
30	ИП 4	64	63	ИП 4	64	96	×	12
31	+	10	64	ИП А	6—	97	С/П	50
32	П 4	44	65	ИП 1	61			

Регистры

0	$\sum_{i=1}^N x_i y_i$	4	$\sum_{i=1}^N y_i^2$
1	$\sum_{i=1}^N y_i$	5	N
2	$\sum_{i=1}^N x_i^2$	6	σ_0^2
3	$\sum_{i=1}^N x_i$	7	t
		9	σ_b
		A	y_i, a
		B	x_i, b

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Занести значение t -распределения	t	П7	t
3. Очистить регистры суммирования		В/О С/П	0
4. Занести числа очередной пары исходных данных	x_i y_i	\uparrow С/П	x_i y_i
5. Если исходные данные исчерпаны — далее, если нет — к п. 4.			
6. Вычислить a		БП 37 С/П	a
7. Вычислить b		С/П	b
8. Вычислить σ_0^2		С/П	σ_0^2
9. Вычислить σ_b^2		С/П	σ_b^2
10. Вычислить σ_a^2		С/П	σ_a^2
11. Вычислить Δa		С/П	Δa
12. Вычислить Δb		С/П	Δb
13. Для нового счета — к п. 2			

Задача 4.2. Для получения калибровочного графика при фотометрическом определении бензола в этаноле в УФ области были измерены экстинкции y для числа концентраций x , г/л, бензола, равного 7:

x	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
y	0,20	0,37	0,64	0,93	1,22	1,50	1,80

Найти коэффициенты уравнения регрессии, если связь между y и x определяется уравнением $y = a + bx$. Определить оценки дисперсии адекватности σ_0^2 и коэффициентов σ_a^2 , σ_b^2 , доверительные интервалы a и b для 95 %-го уровня вероятности. Найти значение экстинкции y_x бензола в этаноле, если его концентрация равна 1,7 г/л. Определить доверительный интервал для рассчитанного значения y_x .

Решение. y_x находят по уравнению

$$y_x = 0,079628 + 0,570337 \cdot x. \quad (4.1)$$

Доверительный интервал определяется по формуле

$$\Delta y_x = t(P, f) \sqrt{\sigma_0^2 \left[1/N + \frac{(x - m_x)^2 \sigma_b^2}{\sigma_a^2} \right]}, \quad (4.2)$$

где $m_x = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$. Расчеты по уравнениям 4.1 и 4.2 можно провести без программирования.

Ответ: $a = 0,079628$; $b = 0,570337$; $\sigma_0^2 = 6,208 \cdot 10^{-5}$; $\Delta a = 0,014$; $\Delta b = 0,008$; $y_x = 1,049$; $\sigma_a^2 = 3,141 \cdot 10^{-5}$; $\sigma_b^2 = 9,6483 \times 10^{-6}$; $\Delta y_x = 7,77 \cdot 10^{-3}$.

§ 3. КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ

Коэффициент корреляции r служит мерой оценки линейной зависимости x и y и изменяется в интервале $-1 \leq r \leq 1$. При $r = 0$ корреляция либо отсутствует, либо не носит линейный характер. При $r = 1$ корреляция строго линейна, причем с ростом x растет y . При $r = -1$ корреляция также строго линейна, но с ростом x значение y уменьшается. Уравнение имеет следующий вид:

$$r = \frac{N \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{\sqrt{\left[N \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \left[N \cdot \sum_{i=1}^N y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2 \right]}}$$

Программа 4.3

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	Сх	0Г	27	П2	42	54	—	11
01	П0	40	28	ИПА	6—	55	П7	47
02	П1	41	29	Фх ²	22	56	ИП5	65
03	П2	42	30	ИП4	64	57	ИП4	64
04	П3	43	31	+	10	58	×	12
05	П4	44	32	П4	44	59	ИП1	61
06	П5	45	33	КИП5	Г5	60	Фх ²	22
07	С/П	50	34	ИПВ	6L	61	—	11
08	ПА	4—	35	БП	51	62	ИП7	67
09	⇌	14	36	07	07	63	Фх ²	22
10	ПВ	4L	37	ИП0	60	64	Ф√	21
11	×	12	38	ИП5	65	65	ИП6	66
12	ИП0	60	39	×	12	66	⇌	14
13	+	10	40	П6	46	67	:	13
14	П0	40	41	ИП3	63	68	П8	48
15	ИПВ	6L	42	ИП1	61	69	С/П	50
16	ИП3	63	43	×	12	Регистры		
17	+	10	44	ИП6	66	0	$\sum_{i=1}^N x_i y_i$	
18	П3	43	45	КНОП	54	1	$\sum_{i=1}^N y_i$	
19	ИПА	6—	46	⇌	14	2	$\sum_{i=1}^N x_i^2$	
20	ИП1	61	47	—	11	3	$\sum_{i=1}^N x_i$	
21	+	10	48	П6	46	4	$\sum_{i=1}^N y_i^2$	
22	П1	41	49	ИП2	62	5	N	
23	ИП8	68	50	ИП5	65	8	r	
24	Фх ²	22	51	×	12	A	y ₁	
25	ИП2	62	52	ИП3	63	B	x ₁	
26	+	10	53	Фх ²	22			

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Очистить регистры суммирования		V/O C/П	0
3. занести числа очередной пары исходных данных	x_i y_i	↑ C/П	x_i y_i
4. Если исходные данные исчерпаны — далее, если нет — к п. 3			
5. Вычислить r		БП 37 C/П	

Задача 4.3. При ИК спектральном анализе при выбранной полосе поглощения нитрильных групп в продуктах из полиакрилонитрила для 10 проб одного состава получены следующие значения экстинкции нитрильных групп E_n и стандарта $K_4[Fe(CN)_6]$ E_0 :

E_n 0,428 0,460 0,427 0,445 0,460 0,470 0,456 0,460 0,448 0,450

E_0 0,626 0,650 0,633 0,670 0,660 0,651 0,668 0,650 0,643 0,630

Найти коэффициент корреляции между измеренными величинами. (Значения r -распределения см. в табл. 2 приложения.)

Ответ: $r = 0,553$. Так как $|r| < r_c$ ($P = 0,95$; $f = 8$) = 0,63, то корреляция между E_n и E_0 отсутствует.

§ 4. СРАВНЕНИЕ ДВУХ КОЭФФИЦИЕНТОВ КОРРЕЛЯЦИИ

Для проверки различия в коэффициентах корреляции, найденных в двух сериях опытов, следует найти значение t_r , характеризующее это различие, по формуле

$$t_r = 1,1513 \sqrt{\frac{(N_1 - 3)(N_2 - 3)}{N_1 + N_2 - 6}} \cdot \lg \frac{(1 + r_1)(1 - r_2)}{(1 - r_1)(1 + r_2)},$$

где N_i — число измерений в i -й серии; r_i — коэффициент корреляции.

Если $t_r > t(P, f)$, где $f = N_1 + N_2 - 4$, то различие значимо. $t(P, f)$ находится по табл. 1 приложения.

Программа 4.4.

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	16	ИП 6	66	32	1	01
01	ИП 2	62	17	×	12	33	ИП 3	63
02	3	03	18	П 5	45	34	—	11
03	—	11	19	К НОП	54	35	:	13
04	⇌	14	20	ИП 4	64	36	Flg	17
05	3	03	21	ИП 3	63	37	ИП 5	65
06	—	11	22	1	01	38	×	12
07	×	12	23	+	10	39	С/П	50
08	К НОП	54	24	⇌	14	Регистры		
09	ИП 1	61	25	1	01	1	N_1	
10	ИП 2	62	26	+	10	2	N_2	
11	+	10	27	:	13	3	r_1	
12	6	06	28	1	01	4	r_2	
13	—	11	29	ИП 4	64	6	1,1513	
14	:	13	30	—	11			
15	F√	21	31	×	12			

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Занести значения N_1 , N_2 , r_1 , r_2 , 1,1513	N_1	П 1	N_1
	N_2	П 2	N_2
	r_1	П 3	r_1
	r_2	П 4	r_2
	1,1513	П 6	1,1513
3. Определить t_r		V/O С/П	t_r

Задача 4.4. Для геохимических исследований необходимо выяснить, существует ли связь между содержанием Na и Li в воде. В пер-

вой серии опытов (10 проб воды) коэффициент корреляции $r_1 = 0,838$. При повторении опытов (15 проб) в другое время года коэффициент корреляции r_2 составил 0,738. Найти, существует ли различие между r_1 и r_2 в двух сериях измерений.

Ответ: $t_r = 0,564$. Так как $t_r < t(P = 0,95; f = 21) = 2,08$, то для коэффициентов нет значимой разницы, т. е. результаты двух серий измерений совместимы.

§ 5. ЛИНЕЙНАЯ РЕГРЕССИЯ ПРИ ТРЕХ ПЕРЕМЕННЫХ

Решение ряда химических задач, особенно на анализ смесей, сводится к экспериментальному определению зависимости вида

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3.$$

Определение коэффициентов a_i этого уравнения в рамках метода наименьших квадратов требует нахождения минимума функции квадратов отклонений

$$W = \sum_{i=1}^N (y_{iэ} - y_{iт})^2,$$

где $y_{iэ}$ — экспериментальные значения; $y_{iт}$ — теоретические значения, в зависимости от a_i , т. е. $\frac{\partial W}{\partial a_i} = 0$.

В этом случае имеем систему уравнений:

$$2\sum [y_{iэ} - (a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3)] (-x_1) = 0,$$

$$2\sum [y_{iэ} - (a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3)] (-x_2) = 0,$$

$$2\sum [y_{iэ} - (a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3)] (-x_3) = 0,$$

ИЛИ

$$\sum x_1^2 a_1 + \sum x_1 x_2 a_2 + \sum x_1 x_3 a_3 = \sum x_1 y_i,$$

$$\sum x_1 x_2 a_1 + \sum x_2^2 a_2 + \sum x_2 x_3 a_3 = \sum x_2 y_i,$$

$$\sum x_3 x_1 a_1 + \sum x_3 x_2 a_2 + \sum x_3^2 a_3 = \sum x_3 y_i.$$

Программа 4.5

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	Сх	0Г	28	С/П	50	56	ИП В	6L
01	П4	44	29	П0	40	57	+	10
02	П5	45	30	ИП1	61	58	П В	4L
03	П6	46	31	×	12	59	ИП3	63
04	П7	47	32	ИП А	6—	60	ИП0	60
05	П8	48	33	+	10	61	×	12
06	П9	49	34	ПА	4—	62	ИПС	6С
07	ПА	4—	35	ИП2	62	63	+	10
08	П В	4L	36	ИП1	61	64	ПС	4С
09	ПС	4С	37	×	12	65	БП	51
10	С/П	50	38	ИП7	67	66	10	10
11	П1	41	39	+	10	Регистры		
12	Fx^2	22	40	П7	47	0	y	
13	ИП4	64	41	ИП1	61	1	x_1	
14	+	10	42	ИП3	63	2	x_2	
15	П4	44	43	×	12	3	x_3	
16	С/П	50	44	ИП8	68	4	Σx_1^2	
17	П2	42	45	+	10	5	Σx_2^2	
18	Fx^2	22	46	П8	48	6	Σx_3^2	
19	ИП5	65	47	ИП2	62	7	$\Sigma x_1 x_2$	
20	+	10	48	ИП3	63	8	$\Sigma x_1 x_3$	
21	П5	45	49	×	12	9	$\Sigma x_2 x_3$	
22	С/П	50	50	ИП9	69	А	$\Sigma x_1 y_i$	
23	П3	43	51	+	10	В	$\Sigma x_2 y_i$	
24	Fx^2	22	52	П9	49	С	$\Sigma x_3 y_i$	
25	ИП6	66	53	ИП2	62			
26	+	10	54	ИП0	60			
27	П6	46	55	×	12			

Для решения этой системы уравнений вначале необходимо найти значения сумм. Блок-схема алгоритма такой программы приведена на рис. 21.

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Очистить регистры суммирования		В/О С/П	
3. Занести x_1, x_2, x_3, y_i	x_1	С/П	Σx_1^2
	x_2	С/П	Σx_2^2
	x_3	С/П	Σx_3^2
	y_i	С/П	$\Sigma x_3 y_i$
4. Если исходные данные исчерпаны — далее, если нет — к п. 3			
5. Читать регистры 4, 5, 6, 7, 8, А, В, С			

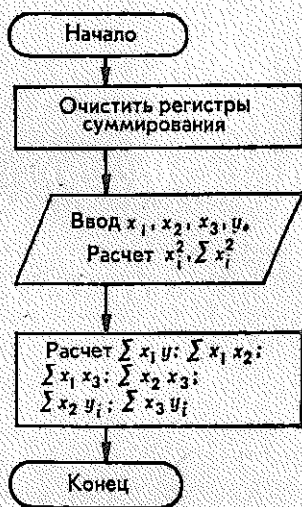


Рис. 21. Блок-схема программы определения сумм в линейном регрессионном анализе при трех переменных

Затем решается система трех линейных уравнений с помощью соответствующей программы (см. § 2 гл. 3) для определения a_1, a_2, a_3 .

Задача 4.5. Методом УФ спектроскопии определены коэффициенты экстинкции трех изомеров (A, B, C) при шести разных волновых числах, известна также экстинкция смеси y_i (см. ниже). Определить процентное содержание каждого изомера в смеси.

Коэффициенты экстинкции изомеров

$1/\lambda, \text{см}^{-1}$	A	B	C	y_i
36500	0,505	0,382	0,251	0,375
37000	0,582	0,520	0,300	0,445
38000	0,442	0,337	0,241	0,330
40500	0,122	0,143	0,072	0,105
43500	1,052	1,305	1,107	1,110
45000	0,923	1,153	0,086	0,575

Ответ: 40,3 % A; 14,3 % B; 45,2 % C.

§ 6. СРАВНЕНИЕ ДВУХ ВЫБОРОЧНЫХ ГРУПП ДАННЫХ

Чтобы сравнить две выборочные группы данных, вначале необходимо найти среднее значение обеих выборок $m_{x_1}, m_{x_2}, m_{x_j} = \sum x_{ij}/N_j$, затем оценку дисперсии σ_j^2 . С помощью F -распределения проверяется совместимость оценок дисперсий. Для этого определяется расчетное значение F : $F_p = \sigma_1^2/\sigma_2^2$, где $\sigma_j^2 = (1/(N-1)) \left(\sum x_{ij}^2 - \frac{(\sum x_{ij})^2}{N} \right)$,

и сравнивается с табличным значением F -распределения для уровня значимости P и степеней свободы f_1 и f_2 (см. табл. 3 приложения). Если $F_p < F(P, f_1, f_2)$, то между средними квадратичными ошибками нет значимого различия. В таком случае рассчитывается средневзвешенное стандартное отклонение

$$\sigma_{1,2} = \sqrt{\frac{(N_1-1)\sigma_1^2 + (N_2-1)\sigma_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

Далее рассчитывается значение t по формуле

$$t_p = \frac{|m_{x_1} - m_{x_2}| \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}}}{\sigma_{1,2}}$$

Затем t_p сравнивается с табличным значением t -распределения для уровня значимости P и $f = N_1 + N_2 - 2$. Если $t_p < t(P, f)$, то между средними значениями нет значимого различия и их можно объединить в единую

Программа 4.6

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 2	62	32	ИП 2	62	64	F V ⁻	21
01	П 5	45	33	F x ²	22	65	П С	4С
02	ИП 3	63	34	ИП 4	64	66	ИП А	6—
03	П 6	46	35	:	13	67	ИП В	6L
04	ИП 4	64	36	—	11	68	—	11
05	П 7	47	37	ИП 4	64	69	⇌	14
06	ИП А	6—	38	1	01	70	:	13
07	П В	4L	39	—	11	71	F x ²	22
08	ИП 0	60	40	F 1/x	23	72	F V ⁻	21
09	П 1	41	41	×	12	73	ИП 4	64
10	Сх	0Г	42	П 0	40	74	F V ⁻	21
11	П 2	42	43	С/П	50	75	×	12
12	П 3	43	44	ИП 1	61	76	С/П	50
13	П 4	44	45	:	13	77	ИП 7	67
14	С/П	50	46	С/П	50	78	ИП 4	64
15	П 0	40	47	ИП 1	61	79	К НОП	54
16	F x ²	22	48	ИП 7	67	80	+	10
17	ИП 3	63	49	1	01	81	:	13
18	+	10	50	—	11	82	F V ⁻	21
19	П 3	43	51	×	12	83	×	12
20	КИП 4	Г4	52	ИП 0	60	84	С/П	50
21	ИП 2	62	53	ИП 4	64	Регистры		
22	ИП 0	60	54	1	01	0	σ_2^2	
23	+	10	55	—	11	1	σ_1^2	
24	П 2	42	56	×	12	2	Σx_{2i}^2	
25	ИП 4	64	57	+	10	3	Σx_{2i}^2	
26	:	13	58	ИП 7	67	4	N_2	
27	П А	4—	59	ИП 4	64	5	Σx_{1i}	
28	F ВХ	0	60	+	10	6	Σx_{1i}^2	
29	БП	51	61	2	02	7	N_1	
30	14	14	62	—	11	А	m_{x_2}	
31	ИП 3	63	63	:	13	В	m_{x_1}	
						С	$\sigma_{1,2}$	

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнять команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Очистить регистры суммирования		В/О С/П	0
3. Занести очередное значение x_{1i}	x_{1i}	С/П	x_{1i}
4. Если первая выборка исчерпана — далее, если нет — к п. 3			
5. Вычислить σ_1^2		БП ЗИ С/П	σ_1^2
6. Очистить регистры суммирования		В/О С/П	0
7. Занести очередное значение x_{2i}	x_{2i}	С/П	x_{2i}
8. Если вторая выборка исчерпана — далее, если нет — к п. 7			
9. Вычислить σ_2^2		БП ЗИ С/П	σ_2^2
10. Вычислить F_p		С/П	F_p
11. Вычислить $\sigma_{1,2}$ и t_p		С/П С/П	t_p

совокупность данных. При этом уточняется среднее значение и уменьшаются доверительный интервал и среднеквадратичная ошибка.

Задача 4.6. Проведены две серии микроаналитического определения азота в одной и той же пробе. Были найдены следующие значения процентного содержания N :

1-я серия 9,29 9,38 9,35 9,43

2-я серия 9,53 9,48 9,61 9,68

Найти средние значения m_{x_1}, m_{x_2} , дисперсии σ_1^2 и σ_2^2 , оценить, существует ли значимое различие между среднеквадратичными ошибками и средними значениями.

Ответ: $m_{x_1} = 9,363\%$; $m_{x_2} = 9,575\%$; $\sigma_1^2 = 3,427 \cdot 10^{-3}$; $\sigma_2^2 = 7,767 \cdot 10^{-3}$; $\sigma_{1,2} = 7,48 \cdot 10^{-2}$. $F_p = 2,27 < F$ ($P = 0,95$, $f_1 = 3$, $f_2 = 3$) = 9,28, различие между дисперсиями незначимо; $t = 4,02 > t$ ($P = 0,99$, $f = 6$) = 3,71, поэтому различие между средними значимо. В одной из серий измерений имеется систематическая ошибка.

§ 7. СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ С ВЫБОРОЧНЫМ СРЕДНИМ

Для того чтобы сравнить теоретическое значение с выборочным средним, находят m_x , σ_1^2 , N_1 по программе 4.6. t_p рассчитывается по формуле

$$t_p = \frac{|m_x - \mu_0|}{\sigma} \sqrt{N_1},$$

где μ_0 — теоретическое значение.

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу 4.6		F ПРГ ввод	
2. Занести μ_0	μ_0	П В	μ_0
3. Очистить регистры суммирования		В/О С/П	0
4. Занести значение x_i	x_i	С/П	i
5. Если выборка исчерпана — далее, если нет — к п. 4			
6. Вычислить σ^2		БП 31 С/П	σ^2
7. Вычислить t_p		БП 64 С/П	t_p

Регистры

А	m_x	С	σ
В	μ_0	0	σ^2

Задача 4.7. Теоретическое содержание азота в соединении составляет 9,51 %. Определить, является ли случайным отклонение от теоретического значения среднего из следующих значений: 9,29; 9,38; 9,35; 9,43 %.

Ответ: $m_x = 9,363$; $\sigma^2 = 3,427 \cdot 10^{-3}$; $\sigma = 5,85 \cdot 10^{-2}$; $t_p = 5,04$. Так как $t_p = 5,04 > t(P = 0,95, f = 3) = 3,18$, то следует предположить, что измерения имеют систематическую ошибку.

§ 8. СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ ОШИБКА НЕСКОЛЬКИХ ВЫБОРОЧНЫХ ГРУПП ДАННЫХ

Среднеквадратичная ошибка нескольких выборочных групп данных определяется по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_{1i} - m_{x_1})^2 + \dots + \Sigma(x_{ji} - m_{x_j})^2}{N - m}}$$

где $N = N_1 + \dots + N_j$; m — число проб.

$$\Sigma \Sigma (x_{ji} - m_{x_j})^2 = \Sigma (\Sigma x_{ji}^2 - N_j m_{x_j}^2).$$

Блок-схема алгоритма расчета представлена на рис. 22.

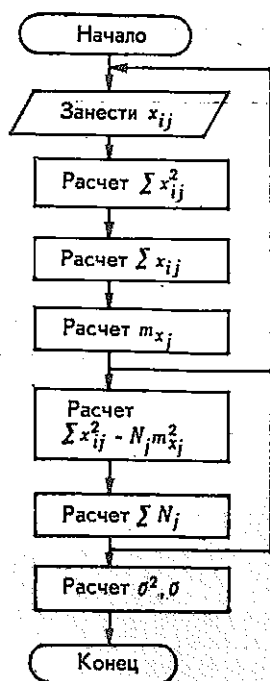


Рис. 22. Блок-схема программы расчета среднеквадратичной ошибки нескольких выборочных групп данных

Программа 4.7

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	Сх	0Г	21	:	13	42	ИП 1	61
01	П 1	41	22	П А	4—	43	ИП 7	67
02	П 5	45	23	Ф Вх	0	44	ИП 5	65
03	П 7	47	24	БП	51	45	—	11
04	Сх	0Г	25	09	09	46	:	13
05	П 0	40	26	К ИП 5	Г5	47	П В	4L
06	П 2	42	27	ИП 3	63	48	Ф У—	21
07	П 3	43	28	ИП А	6—	49	П С	4С
08	П 4	44	29	Ф х ²	22	50	С/П	50
09	С/П	50	30	ИП 4	64	Регистры		
10	П 0	40	31	×	12	0	x_{jt}	
11	Ф х ²	22	32	—	11	1	$\Sigma(\Sigma x_{jt}^2 - N_j \cdot m_{x_j}^2)$	
12	ИП 3	63	33	ИП 1	61	2	Σx_{jt}	
13	+	10	34	+	10	3	Σx_{jt}^2	
14	П 3	43	35	П 1	41	4	N_j	
15	К ИП 4	Г4	36	ИП 4	64	5	m	
16	ИП 2	62	37	ИП 7	67	7	ΣN_j	
17	ИП 0	60	38	+	10	А	m_{x_j}	
18	+	10	39	П 7	47	В	σ^2	
19	П 2	42	40	БП	51	С	σ	
20	ИП 4	64	41	04	04			

Инструкция к программе приведена на с. 88.

Задача 4.8. При четырехкратном анализе содержания марганца в пяти различных пробах стали получены следующие результаты:

Номер пробы	Результаты анализа			
1	0,31	0,30	0,29	0,32
2	0,59	0,57	0,58	0,57
3	0,71	0,69	0,71	0,71
4	0,92	0,92	0,95	0,95
5	1,18	1,17	1,21	1,19

В специальных исследованиях найдено, что ошибка не зависит от процентного содержания Mn. Найти среднеквадратичную ошибку этих измерений.

Ответ: $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-2}$.

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Ввести программу		F ПРГ ввод	
2. Очистить регистры суммирования		V/O C/P	0
3. Занести очередное значение x_{ji}	x_{ji}	C/P	i
4. Если выборка j исчерпана — далее, если нет — к п. 3			
5. Вычислить сумму		BP 26 C/P	0
6. Если выборка i исчерпана — далее, если нет — к п. 3			
7. Вычислить σ		BP 42 C/P	σ

Глава 5. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

§ 1. ТИПЫ ЗАДАЧ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НА ПРМК

Среди задач, которые целесообразно решать с помощью ПрМК, в первую очередь следует назвать расчеты функциональных зависимостей, в которых одно исходное данное или несколько исходных данных изменяются. Заметим, что при традиционном подходе в этом случае задание ограничивается одним расчетом. Применение ПрМК открывает дополнительные возможности, так как составленная программа используется для повторных расчетов в задачах рассматриваемого типа, но с другими исходными данными. Появляется также возможность формулирования более сложной цели решения — анализа функциональной зависимости. Задачи данного типа, отсутствующие в гл. 6, но необходимые для занятий по химии, могут быть легко составлены преподавателем.

Эффективно решаются на ПрМК задачи, имеющие единичное решение, которые часто в задачниках отмечаются как сложные. При их решении появляются сложные алгебраические уравнения с переменными в степени выше первой, системы алгебраических уравнений или уравнения, включающие несколько линейных функ-

ций. Примером таких уравнений могут быть следующие: $ax^2 + bx + c = 0$, $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$ и др. Ориентиром для составления программ к задачам указанного типа могут служить программы, приведенные в гл. 3 для аналогичных задач, либо другие, описанные в литературе [1, 3].

К важному классу задач, решаемых на ПрМК, относятся задачи, имитирующие получение экспериментальных зависимостей. На занятиях они в определенной мере могут заменить проведение реального эксперимента, что имеет большое дидактическое значение. Такая задача приводит к экономии времени на проведение эксперимента, причем сохраняются необходимые последующие этапы (построение графической зависимости, ее анализ, формулирование выводов, вытекающих из анализа этой зависимости). Для составления имитационных задач необходимы умение предвидеть интересный эксперимент, а также способность соотносить данные эксперимента с соответствующей функцией.

Еще один тип задач, которые целесообразно решать на ПрМК, — задачи на статистическую обработку экспериментальных данных, которые имеет смысл решать с программированием ввиду однообразности простых вычислительных операций и в связи со значительным количеством простых уравнений.

§ 2. ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ЗАНЯТИЙ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ НА ПрМК

Организация занятий с решением задач на ПрМК зависит от того, слушали ли студенты курс «Вычислительные машины и программирование». Если указанный курс им читался, то, овладев навыками работы по программированию и освоив язык ПрМК, они способны решать сложные задачи. Если данный курс предварительно не слушался студентами, то обучение решению задач на ПрМК можно организовать в три этапа.

На первом этапе студенты поначалу знакомятся с правилами работы на ПрМК и техникой простых вычислений с их помощью. Далее осваивается работа ПрМК в режиме «Программирование» и приобретаются начальные навыки программирования. Это осуществляется на примере простых задач из гл. 6, на материале гл. 1—3. Практика показывает, что при обучении студентов реше-

нию задач на ПрМК данный этап не требует больших затрат учебного времени и может быть организован без значительных изменений плана занятий конкретного курса химии.

На втором этапе обучения решению задач при помощи ПрМК преподаватель предлагает студентам задачи с заранее составленными программами. Целью этого является закрепление навыков, полученных на начальном этапе. Здесь также большое внимание уделяется анализу химического смысла результатов расчетов и графиков.

Цель третьего этапа — обучение самостоятельному решению предложенных задач с последующим анализом расчетных результатов, формирование и закрепление навыков оптимального составления программ.

После второго и третьего этапов решение задач на ПрМК может проводиться по всем темам курса химии. Это достигается путем решения одной или нескольких задач указанных выше типов на каждом занятии или на завершающих занятиях в конце каждой темы курса. При этом некоторые простые и менее ценные в дидактическом отношении задачи, решаемые на занятиях традиционно, без ущерба для целей обучения могут быть заменены на задачи рассмотренных выше типов и приводимые в гл. 6, что помогает глубже и полнее усвоить программный материал.

Наиболее эффективная работа с ПрМК на занятиях может быть достигнута при организации централизованного класса ПрМК на кафедре или на факультете. Это даст студентам возможность выполнять домашние задания по решению задач, а также будет способствовать более эффективному контролю знаний путем перенесения плановых контрольных работ в класс ПрМК и включения в обычную контрольную работу одной или нескольких соответствующих задач.

Поскольку наибольшие трудности при обучении студентов решению задач на ПрМК возникают на начальном этапе, рассмотрим особенности данного этапа.

Основные трудности в применении ПрМК на занятиях по химии на младших курсах связаны с отсутствием у студентов навыков работы на этих калькуляторах и невладением приемами программирования. Как правило, им хорошо знакома техника вычислений на МК простых типов, поэтому на занятиях целесообразно обратить их

внимание на особенности ПрМК, аналогичные свойствам МК простых типов. Однако еще большее внимание следует уделить отличию ПрМК от МК простых типов. При этом важно добиться усвоения студентами таких особенностей работы ПрМК, как вычисление с использованием регистров X и Y, адресуемых регистров. Освоение более сложных операций, например пользование стековой памятью, можно проводить на более поздних этапах обучения.

После освоения техники простых вычислений целесообразно переходить к освоению работы ПрМК в режиме «Программирование» и обучению навыкам самостоятельного программирования. Эту работу лучше проводить на примере одной или нескольких простых задач по изучаемой теме. Следует обращать внимание на рациональное составление программы. Для этого необходимо наиболее полно проанализировать математические действия при написании блок-схемы и хорошо усвоить язык программирования. Заметим, что обучение самостоятельному составлению программ — психологически наиболее трудный этап для начинающих в работе с ПрМК. На данном этапе студент должен освоить последовательность операций, которые надо осуществить для успешного решения задач на ПрМК.

Эти операции можно условно разделить на выполняемые без калькулятора и с калькулятором. Перечислим их.

1. Анализ условия задачи, составление общей расчетной формулы и приведение ее к наиболее простому виду.

2. Выявление по условию и анализ постоянных и переменных величин, запись (на бумаге) этих величин по адресуемым регистрам памяти или внесение констант в программу.

3. Составление блок-схемы алгоритма решения задачи.

4. Запись (на бумаге) программы решения задачи.

5. Внесение постоянных и переменных величин в оперативную память ПрМК.

6. Внесение программы в ПрМК.

7. Редактирование и отладка программы.

8. Получение числовых значений.

9. Построение графика, анализ полученных результатов.

Операции 1—4, 9 выполняются без калькулятора, 5—8 — с калькулятором.

Рассмотрим особенности выполнения студентом перечисленных операций на одном из примеров.

Задача 5.1. В каком соотношении масс необходимо смешать 15 %-й (x) и 5 %-й (y) растворы соляной кислоты для приготовления девяти растворов, содержащих 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13 и 14 % HCl?

Задачу решают следующим образом:

1) путем несложных преобразований получают расчетную формулу $x/y = (\omega - 5)/(15 - \omega)$, где ω — массовая доля HCl;

2) определяют постоянные и переменные величины и распределяют их по адресуемым регистрам памяти:

15 (постоянная) — регистр 1;

5 (постоянная) — регистр 2;

ω (переменная) — регистр 3;

3) пишут блок-схему алгоритма. В данном простом примере блок-схему алгоритма можно не писать. В этом случае важно провести анализ операций для однократного расчета по формуле, а именно: из ω вычесть 5, эту разность разделить на разность 15 и ω ;

4) записывают программу:

Программа

Адрес	Команда	Код*	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ИП 1	61	03	ИП 3	63	06	↔	14
01	ИП 3	63	04	ИП 2	62	07	:	13
02	—	11	05	—	11	08	С/П	50

5) переводят ПрМК в автоматический режим и вносят переменные и постоянные величины в адресуемые регистры памяти согласно п. 2, причем в регистр 3 — первое значение ω ;

6) переводят ПрМК в режим «Программирование» и вводят программу;

7) редактируют программу, используя команды ШГ, ШГ и проверяя правильность занесения программы в ПрМК. Затем отлаживают программу в пошаговом режиме, проверяя последовательность выполнения математических действий;

8) получают численные значения x/y , последовательно меняя значения ω в регистре памяти 3. Составляют таблицу:

ω	6	7	8	9	10	11	12	13	14
x/y	0,111	0,25	0,429	0,667	1	1,5	2,33	4	9

9) анализируют полученные результаты.

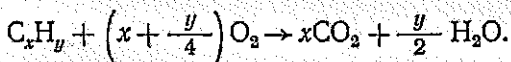
* Коды операций проставляют при внесении программы в ПрМК.

Глава 6. ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ *

§ 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Задача 6.1. Вывести формулу для расчета объема (V , л) кислорода, необходимого для полного сгорания 1 г углеводорода при нормальных условиях, и рассчитать V для случая сгорания углеводородов ряда C_nH_{2n+2} ($n = 1, \dots, 6$) и C_2H_2 , C_2H_4 . Построить графики $V = f(x)$ и $V = f(y)$ (x — число атомов С; y — число атомов Н), проанализировать их.

Решение. Общее уравнение реакции сгорания углеводородов состава C_xH_y имеет вид:



1 моль C_xH_y соответствует $(12x + y)$ г. Составляем пропорцию:

для сгорания $(12x + y)$ г C_xH_y необходимо $22,4 \left(x + \frac{y}{4}\right)$ л O_2
 » » 1 » » » V » » ,

откуда $V = \frac{22,4 \left(x + \frac{y}{4}\right)}{12x + y}$ л.

Регистры: 1 — 22,4; 2 — 12; 3 — x ; 4 — y .

Программа приведена на с. 94.

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. Углеводород CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_4H_{10} C_5H_{12} C_6H_{14}
 V , л 2,8 2,61 2,54 2,51 2,49 2,47

C_2H_2 C_2H_4
 2,15 2,4

Задача 6.2. Рассчитать, какой объем кислорода (V_1 , л) нужен для сжигания V_2 л ($V_2 = 1; 2; 3; 4; 5; 6$) смеси метана и оксида углерода, взятых в объемном отношении 1:4. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Задача 6.3. Вычислить объем кислорода (V_1 , л), не-

* В главе использованы задачи из работ [13—19].

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4	09	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3
01	4	04	Запись числа	10	×	12	Умножение
02	:	13	Деление	11	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4
03	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3	12	+	10	Сложение
04	+	10	Сложение	13	ИП 5	65	Вызов числа из регистра 5
05	ИП 1	61	Вызов числа из регистра 1	14	⇌	14	Обмен содержимого регистров X и Y
06	×	12	Умножение	15	:	13	Деление
07	П 5	45	Ввод числа в регистр 5	16	С/П	50	Стоп, запись V
08	ИП 2	62	Вызов числа из регистра 2				

обходимый для сжигания V_2 л ($V_2 = 400; 500; 600; 700; 800; 900; 1000$) H_2S . Какой объем (V_3 , л) займет SO_2 ? Из графика зависимости $V_1 = f(V_2)$ определить: а) объем кислорода, необходимый для сжигания 750 л H_2S ; б) сколько SO_2 получится, если при сжигании израсходовано 650 л кислорода?

Задача 6.4. В закрытом металлическом цилиндре объемом 0,3 л разлагают смесь нитрата калия, серы и угля (черный порох). Определить, как изменится давление p в цилиндре при разложении m г ($m = 4,1; 5,1; 6,1; 7,2; 8,1; 9,5$) смеси, зная, что молярная масса M пороха равна 270 г/моль (объемом твердых продуктов пренебречь). Из графика $p = f(m)$ определить навеску смеси, если после того, как температура в цилиндре стала первоначальной, давление возросло с $p_0 = 101,3$ кПа до 810,4 кПа.

Задача 6.5. Вычислить объем (V , л), занимаемый 10 г газа CO при давлении 103,9 кПа и температурах 7; 15; 20; 30; 50; 60; 70 °C ($M(CO) = 28$ г/моль). Из графика зависимости $V = f(t)$ найти температуру, которая соответствует объему газа 8,51 л. (Универсальная газовая постоянная $R = 8,31$ Дж/(моль · К).)

Задача 6.6. Рассчитать плотность ρ следующих газов: H_2 , He, N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Ne, Ar, Kr, Xe, CO_2 , SO_2 при

$t = 100^\circ\text{C}$ и давлении 96,0 кПа. Проанализировать график зависимости $\rho = f(M)$. ($\rho_0 = 101,3$ кПа, $R = 8,31$ Дж/(моль \cdot К).)

Задача 6.7. Установить формулу трех кристаллогидратов сульфата меди, если известно, что при их дегидратации потеря массы m составляет 36,0; 25; 23,0 и 10,1 % соответственно от массы кристаллогидрата.

Задача 6.8. Какое количество сульфата алюминия (x , моль) следует взять в расчете на 1 моль сульфата цинка, чтобы в смеси веществ, полученных добавлением к раствору смеси указанных солей эквивалентного количества щелочи, доля гидроксида цинка была равна b % ($b = 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70$)? Из графика зависимости $x = f(b)$ определить, каково процентное содержание 1 моль гидроксида цинка, если сульфата алюминия взято 1,9 моль. ($M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78$ г/моль, $M(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 99$ г/моль.)

Задача 6.9. В каком объеме воздуха при нормальных условиях содержится 1 г инертного газа? (Процентное содержание инертных газов (b , %) в воздухе по объему дано ниже.) Построить и проанализировать график зависимости объема воздуха, содержащего 1 г газа, от M инертного газа. ($V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3}$ м³/моль.)

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
M , г/моль	4	20	40	84	131	222
b , %	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,932	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Задача 6.10. Рассчитать объем элементарной кубической ячейки (V , нм³) и ребро ячейки (a , нм) галогенидов натрия и калия по значениям их плотности (данные см. ниже). Построить и проанализировать график зависимости a от природы галогенид-иона для солей натрия и калия.

Соль	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI
ρ , г/см ³	2,79	2,265	3,20	3,065	2,505	1,989	2,75	3,115
M , г/моль	42	58,5	103	150	58	74,5	119	166

§ 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И МОЛЕКУЛЫ

Задача 6.11. Вычислить частоты (ν , с⁻¹) линий спектра рентгеновского излучения K -серии (K_α) для атомов H, Li, Be, B, C. Построить график зависимости $\sqrt{\nu}$ от порядкового номера элемента для этих атомов. Определить, какому закону соответствует график.

Решение. Формула расчета имеет вид

$$v = \frac{Z^2 \cdot m_e \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^3} (1/n_1^2 - 1/n_2^2),$$

где Z — заряд ядра атома (1 для H, 3 для Li, 4 для Be, 5 для B; 6 для C); m_e — масса электрона ($9,11 \cdot 10^{-31}$ кг); e — заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); ϵ_0 — электрическая постоянная ($8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с); n_i — главное квантовое число ($n_1 = 1$; $n_2 = 2$).

Регистры: 1 — m_e ; 2 — Z ; 3 — e ; 4 — h ; 5 — n_1 ; 6 — n_2 ; 9 — ϵ_0 .

Программа

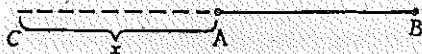
Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61	Вызов чисел	17	:	13	Деление
01	ИП 2	62	из регистров памяти	18	П 8	48	Ввод числа в регистр 8
02	F x ²	22	Возведение в квадрат	19	ИП 5	65	Вызов числа из регистра 5
03	×	12	Умножение	20	F x ²	22	Возведение в квадрат
04	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3	21	F 1/x	23	Вычисление обратной вели- чины
05	F x ²	22	Возведение	22	ИП 6	66	Вызов числа из регистра 6
06	F x ²	22	в степень	23	F x ²	22	Возведение в квадрат
07	×	12	Умножение	24	F 1/x	23	Вычисление обратной вели- чины
08	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4	25	—	11	Вычитание
09	F x ²	22	Возведение в квадрат	26	ИП 8	68	Вызов числа из регистра 8
10	:	13	Деление	27	×	12	Умножение
11	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4	28	С/П	50	Стоп, за- пись v
12	:	13	Деление	29	F √	21	Вычисление квадратного корня
13	ИП 9	69	Вызов числа из регистра 9	30	С/П	50	Стоп, _____ запись √ v
14	F x ²	22	Возведение в квадрат				
15	:	13	Деление				
16	8	08	Запись числа				

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать значение v ; С/П — записать значение \sqrt{v} . 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. Элемент	H	Li	Be	B	C
$v \cdot 10^{-15}, \text{с}^{-1}$	2,47	22,3	39,6	61,8	89,0
$\sqrt{v} \cdot 10^{-7}, \text{с}^{-1/2}$	4,97	14,9	19,9	24,9	29,8

График соответствует закону Мозли.

Задача 6.12. Электронную плотность вероятности молекулярной орбитали иона H_2^+ упрощенно можно представить как $\psi_c^2 = 0,1 (e^{-r_A} + e^{-r_B})^2$ и $\psi_p^2 = 0,38 (e^{-r_A} - e^{-r_B})^2$ для связывающей и разрыхляющей орбиталей соответственно, где r_A и r_B — расстояния соответственно от атомов A и B до области максимальной плотности вероятности молекулярной орбитали. Примем $r_A = |x|$, $r_B = |2 + x|$, $-4 \leq x \leq 2$, расстояние между атомами A и B r_{AB} равным 2 атомным единицам длины (1 атомная единица длины (ат. ед.) = 0,529 нм), первоначальное расстояние между атомом A и точкой C — 2 ат. ед. длины. Рассчитать ψ_c^2 и ψ_p^2 для движущейся точки C с шагом $\Delta x = 0,5$ ат. ед. длины. Построить график зависимости ψ_c^2 и ψ_p^2 от x с началом осн x в точке A :



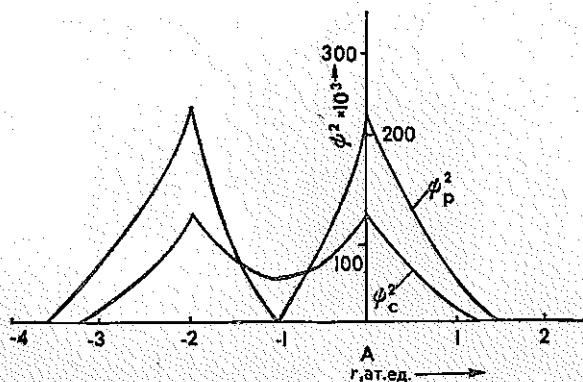
Решение. Определение электронной плотности вероятности связывающей и разрыхляющей орбиталей проводится по формулам, приведенным в условии задачи.

Регистры: 1 — 0,1; 4 — 0,38; 5 — $r_{AB} = 2$; 6 — x .

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 6	66		16	$F x^2$	22	Вычисление $(e^{-r}A + e^{-r}B)^2$
01	ИП 5	65		17	ИП 1	61	Вычисление
02	+	10	Вычисление	18	\times	12	ψ_c^2
03	$F x^2$	22	$ x + r_{AB} $	19	С/П	50	Стоп, запись ψ_c^2
04	$F \sqrt{-}$	21		20	ИП 2	62	
05	П 3	43		21	/—/	0L	
06	ИП 6	66	Вычисление	22	$F e^x$	16	
07	$F x^2$	22	$ x $	23	ИП 3	63	
08	$F \sqrt{-}$	21		24	/—/	0L	Вычисление
09	П 2	42	Вычисление	25	$F e^x$	16	$(e^{-r}A - e^{-r}B)^2$
10	/—/	0L	e^{-x}	26	—	11	
11	$F e^x$	16		27	$F x^2$	22	
12	ИП 3	63	Вычисление	28	ИП 4	64	Вычисление
13	/—/	0L	$e^{-(x+r_{AB})}$	29	\times	12	ψ_p^2
14	$F e^x$	16		30	С/П	50	Стоп, запись ψ_p^2
15	+	10					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать значения ψ_c^2 , С/П — записать значения ψ_p . 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.



Ответ: x , ат. ед.	2	1,5	1,0	0,5	0	-0,5	-1,0
$\psi_c^2 \cdot 10^3$	2,36	6,4	17,4	47,4	129	68,8	54,1
$\psi_p^2 \cdot 10^3$	5,2	14,1	38,4	104,5	284	55,9	0
-1,5	-2,0	-2,5	-3,0	-3,5	-4		
68,8	129	47,4	17,4	6,4	2,36		
55,9	284	104,5	38,4	14,1	5,2		

Задача 6.13. Определить потенциал E возбуждения атома углерода при переходе электрона с орбитали $1s$ на орбиталь с квантовым числом n , равным 2; 3; 4; 5. Построить график зависимости энергии возбуждения от n . Определить, к какому значению стремится потенциал возбуждения.

Задача 6.14. Вычислить частоты линий (c^{-1}) спектра рентгеновского излучения j -серии для атомов с порядковым номером Z (серия j соответствует K_i, L_i, M_i ; $i = \alpha, \beta, \gamma$; численные значения задаются преподавателем).

Задача 6.15. Релятивистская масса электрона m и его кинетическая энергия $E_{кин}$ соответственно равны $m = m_0 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$, $E_{кин} = m_0 c^2 \left[\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} - 1\right]$, где m_0 — масса покоя электрона; v — скорость электрона; c — скорость света. Для небольших скоростей $E_{кин}$ приближенно описывается уравнением $E_{кин} = 1/2 m_0 v^2$. Оценить релятивистскую поправку, %, $\Delta m/m_0$, $\Delta E_{кин}/E_{кин}$, считая, что $\alpha_i = v_i/c$ принимает значения 0,001; 0,01; 0,1; 0,9. Проанализировать график.

Задача 6.16. Вычислить потенциал возбуждения атома с зарядом ядра Z при переходе электрона с уровня n_1 на уровень n_2 . Ответы привести в эВ (Z, n_1 и n_2 выбираются преподавателем).

Задача 6.17. Вычислить энергию возбуждения атома с зарядом ядра Z при переходе с уровня n_1 на уровень n_2 . Ответы привести в эргах, джоулях, калориях, электронвольтах, киловатт-часах. Коэффициент размерности K равен $1,1 \cdot 10^7$; $4,186 \cdot 10^7$; $1,6 \cdot 10^{-12}$; $3,6 \cdot 10^{13}$ (Z, n_1 и n_2 выбираются преподавателем).

§ 3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РАВНОВЕСИЕ

Задача 6.18. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней

реакции увеличилась в N раз ($N = 20; 30; 40; 50$)? Температурный коэффициент реакции $\gamma = 2,2$. Начальная температура $t_1 = 20^\circ\text{C}$. Из графика зависимости $N = f(t)$ определить: а) температуру t_2 системы, если скорость реакции увеличилась в 25 раз; б) какой должна быть температура, чтобы скорость реакции увеличилась в 10 раз; в) во сколько раз увеличится скорость реакции, если температуру поднять до 70°C .

Решение. Расчет ведется по формуле

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_{t_i} — скорость реакции. Приняв $t_2 - t_1 = \Delta t = x$, получаем $\gamma^{x/10} = N$, или $0,1x \cdot \lg \gamma = \lg N$.

Регистры: 1 — 2,2; 2 — N ; 3 — 0,1.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 2	62	Вызов числа из регистра 2	04	ИП 1	61	Вызов числа из регистра 1
01	F lg	17	Вычисление логарифма	05	F lg	17	Вычисление логарифма
02	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3	06	:	13	Деление
03	:	13	Деление	07	С/П	50	Стоп, запись Δt

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ: N 20 30 40 50

Δt° 38,0 43,1 46,8 49,6

а) 61°C ; б) 49°C ; в) в 50 раз.

Задача 6.19. В закрытом сосуде содержится 16,8 г азота ($m(\text{N}_2)$) и 4,0 г водорода ($m(\text{H}_2)$). Исходное давление $p_0 = 2,02 \cdot 10^5$ Па. Найти давление к моменту наступления равновесия, если прореагирует $b\%$ азота ($b = 20; 40; 60; 80; 100$). Построить график зависимости давления от содержания азота. Определить: а) какое должно быть давление, чтобы прореагировало 50% азо-

та; б) сколько азота прореагировало, если измеренное при равновесии давление равно $1,5 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Уравнение реакции имеет вид $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Исходные количества N_2 и H_2 соответственно равны: $n'(N_2) = \frac{m(N_2)}{M(N_2)}$ моль, $n'(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)}$ моль, $\Sigma n' = n'(N_2) + n'(H_2)$ моль. К моменту равновесия прореагировало $b\%$ азота, т. е. $\Delta n(N_2) = n'(N_2) \cdot b/100$ моль. Согласно уравнению реакции водорода прореагировало $3 \cdot \Delta n(N_2)$ моль и NH_3 образовалось $2 \cdot \Delta n(N_2)$ моль. Таким образом, в равновесии $n''(N_2) = n'(N_2) - \Delta n(N_2)$ моль, $n''(H_2) = n'(H_2) - 3 \cdot \Delta n(N_2)$ моль, $n''(NH_3) = 2 \cdot \Delta n(N_2)$ моль, $\Sigma n'' = n''(N_2) + n''(H_2) + n''(NH_3)$ моль. Если начальное давление p_0 , то давление при равновесии будет равно $p_p = p_0 \cdot \Sigma n'' / \Sigma n'$.

Регистры: 1 — $M(N_2)$; 2 — $M(H_2)$; 3 — b ; 4—16,8; 5—4,0; 0— $2,02 \cdot 10^5$.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 4	64	Вызов чисел	13	0	00	Запись чисел
01	ИП 1	61	из регистров памяти	14	0	00	
02	:	13	Вычисление	15	:	13	Вычисление
03	П 6	46	Ввод числа в регистр 6	16	ИП 6	66	Вызов числа из регистра 6
04	ИП 5	65	Вызов чисел	17	×	12	Вычисление
05	ИП 2	62	из регистров памяти	18	П 8	48	Ввод числа в регистр 8
06	:	13	Вычисление	19	3	03	Запись числа
07	П В	4L	Ввод числа в регистр В	20	×	12	Вычисление
08	ИП 6	66	Вызов числа из регистра 6	21	П 9	49	Ввод числа в регистр 9
09	+	10	Вычисление	22	ИП 6	66	Вызов чисел
10	П 7	47	Ввод числа в регистр 7	23	ИП 8	68	из регистров памяти
11	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3	24	—	11	Вычисление
12	1	01	Запись чисел	25	П А	4—	Ввод числа в регистр А

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
26	ИП 8	68	Вызов чисел	34	—	11	Вычисление
27	ИП 2	62	из регистров памяти	35	ИП А	6—	Вызов числа из регистра А
28	×	12	Вычисление	36	+	10	Вычисление
29	ИП А	6—	Вызов числа из регистра А	37	ИП 7	67	Вызов числа из регистра 7
30	+	10	Вычисление	38	:	13	Вычисление
31	ПА	4—	Ввод числа в регистр А	39	ИП 0	60	Вызов числа из регистра 0
32	ИП В	6L	Вызов чисел	40	×	12	Вычисление
33	ИП 9	69	из регистров памяти	41	С/П	50	Стоп, за- пись p_p

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. b , % 20 40 60 80 100

$p_p \cdot 10^{-5}$, Па 1,83 1,65 1,46 1,27 1,09

а) $1,55 \cdot 10^5$ Па; б) 56%.

Задача 6.20. Определить, как изменяются константа скорости реакции k и время реакции при изменении температуры от t_1 (10°C) до t_2 ($t_2 = 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 95^\circ\text{C}$), если при t_1 реакция проходит за 75 с (энергия активации $E_a = 54,39$ кДж/моль). Проанализировать график зависимости $k = f(t)$. Из графика определить интервал температур, при котором k изменяется: а) незначительно, б) очень резко.

Решение. Расчет ведется по формуле $\lg k_{t_2} = \lg k_{t_1} + \frac{E_a \cdot \Delta t}{19,15 \cdot t_2 \cdot t_1}$, $k_{t_1} = \frac{1}{\tau}$, где τ — время реакции.

Регистры: 1 — 10; 2 — t_2 ; 3 — 75; 4 — $54,39 \cdot 10^3$; 5 — 19,15; 6 — 273,1.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 2	62	Вызов чисел	17	+	10	Вычисление
01	ИП 1	61	из регистров памяти	18	ИП 7	67	Вызов числа из регистра 7
02	—	11	Вычисление	19	\rightleftharpoons	14	Обмен содер- жимого регист- ров X и Y
03	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4	20	:	13	Вычисление
04	×	12	Вычисление	21	П 7	47	Ввод числа в регистр 7
05	ИП 5	65	Вызов числа из регистра 5	22	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3
06	:	13	Вычисление	23	F 1/x	23	Вычисление обратной вели- чины и логар- ифма
07	П 7	47	Ввод числа в регистр 7	24	F lg	17	Вызов числа из регистра 7
08	ИП 6	66	Вызов чисел из регистров памяти	25	ИП 7	67	Вызов числа из регистра 7
09	ИП 1	61	Вычисление	26	+	10	Вычисление
10	+	10	Вызов числа из регистра 7	27	F 10 ^x	15	Вычисление
11	ИП 7	67	Обмен содер- жимого регист- ров X и Y	28	C/П	50	Стоп, за- пись k_{12}
12	\rightleftharpoons	14	Вычисление	29	F 1/x	23	Вычисление обратной вели- чины
13	:	13	Ввод числа в регистр 7	30	C/П	50	Стоп, за- пись τ_2
14	П 7	47	Вызов чисел из регистров памяти				
15	ИП 6	66					
16	ИП 2	62					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О C/П — записать значение k_{12} , C/П — записать значение τ_2 . 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. $t^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80	95
k	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,23	0,43	0,76	1,30	2,76
τ , с	34	16	8,2	4,3	2,3	1,33	0,77	0,36

Задача 6.21. Вычислить и изобразить графически изменение константы химического равновесия k обратимой реакции между газообразными веществами А и В:

$A + 2B \rightleftharpoons C + D$ с изменением условий (давление, температура), если концентрации веществ А и В соответственно равны 5 и 6 моль/л и к моменту равновесия прореагирует $b\%$ ($b = 20; 40; 60; 80; 95$) вещества В. Из графика $k = f(b_B)$ определить, сколько прореагирует вещества В, если $k = 1$.

Решение. $k = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)^2}$. При $b = 20\%$ концентрация А уменьшится на 0,6 моль/л, вещества В — на 1,2 моль/л. Концентрации веществ С и D равны 0,6 моль/л. Новые концентрации веществ А и В стали соответственно равны: $c(A) = (5 - 0,6) = 4,4$ моль/л; $c(B) = (6 - 1,2) = 4,8$ моль/л. Константа равновесия реакции будет равна $k = 0,6 \cdot 0,6 / ((5 - 0,6)(6 - 1,2)^2)$.

Регистры: 1—5; 2—6; 3—b; 6—100.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 3	63	Вызов чисел	14	—	11	Вычисление
01	ИП 6	66	из регистров памяти	15	ИП 7	67	Вызов числа из регистра 7
02	:	13	Вычисление	16	\rightleftharpoons	14	Обмен содержимого регистров X и Y
03	ИП 2	62	Вызов числа из регистра 2				
04	[X	12	Вычисление	17	:	13	Вычисление
05	П 8	48	Ввод числа в регистр 8	18	П 7	47	Ввод числа в регистр 7
06	2	02	Запись числа	19	ИП 2	62	Вызов чисел из регистров памяти
07	:	13	Вычисление	20	ИП 8	68	Вызов чисел из регистров памяти
08	П 5	45	Ввод числа в регистр 5	21	—	11	Вычисление
09	К НОП	54	Нет операции	22	$F x^2$	22	Возведение в квадрат
10	$F x^2$	22	Возведение в квадрат	23	ИП 7	67	Вызов числа из регистра 7
11	П 7	47	Ввод числа в регистр 7	24	\rightleftharpoons	14	Обмен содержимого регистров X и Y
12	ИП 1	61	Вызов чисел из регистров памяти				
13	ИП 5	65	Вызов чисел из регистров памяти	25	:	13	Вычисление
				26	С/П	50	Стоп, запись k

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. $b, \%$ 20 40 60 80

$k \cdot 10^3$ 3,6 29 176 1540

77%.

Задача 6.22*. При проведении исследований скорости химической реакции найдено, что при температурах t_2 ($t_2 = 58; 63,1; 66,8; 71,9^\circ\text{C}$) скорость реакции увеличивается по сравнению со скоростью реакции при $T_1 = 293\text{ K}$ согласно данным, полученным по приведенной ниже программе.

Программа

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	2	02	06	—	11	12	3	03
01	7	07	07	1	01	13	4	04
02	3	03	08	0	00	14	Fxy	24
03	ИП1	61	09	:	13	15	С/П	50
04	+	10	10	0	00	Регистры:		
05	ИП3	63	11	,	0—	1	t_2	
						3	T_1	

Инструкция: 1. Занести значения t_2 и T_1 в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат.

Построить график зависимости $\lg N = f(\Delta T/10)$ ($N = \frac{v_{T_1}}{v_{T_2}}$) и из него определить температурный коэффициент реакции γ .

Задача 6.23. Для реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при некоторой температуре $k_p = 1,3 \cdot 10^5$. Общее давление $p_{\text{общ}}$ смеси равно $1,01 \cdot 10^2; 1,01 \cdot 10^3; 1,01 \cdot 10^4; 1,01 \cdot 10^5; 1,01 \cdot 10^6$ Па. Вычислить парциальные давления каждого из газов в равновесной смеси в зависимости от $p_{\text{общ}}$. Построить график зависимости $p_i = f(p_{\text{общ}})$ для обоих газов, проанализировать его.

* Задача имитационного типа.

Задача 6.24. При некоторой температуре для реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ $k_p = 6$. При каком соотношении количества реагирующих веществ ($\text{CO} : \text{Cl}_2 : \text{COCl}_2$) реакция будет протекать справа налево: а) 1 : 1 : 4; б) 1 : 1 : 8 в) 2 : 0,25 : 3?

Задача 6.25. При 15°C скорость химической реакции равна $3 \cdot 10^{-4}$. Как изменится скорость химической реакции с возрастанием температуры от 25°C до 105°C (интервалом в 10°)? Температурный коэффициент $\gamma = 2,8$. Из полученного графика зависимости $v = f(t)$ найти, какой должна быть температура, чтобы скорость реакции увеличилась: а) в 2 раза; б) в 3 раза; в) в 50 раз.

Задача 6.26. Температурный коэффициент первой реакции равен 1,2, второй реакции 1,9. При 20°C v_1 втрое больше v_2 . Построить график зависимости скорости реакции от температуры ($t = 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90^\circ\text{C}$) и определить, сравниваются ли скорости этих реакций в интервале температур $20 \div 90^\circ\text{C}$. Определить из графика, при какой температуре v_2 превысит v_1 вдвое.

Задача 6.27. Определить среднее значение константы скорости $k_{\text{ср}}$ и порядок реакции $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$



которая проводится в растворе CCl_4 ($t = 45^\circ\text{C}$), по приведенным ниже данным:

$\tau, \text{с}$	0	184	319	526	867	1198	1877	2315	3144
$c(\text{N}_2\text{O}_5), \text{моль/л}$	2,33	2,08	1,91	1,67	1,36	1,11	0,72	0,55	0,34

Задача 6.28. Для реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$ концентрация вещества А равна 2 моль/л, В — N моль/л ($N = 3; 4; 5; 6; 10$), $k_p = 2; 3; 4$. Определить концентрацию вещества С. Из графика зависимости $c(\text{C}) = f(N)$ определить, при какой концентрации В начинается линейная зависимость. Объяснить причины нелинейности зависимости.

§ 4. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

Задача 6.29. Рассчитать, как изменяется массовая доля ($\omega, \%$) H_2SO_4 в растворе с изменением молярной концентрации c и плотности ρ по данным из справочной литературы:

$c, \text{моль/л}$ 0,498 1,484 2,075 3,211 4,498 6,035 7,801 9,0

$\rho, \text{г/см}^3$ 1,030 1,090 1,125 1,19 1,26 1,34 1,43 1,49

($M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$). Из графика зависимости $\omega =$

$= f(c)$ определить: а) $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в растворе, если $c = 2; 3; 5$ моль/л; б) какова молярная концентрация раствора c $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$.

Решение. Масса 1000 мл раствора, имеющего молярную концентрацию c , равна $1000 \cdot \rho$. Раствор содержит $c \cdot M \cdot 1$ л растворенного вещества. Отсюда $\omega =$

$$= \frac{c \cdot M \cdot 100}{1000 \cdot \rho} \% = \frac{c \cdot M}{10 \cdot \rho} \cdot \%$$

Регистры: 1 — 98; 2 — c ; 3 — ρ .

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61	Вызов чисел	04	:	13	Вычисление
01	ИП 2	62	из регистров памяти	05	1	01	Запись числа
02	×	12	Вычисление	06	0	00	
03	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3	07	:	13	Вычисление
				08	С/П	50	Стоп, запись ω

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. c , моль/л 0,498 1,484 2,075 3,211 4,498 6,035 7,801 9,00
 ω , % 4,73 13,34 18,08 26,4 35,0 44,1 53,5 59,2

а) 17,5; 25,0; 38,1%; б) 7,07 моль/л.

Задача 6.30. Рассчитать, как изменится массовая доля ω (%) вещества в растворе, если к 200 г 5 %-го раствора A добавить m г ($m = 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 100; 150$) 15 %-го раствора. Построить график зависимости $\omega = f(m)$ и определить: а) массовую долю вещества в растворе при смешении исходных растворов одинаковой массы; б) сколько надо добавить 15 %-го раствора для получения 8,1 %-го раствора.

Решение. Исходные растворы имеют следующие массы растворенного вещества: а) раствор A

в 100 г — 5 г вещества

» 200 » — y_1 » »

откуда $y_1 = 5 \cdot 200/100$ г; б) раствор B

в 100 г — 15 г вещества

» m » — y_2 » » ,

откуда $y_2 = 15 \cdot m/100$ г. Суммарная масса вещества в исходных растворах $y_1 + y_2 = (5 \cdot 200 + 15 \cdot m)/100$. Суммарная масса конечного раствора равна $(200 + m)$ г.

Отсюда $\omega = \frac{5 \cdot 200 + 15 \cdot m}{200 + m} \%$.

Регистры: 3—15; 4—200; А—5; В— m .

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИПА	6—	Вызов чисел	06	+	10	Вычисление
01	ИП4	64	из регистров памяти	07	ИПВ	6L	Вызов чисел
02	×	12	Вычисление	08	ИП4	64	из регистров памяти
03	ИПВ	6L	Вызов чисел	09	+	10	Вычисления
04	ИПЗ	63	из регистров памяти	10	:	13	Вычисления
05	×	12	Вычисление	11	С/П	50	Стоп, запись ω

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. m , г 20 30 40 50 60 70 80 100 150
 ω , % 5,91 6,30 6,67 7,07 7,31 7,59 7,86 8,33 9,29
а) 10%; б) 90 г.

Задача 6.31. Какой объем (V , мл) 95,7 %-й серной кислоты плотности ρ необходимо взять для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной c моль/л ($c = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10$). Построить график зависимости $V = f(c)$. Из графика определить: а) какую молярную концентрацию эквивалента будет иметь раствор, если его разбавить в 4 раза; б) какой концентрации получится раствор, если его объем V увеличить на 80 мл. ($M = 49$ г/моль, $\rho = 1,835$ г/мл³.)

Решение. В 100 мл раствора концентрации c содержится $M \cdot c \cdot 100/1000$ г кислоты. Составляем пропорцию:

в 100 г 95,7 %-го раствора содержится 95,7 г кислоты

в х г 95,7 %-го раствора содержится $M \cdot c / 10$ г кислоты.

Отсюда $x = \frac{M \cdot c \cdot 10}{95,7}$, а с учетом плотности $x = \frac{M \cdot c \cdot 10}{95,7 \cdot \rho}$ мл.

Регистры: 1—49; 4—1,835; 5—100; А—95,7; В—с.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61	Вызов чисел	07	:	13	Вычисление
01	ИП В	6L	из регистров памяти	08	ИП А	6—	Вызов числа из регистра А
02	×	12	Вычисление	09	:	13	Вычисление
03	ИП 5	65	Вызов числа из регистра 5	10	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4
04	×	12	Вычисление	11	:	13	Вычисление
05	1	01	Запись числа	12	С/П	50	Стоп, запись V
06	0	00					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П—записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. с, моль/л 1 2 3 4 5 6 7 8
 V, мл 2,79 5,58 8,37 11,2 13,95 16,74 19,53 22,3

9 10
 25,1 27,9

Задача 6.32. Сколько воды (m_1 , г) и глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (m_2 , г) надо взять для приготовления 500 г раствора с молярной долей сульфата натрия, равной x ($x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,5$)? Построить графики зависимости $m_1 = f(x)$ и $m_2 = f(x)$. Из графиков найти значения молярной доли соли при смешении равных масс соли и воды. ($M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322$ г/моль, $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142$ г/моль.)

Решение. По условию

$$m_1 + m_2 = 500 \text{ г.} \quad (1)$$

В m_2 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержится $142/322 \cdot m_2 = 0,44 \cdot m_2$ г безводной соли, или $(0,44/142) \cdot m_2 = 0,0031 \cdot m_2$ моль. В 500 г раствора содержится $500 \cdot 0,0031 \cdot m_2$ моль Na_2SO_4 . В растворе с молярной долей $x = 0,01$ $x \cdot 142$ г/моль $\cdot 1$ моль = 1,42 г соли и $(1 - x) \cdot 18$ г/моль $\cdot 1$ моль = 17,82 г воды. Общая масса

раствора равна 19,24 г. Отсюда в 19,24 г раствора содержится 0,01 моль соли, а в 500 г — $500 \cdot 0,01/19,24 = 0,26$ моль. Составляем пропорцию:

500 г раствора содержат 0,26 моль безводной соли
 $(m_1 + m_2) \gg \gg \gg 0,031 \cdot m_2 \gg \gg \gg$

Получаем уравнение

$$0,26 \cdot m_1 + (1 - 500 \cdot 0,031) \cdot m_2 = 0. \quad (2)$$

Решаем систему уравнений (1), (2) типа

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 = b_1;$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 = b_2.$$

Программы решения системы линейных уравнений приведены в § 2 гл. 3.

Ответ. x	0,01	0,05	0,1*	0,5*
m_1 , г	416,3	167,4	-29	-506
m_2 , г	83,7	332,6	529,6	

Растворы концентраций, помеченных *, приготовить нельзя. 0,035.

Задача 6.33. Сколько граммов (m_1) кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 10 %-го раствора карбоната натрия Na_2CO_3 (m_2) надо взять для приготовления 200 г b %-го ($b = 10; 20; 30; 35$) раствора карбоната натрия? Построить графики зависимости $m_1 = f(b)$ и $m_2 = f(b)$. Из графиков определить, какова массовая доля (%) соли в растворе, полученном при смешении равных масс 10 %-го раствора и соды. ($M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286$ г/моль, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль.)

Задача 6.34. Вывести формулу пересчета массовой доли (ω , %) в моляльность b . Построить график зависимости $b = f(\omega)$ для раствора NaOH с массовой долей ω (%) ($\omega = 1; 2; 3; 5; 10; 20$). Из графика определить: а) какова моляльность раствора с $\omega(\text{NaOH}) = 25$ %; б) какова массовая доля NaOH в растворе, имеющем моляльность, равную 5 моль/г.

Задача 6.35. В каком объемном соотношении необходимо смешать растворы H_2SO_4 с молярными концентрациями эквивалента, равными 2 моль/л и c моль/л ($c_1 = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8$), для получения раствора с молярной концентрацией эквивалента, равной c_1 ?

Задача 6.36. Сколько соли (x , г) надо добавить к 80 г 5 %-го раствора для получения b %-го ($b = 6; 8; 10$;

15; 20) раствора? Построить график зависимости $x=f(b)$ и определить: а) сколько соли надо добавить для получения 22 %-го раствора; б) процентное содержание соли в растворе при добавлении 8,37 г соли.

Задача 6.37. Сколько воды (x , г) необходимо добавить к 50 г 15 %-го раствора NaOH, чтобы понизить содержание NaOH в растворе на b % ($b = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10$)?

Задача 6.38. Сколько соли (x , г) надо добавить к 80 г 5 %-го раствора для получения b %-го ($b = 6; 8; 10; 12; 14$) раствора? Из графика зависимости $x=f(b)$ определить процентное содержание соли в растворе при добавлении 5,39 г соли.

§ 5. РАСТВОРИМОСТЬ И ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Задача 6.39. Сколько NaNO_3 (m , г) выделится в осадок при охлаждении 40 г его насыщенного раствора от 100 до 10 °С с интервалом в 10°? Из графика зависимости $m \text{ NaNO}_3 = f(t)$ определить: а) при какой температуре из раствора выделится 8 г соли; б) какова температура раствора, если масса осадка равна 12 г. При расчетах исходить из следующих данных о растворимости соли в 100 г раствора при определенной температуре $s_{t^\circ\text{C}}$: $s_{10} = 44,4$ г; $s_{20} = 46,7$ г; $s_{30} = 49,0$ г; $s_{40} = 51,2$ г; $s_{60} = 53,3$ г; $s_{80} = 55,5$ г; $s_{100} = 63,7$ г.

Решение. При 100 °С

в 100 г раствора содержится 63,7 г соли

» 40 » » » x » » .

Отсюда $x = (40 \cdot 63,7)/100 = 25,5$ г. Масса воды — $(40 - 25,5) = 14,5$ г.

При 10 °С

на $(100 - 44,4)$ г воды приходится 44,4 г соли

» 14,5 » » » y » » .

Отсюда $y = (14,5 \cdot 44,4)/(100 - 44,4) = 11,6$ г. Таким образом, в осадок выпадет $25,5 - 11,6 = 13,9$ г соли.

Регистры: 1 — 63,7; 2 — $s_{t^\circ\text{C}}$; 3 — 40; 4 — 100.

Программа

Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды	Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды
00	ИП 3	63		10	×	12	
01	ИП 1	61		11	ИП 4	64	
02	×	12	Расчет x	12	ИП 2	62	Расчет y
03	ИП 4	64		13	—	11	
04	:	13		14	:	13	
05	П 5	45		15	ИП 5	65	
06	ИП 3	63	Расчет массы воды при 100 °С	16	↗	14	Расчет массы осадка
07	ИП 5	65		17	—	11	
08	—	11		18	С/П	50	Стоп, запись m
09	ИП 2	62					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. $t^{\circ}\text{C}$ 10 20 30 40 50 60 80

m , г 14,0 12,7 11,5 10,2 8,9 7,87 3,7

а) 48 °С; б) 24 °С.

Задача 6.40. 250 г насыщенного при 120 °С раствора карбоната натрия охлаждают до 0 °С. Построить график зависимости массы осадка от температуры. Объяснить вид кривой. Из графика определить, сколько кристаллической соды выпадает в осадок при $t=22^{\circ}\text{C}$. ($M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}) = 286$ г/моль, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль.) При расчетах исходить из следующих данных: $s_0 = 6,5$; $s_{10} = 10,9$; $s_{20} = 17,9$; $s_{30} = 28,4$; $s_{40} = 32,6$; $s_{50} = 32,1$; $s_{60} = 31,7$; $s_{80} = 31,1$; $s_{120} = 30,0$ г.

Решение. При 120 °С

в 100 г раствора содержится 30,0 г Na_2CO_3

» 250 » » » x » ».

Отсюда $x = (30,0 \cdot 250)/100 = 75$ г. Масса воды — $(250 - 75) = 175$ г. Если в осадке m г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, то на Na_2CO_3 приходится $(106/286) \cdot m = 0,37 \cdot m$ г, воду — $(1 - 0,37) \cdot m = 0,63 \cdot m$ г. При 0 °С

на $(100 - 6,75)$ г воды приходится 6,75 г Na_2CO_3

» $(175 - 0,63 \cdot m)$ » » » $(75 - 0,37 \cdot m)$ » ».

Отсюда $m = 192,15$ г.

Регистры: 1—30; 2 — s_t °С; 3—106; 4—286; 5—250; 6—100.

Программа

Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды	Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды
00	ИП 5	65		22	ИП 6	66	
01	ИП 1	61		23	ИП 2	62	
02	×	12	Расчет x	24	—	11	
03	ИП 6	66		25	ИП 3	63	Расчет массы соли при t °С
04	:	13		26	×	12	
05	П 7	47		27	ИП 4	64	
06	ИП 5	65		28	:	13	
07	ИП 7	67	Расчет массы ВОДЫ	29	П 9	49	
08	—	11			30	ИП 3	63
09	П 8	48		31	ИП 4	64	
10	ИП 8	68		32	:	13	Расчет массы воды при t °С
11	ИП 7	67		33	1	01	
12	+	10		34	↔	14	
13	ИП 2	62		35	—	11	
14	×	12		36	ИП 2	62	
15	П 8	48		37	×	12	
16	ИП 7	67	Расчет массы соли при 0°С	38	ИП 9	69	
17	ИП 6	66			39	↔	14
18	×	12		40	—	11	
19	ИП 8	68		41	ИП 8	68	
20	—	11		42	↔	14	
21	П 8	48		43	:	13	
				44	С/П	50	Стоп, запись m

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. t °С 0 10 20 30 40* 50* 60* 80*

m , г 197 182 147 46,1 —145 —105 —79 —46

Растворимость при температурах, помеченных *, выше, чем при 120°С.

Задача 6.41. Вычислить массу осадка m при охлаж-

дении насыщенного при 80°C раствора NaNO_3 , содержащего 40 г соли, до $t^{\circ}\text{C}$ ($t = 60; 50; 40; 30; 20; 10; 0$). Построить график зависимости $m = f(t)$. Из графика определить: а) какова температура раствора, если в осадке содержится 5 г соли; б) массу осадка при 25°C . Использовать следующие данные: $s_0 = 72,7$ г; $s_{10} = 79,9$ г; $s_{20} = 87,6$ г; $s_{30} = 96,1$ г; $s_{40} = 104,9$ г; $s_{50} = 114,1$ г; $s_{60} = 124,7$ г; $s_{80} = 149$ г.

Решение. При 80°C

в $(100 + 149)$ г раствора содержится 149 г соли

» x » » » » 40 » » .

Отсюда $x = 66,8$ г. В растворе этой массы 26,8 г воды. При 60°C

26,8 г воды растворяет y г соли

100 » » » 124,7 » » .

Отсюда $y = 33,4$ г. В осадок выпадет $m = (40 - 33,4) = 6,6$ г соли.

Регистры: 1—149; 2 — $s_{t^{\circ}\text{C}}$; 3—40.

Программа

Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды	Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды
00	1	01		11	ИП 2	62	
01	0	00		12	×	12	
02	0	00		13	1	01	Расчет y
03	ИП 1	61		14	0	00	
04	+	10		15	0	00	
05	ИП 3	63	Расчет x	16	:	13	
06	×	12		17	ИП 3	63	
07	ИП 1	61		18	⇌	14	Расчет m
08	:	13		19	—	11	
09	ИП 3	63		20	С/П	50	Стоп, запись m
10	—	11					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. $t^{\circ}\text{C}$ 60 50 40 30 20 10 0
 m , г 6,5 9,40 11,8 14,2 16,5 18,6 20,4

а) 30°C ; б) 5 г.

Задача 6.42. На основании расчетов определить, какой из осадков меди ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ или CuS) растворим в концентрированном растворе аммиака ($c = 13; 5; 1; 0,1; 0,01$ моль/л). Какая минимальная молярная концентрация аммиака необходима для растворения одного из осадков? ($\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-19}$, $\text{ПР}_{\text{CuS}} = 3,2 \cdot 10^{-38}$, константа нестойкости $k_{\text{н}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,14 \cdot 10^{-13}$.)

Решение. Пусть в насыщенном растворе $c(\text{Cu}^{2+})$ над осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равна x , над осадком CuS — y моль/л. Тогда $A = \text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2 = x \cdot (2x)^2 = 5 \cdot 10^{-19}$, откуда $x = \sqrt[3]{A/4} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $B = \text{ПР}_{\text{CuS}} = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = y \cdot y = 3,2 \cdot 10^{-38}$, откуда $y = \sqrt{B} = 1,8 \cdot 10^{-19}$ моль/л. $k_{\text{н}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_3)^4}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = 2,14 \cdot 10^{-13}$. Отсюда: 1) для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{5 \cdot 10^{-7} \cdot 13^4}{2,14 \cdot 10^{-13}} = 6,67 \cdot 10^{10}$ моль/л (осадок растворяется); 2) для CuS $c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{1,8 \cdot 10^{-19} \cdot 13^4}{2,14 \cdot 10^{-13}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (равновесие сдвинуто влево).

Регистры: 1—13; 2— $2,14 \cdot 10^{-13}$; 3— $5 \cdot 10^{-19}$; 4— $3,2 \cdot 10^{-38}$.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 3	63		12	:	13	
01	4	04		13	С/П	50	
02	:	13	Расчет	14	ИП 4	64	Расчет
03	3	03	x	15	F $\sqrt{\quad}$	21	y
04	F 1/x	23					
05	\approx	14		16	ИП 1	61	Вычисление
06	F xy	24		17	F x^2	22	концентрации
				18	F x^2	22	$c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$
07	ИП 1	61		19	\times	12	для CuS .
08	F x^2	22	Вычисление	20	ИП 2	62	
09	F x^2	22	$c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$	21	:	13	
10	\times	12	для $\text{Cu}(\text{OH})_2$				
11	ИП 2	62		22	С/П	50	Стол, запись $c(\text{NH}_3)$

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать s для $\text{Cu}(\text{OH})_2$, С/П — записать s для CuS . 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. $c(\text{NH}_3)$, моль/л	13	5	1	0,1	0,01
$c(\text{Cu}(\text{OH})_2)$, моль/л	10^{10}	10^9	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^3$	0,02
$c(\text{CuS})$, моль/л	0,02	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-15}$

Задача 6.43. Вычислить, во сколько раз увеличится растворимость s_1 (моль/л) CaC_2O_4 при изменении pH раствора от 7 до 1 по сравнению с растворимостью s_2 этой соли в воде. Определить pH раствора, если растворимость соли увеличить: а) в 3,3 раза; б) в 31 раз. ($\text{IP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$.)

Решение. Уравнение реакции диссоциации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. В кислой среде $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HC}_2\text{O}_4^-$ ($k_{\text{д1}} = 5,1 \cdot 10^{-5}$), $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($k_{\text{д2}} = 5,6 \cdot 10^{-2}$). Обозначив через α долю ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в общей их сумме $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, получаем

$$\alpha = \frac{k_{\text{д1}} \cdot k_{\text{д2}}}{c(\text{H}^+)^2 + k_{\text{д1}} \cdot c(\text{H}^+) + k_{\text{д1}} \cdot k_{\text{д2}}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

По условию $\text{IP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = s^2 \cdot \alpha$, откуда $s_1 = 3,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $s_2 = 4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Таким образом, растворимость в кислоте больше, чем в воде, в 73,9 раза.

Регистры: 1— $5,6 \cdot 10^{-2}$; 2— $5,1 \cdot 10^{-5}$; 3— $2,3 \cdot 10^{-9}$; 4 — pH.

Программа приведена на с. 117.

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. pH	1	2	3	4	5	6	7
s_1/s_2	73,9	15,2	4,6	1,72	1,09	1,00	1,00

а) 3,3; б) 1,5.

Задача 6.44. 30 г насыщенного при 80°C раствора дихромата калия охлаждают до 10°C . Построить график

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 4	64		18	П 6	46	
01	/—/	0L	Расчет	19	ИП 1	61	
02	F 10 ^x	15	$c(H^+)$	20	ИП 2	62	
03	П 5	45		21	×	12	Расчет
04	ИП 5	65		22	ИП 6	66	α
05	F x ²	22	Расчет	23	:	13	
06	П 6	46	$c(H^+)^2$	24	ИП 3	63	
07	ИП 5	65		25	⇌	14	
08	ИП 1	61	Расчет	26	:	13	Расчет s_1
09	×	12	$c(H^+) \cdot k_{дл}$	27	F √—	21	
10	ИП 6	66		28	П 8	48	
11	+	10		29	ИП 3	63	
12	П 6	46		30	F √—	21	
13	ИП 1	61	Расчет	31	ИП 8	68	Расчет s_2
14	ИП 2	62	знаменателя	32	≥	14	
15	×	12	дроби	33	:	13	
16	ИП 6	66		34	C/П	50	Стоп,
17	+	10					запись s_1/s_2

зависимости массы соли, выпавшей в осадок, от температуры при охлаждении раствора на каждые 10° (данные о растворимости соли в 100 г растворителя см. ниже). Из графика определить: а) какова температура раствора, если в осадке оказалось 10 г соли; б) до какой температуры надо охладить раствор, чтобы выделилось 7 г соли. ($s_{10} = 7,8$ г; $s_{20} = 12,5$ г; $s_{30} = 18,2$ г; $s_{40} = 25,9$ г; $s_{50} = 34,5$ г; $s_{60} = 45,6$ г; $s_{70} = 57,2$ г; $s_{80} = 73,0$ г.)

Задача 6.45. Сколько воды необходимо взять для растворения 10 г хлорида аммония при $t^\circ\text{C}$ ($t = 50; 40; 30$), если известна растворимость соли в 100 г раствора ($s_{50} = 33,5$ г; $s_{40} = 31,4$ г; $s_{30} = 29,3$ г). Из графика $m = f(t)$ найти: а) s_{24} ; б) какова температура раствора, если в осадке содержится 20 г соли.

Задача 6.46. Сколько граммов хлорида аммония вы-

делится из 50 г насыщенного при $t^\circ\text{C}$ ($t = 50; 40; 30; 20; 10$) раствора, если его охлаждать до 0°C ? (Данные о растворимости соли в 100 г раствора см. ниже.) Определить, при какой температуре из 50 г насыщенного раствора выпадет 10 г соли. ($s_0 = 23,0$ г; $s_{10} = 25,0$ г; $s_{20} = 27,1$ г; $s_{30} = 29,3$ г; $s_{40} = 31,4$ г; $s_{50} = 33,5$ г.)

Задача 6.47. Какое количество аммиака надо растворить в 1 л раствора сульфата кадмия, имеющего концентрацию 0,2 моль/л, чтобы снизить концентрацию соли до c моль/л ($c = 0,1; 0,02; 0,002; 2 \cdot 10^{-6}; 5 \cdot 10^{-6}$)?

Задача 6.48. Вычислить растворимость BaF_2 (s_1 , моль/л) в растворе HCl концентрацией c моль/л ($c = 1; 0,5; 0,1; 0,01; 5 \cdot 10^{-3}; 5 \cdot 10^{-4}$). Во сколько раз s_1 больше, чем растворимость соли в воде s_2 ? ($\text{IP}_{\text{BaF}_2} = 1,73 \cdot 10^{-6}$; $k_{\text{днф}} = 7,4 \cdot 10^{-4}$.)

Задача 6.49. Чему равна растворимость (s_1 , моль/л) AgSCN при 18°C в растворе KNO_3 и во сколько раз она увеличится, если концентрация KNO_3 изменяется ($c(\text{KNO}_3) = 0,05; 1; 1,5$ моль/л)? ($\text{IP}_{\text{AgSCN}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.)

§ 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Задача 6.50. Рассчитать значения окислительно-восстановительных потенциалов при различных рН (рН 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7) растворов для систем с соответствующими стандартными окислительно-восстановительными потенциалами:

- 1) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E_{01} = 1,51$ В;
- 2) $1/2 \text{Cl}_2 + 1e^- = \text{Cl}^-$, $E_{02} = 1,36$ В;
- 3) $1/2 \text{Br}_2 + 1e^- = \text{Br}^-$, $E_{03} = 1,09$ В;
- 4) $1/2 \text{I}_2 + 1e^- = \text{I}^-$, $E_{04} = 0,54$ В.

Построить график и проанализировать возможность окисления галогенид-ионов перманганат-ионами при различных рН. ($c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnO}_4^-) = 1$ моль/л.)

Решение. Для Cl^- , Br^- , I^- $E_1 = E_{0i}$, где $i = 2, 3, 4$. Для первой окислительно-восстановительной системы $E_2 = E_{01} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+})}$, где n — число электронов.

Регистры: 1 — рН; 2 — 0,059; 3 — E_{0i} .

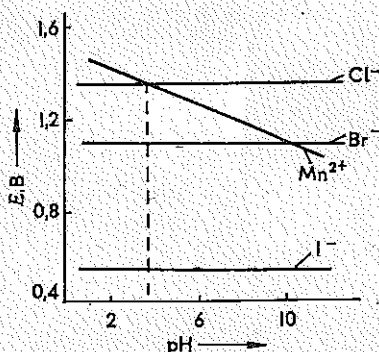
Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61		07	ИП 2	62	
01	/—/	0L	Вычисление	08	×	12	
02	F 10 ^x	15	$c(H^+)^a$	09	5	05	
03	8	08		10	:	13	Расчет E_2
04	≈	14		11	ИП 3	63	
05	F xy	24		12	+	10	
06	F lg	17		13	С/П	50	Стоп, запись E_2

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. pH 1 2 3 4 5 6 7
 E_2 , В 1,42 1,32 1,22 1,13 1,04 0,94 0,85

MnO_4 может окислить Cl при pH $\leq 3,75$.



Задача 6.51. Рассчитать зависимость окислительно-восстановительного потенциала E_1 системы $Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$ ($E_{0Fe} = E_{01} = 0,77$ В) от концентрации соли Fe(III) ($c = 1,4; 1,8; 2,0; 2,2; 2,6; 3,0$ моль/л) и определить направление самопроизвольного протекания реакции $Hg_2(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_2 = 2Hg + 2Fe(NO_3)_3$ (для системы Hg^{2+}/Hg $E_{02} = 0,79$ В), если $c(Hg_2(NO_3)_2) = 1$ моль/л.

Решение. Значение ΔE для системы рассчитывается как разность двух значений E : $\Delta E = E_{02} - E_1$, $E_1 = E_{01} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg c$. Реакция идет слева направо, если разность положительна, и в обратном направлении — если отрицательна.

Регистры: 1—0,79; 2—0,77; 3—0,059; С—с.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИПС	6Г		06	С/П	50	
01	F lg	17		07	ИП 1	61	Расчет ΔE
02	ИП 3	63	Расчет E_1	08	↔	14	
03	×	12		09	—	11	
04	ИП 2	62		10	С/П	50	Стоп, запись ΔE
05	+	10					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать значение E_1 , С/П — записать значение ΔE . 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. с, моль/л 1,4 1,8 2,2 2,6 3,0
 E_1 , В 0,779 0,785 0,79 0,794 0,798
 ΔE , В + + ~0 — —

Задача 6.52. Вычислить массовую долю (%) гидроксида натрия в растворе, полученном при электролизе 400 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), если при этом выделилось V л ($V = 16; 26; 36; 46; 56; 66; 76; 86; 96$) кислорода при нормальных условиях.

Решение. Уравнение реакции электролиза имеет следующий вид: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Составляем пропорции:

32 г/моль O_2 занимают объем 22,4 л

x » » » » V » ,

откуда $x = \frac{32 \cdot V}{22,4}$ г/моль. $x \cdot 1$ моль — это потеря массы раствора за счет O_2 ;

4 г H_2 соответствуют 32 г O_2

y » » » $\frac{32 \cdot V}{22,4}$ » » ,

откуда $y = \frac{4 \cdot V}{22,4}$ г/моль. $y \cdot 1$ моль — это потеря массы раствора за счет H_2 . Общая потеря массы раствора $x + y = \frac{(32 + 4) \cdot V}{22,4}$ г. Масса раствора до электролиза была равна $400 \cdot 1,1 = 440$ г. Массовая доля $NaOH$ после электролиза определяется из соотношения $z = \frac{100 \cdot 44}{440 - 36 \cdot V / 22,4}$ %.

Регистры: 1 — 440; 2 — 44; 3 — 22,4; 4 — 36; 5 — V .

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 5	65		08	ИП 2	62	
01	ИП 4	64	Вычисление	09	\uparrow	14	
02	\times	12	$x + y$	10	:	13	
03	ИП 3	63		11	1	01	Расчет z
04	:	13		12	0	00	
05	ИП 1	61	Расчет знаменате-	13	0	00	
06	\approx	14	ля дроби в фор-	14	\times	12	
07	—	11	муле массовой	15	С/П	50	Стоп, запись z
			доли $NaOH$				

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. V , л 16 26 36 46 56 66 76 86 96
 z , % 10,62 11,05 11,51 12,02 12,57 13,18 13,84 14,58 15,4

Задача 6.53. Сколько минут должен длиться электролиз (сила тока 12 А) раствора едкого натра при получении водорода массой, необходимой для восстановления m г ($m = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10$) бензола ($M = 78$ г/моль) в циклогексан?

Решение. Уравнение реакции восстановления имеет вид $C_6H_6 + 4H_2 \rightarrow C_6H_{14}$. Составляем пропорцию:

для восстановления 78 г/моль C_6H_6 необходимо 8 г H_2

» » m » » » x » »

откуда $x = \frac{m \cdot 8}{78}$ г. По закону Фарадея

для получения 1 г H_2 требуется 96 500 Кл электричества

» » $\frac{m \cdot 8}{78}$ » » » y » »

откуда $y = \frac{m \cdot 8 \cdot 96\,500}{78}$ Кл. При силе тока в 12 А элек-

тролиз продолжится $\tau = \frac{m \cdot 8 \cdot 96\,500}{78 \cdot 12 \cdot 60}$ мин.

Регистры: 1 — 96 500; 2 — 78; 3 — 60; 4 — 12; A— m .

Программа

Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды	Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61		06	:	13	
01	8	08		07	ИП 3	63	Расчет τ
02	×	12	Расчет y	08	:	13	
03	ИП А	6—		09	ИП 4	64	
04	×	12		10	:	13	
05	ИП 2	62		11	С/П	50	Стоп, запись τ

Инструкция: 1. Занести численные данные в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. m , г 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
 τ , мин 13,7 27,5 41,2 55,0 68,7 82,5 96,5 109,9 123,8 137,4

Задача 6.54. Рассчитать значения электродного потенциала водорода в растворах с различным рН (рН 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11) и построить график этой зависимости. Из графика определить электродный потенциал, если рН: а) 6,35; б) 10,2.

Задача 6.55. Вычислить, как изменяется значение электродного потенциала E алюминия с изменением концентрации c ($c = 1,0; 0,1; 0,01; 0,001; 1 \cdot 10^{-4}; 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) Al^{3+} ($E_0 = -1,66$ В) в растворе. Построить

график зависимости $E = f(c)$, определить: а) при каких концентрациях электродный потенциал зависит от концентрации в минимальной степени; б) какова область максимальной зависимости E от c .

Задача 6.56. Рассчитать зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 1,33$ В) от рН (рН 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7) раствора. Построить график зависимости и определить, при каких рН возможно окисление ионов Fe^{2+} дихромат-ионами ($c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c(\text{Cr}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Fe}^{3+}) = 1$ моль/л). (Для системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E_0 = 0,77$ В.)

Задача 6.57. Вычислить ΔE концентрационного элемента, состоящего из цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка, концентрация которого равна 0,12 моль/л, и такого же электрода, погруженного в раствор сульфата цинка концентрацией c моль/л ($c = 1,2 \cdot 10^{-2}$; $1,2 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1,2 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $1,2 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-6}$). Из графика зависимости $E = f(-\lg c)$ определить значение E , если: а) $c = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $c = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в) $c = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Задача 6.58. Определить зависимость константы равновесия k_p реакции $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{Hg} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ от температуры ($t = 5$; 15; 25; 35; 45; 55; 65; 75; 85 °С). Из графика зависимости $k_p = f(t)$ определить k_p при: а) 40 °С; б) 80 °С; в) 0 °С. (Для системы Hg^{2+}/Hg $E_{01} = 0,79$ В, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $E_{02} = 0,77$ В.)

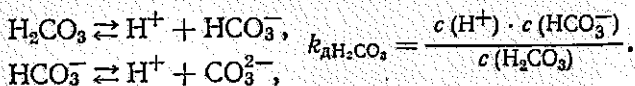
§ 7. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ. ГИДРОЛИЗ

Задача 6.59. Вычислить, как изменяется рН растворов уксусной и угольной кислот с изменением концентрации раствора c_p ($c_p = 2,2 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $2,2 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (константы диссоциации $k_{\text{дCH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $k_{\text{дH}_2\text{CO}_3} = 3 \cdot 10^{-7}$). Построить график зависимости рН = $f(c_p)$, проанализировать его и объяснить результаты точного и приближенного расчетов.

Решение. Уравнения реакций диссоциации имеют следующий вид:



$$= \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})},$$



Второй стадией диссоциации пренебрегаем, так как $k_d'' \ll \ll k_d'$. Для приближенного расчета можно использовать формулы $\text{pH}_1 = -\lg c(\text{H}^+)$, где $c(\text{H}^+) = \alpha \cdot c_p$, степень диссоциации $\alpha = \sqrt{k_d/c_p}$, откуда $c(\text{H}^+) = c_p \sqrt{k_d/c_p}$.

Регистры: 1 — c_p ; 2 — k_d .

Программа

Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды	Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды
00	ИП 2	62		05	×	12	
01	ИП 1	61	Расчет α	06	F lg	17	Расчет pH_1
02	:	13		07	/—/	0L	
03	F $\sqrt{\quad}$	21		08	C/П	50	Стоп, запись pH_1
04	ИП 1	61	Расчет $c(\text{H}^+)$				

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О C/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Для точного расчета используются формулы $c(\text{H}^+) = \frac{k_d \cdot c(\text{HR})}{c(\text{R}^-)}$, где HR — кислота, $c(\text{H}^+) = x$ моль/л,

$c(\text{R}^-) = x$ моль/л, $c(\text{HR}) = (c_p - x)$ моль/л. Получаем $x = \frac{k_d(c_p - x)}{x}$, $x^2 + k_d \cdot x - k_d \cdot c = 0$, $\text{pH}_2 = -\lg c(x)$.

Программа решения квадратного уравнения рассматривается в § 1 гл. 3.

Ответ. c , моль/л $2,2 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-2}$ $2,2 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $2,2 \cdot 10^{-4}$

pH_1 CH_3COOH 3,20 3,37 3,70 3,87 4,20

pH_2 CH_3COOH 3,20 3,37 3,70 3,87 4,20

pH_1 H_2CO_3 4,09 4,26 4,59 4,76 5,09

pH_2 H_2CO_3 4,06 4,23 4,56 4,73 5,06

Для более сильной уксусной кислоты значения pH_1 и pH_2 не различаются.

Задача 6.60. Рассчитать pH растворов кислот состава $R_i\text{COOH}$ ($R_1 = \text{CCl}_3$, $R_2 = \text{CHCl}_2$, $R_3 = \text{CH}_2\text{Cl}$, $R_4 = \text{CH}_3$), имеющих концентрацию 0,01 моль/л, и определить погрешность при использовании приближенного метода расчета. Значения констант диссоциации кислот даны ниже:

Кислота	$R_1\text{COOH}$	$R_2\text{COOH}$	$R_3\text{COOH}$	$R_4\text{COOH}$
k_d	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Решение. Уравнение реакции диссоциации $\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$, $k_d = \frac{c(\text{RCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{RCOOH})}$. Если $c(\text{H}^+) = c(\text{RCOO}^-) = x$ моль/л, то $c(\text{RCOOH}) = (0,01 - x)$ моль/л. Подставив в формулу k_d значения концентраций, получаем квадратное уравнение $x^2 + k_d \cdot x - 0,01 k_d = 0$, $\text{pH}_1 = -\lg x$. Приближенно $\text{pH}_2 = -1/2 \lg 0,01 k_d$. Относительную погрешность Δ определяем по формуле $\Delta = \frac{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}{\text{pH}_1} \cdot 100\%$.

Регистры: I — k_d ; C — 0,01.

Программа приведена на с. 126.

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать значение pH_1 , С/П — записать значение pH_2 , С/П — записать значение Δ . 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. Кислота	$R_1\text{COOH}$	$R_2\text{COOH}$	$R_3\text{COOH}$	$R_4\text{COOH}$
pH_1	0,92	1,47	2,42	3,37
pH_2	1,35	1,65	2,43	3,37
$\Delta, \%$	32	11	0,3	0,003

Задача 6.61. Сколько граммов (m) ацетата натрия (CH_3COONa) необходимо добавить к 50 мл раствора уксусной кислоты, имеющего $c = 0,04$ моль/л, чтобы получить раствор с pH 4,0; 4,5; 5,0; 5,43? ($k_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82$ г/моль.)

Решение. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $k_d = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. При pH 5,43 $-\lg c(\text{H}^+) = 5,43$, $c(\text{H}^+) = 3,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а равновесная концентрация CH_3COOH равна $0,04 - 3,76 \cdot 10^{-6} \approx 0,04$ моль/л. Истинная концентрация $\text{CH}_3\text{COO}^- = x + 3,7 \cdot 10^{-6}$, где x — концентрация CH_3COONa . Под-

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	1	01		32	/—/	0L	
01	ПО	40		33	F $\sqrt{-}$	21	
02	ИП 1	61		34	ИП 0	60	
03	↑	0E	Ввод коэффициентов квадратного уравнения	35	:	13	
04	2	02		36	↔	14	
05	:	13		37	ИП 0	60	
06	/—/	0L		38	:	13	
07	↑	0E		39	F lg	17	
08	F x ²	22		40	/—/	0L	Расчет pH ₁
09	ИП 0	60		41	П 3	43	
10	ИП 1	61		42	С/П	50	
11	ИП С	6С		43	ИП 1	61	
12	×	12		44	ИП С	6Г	
13	/—/	0L		45	×	12	
14	×	12		46	F $\sqrt{-}$	21	Расчет pH ₂
15	F ВХ	0		47	F lg	17	
16	F,	25		48	/—/	0L	
17	—	11	Расчет x	49	П 4	44	
18	F $\sqrt{-}$	21		50	С/П	50	
19	К НОП	54		51	ИП 3	63	
20	F x ≥ 0	59		52	—	11	Вычисление Δ
21	32	32		53	ИП 4	64	
22	↔	14		54	:	13	
23	F x < 0	5Г		55	↑	0E	
24	27	27		56	1	01	
25	↔	14		57	0	00	
26	/—/	0L		58	0	00	
27	+	10		59	×	12	
28	:	13		60	С/П	50	
29	F ВХ	0					
30	БП	51					
31	37	37					

ставив в формулу для вычисления k_d значения концентраций, получаем $k_d = \frac{3,7 \cdot 10^{-6} (x + 3,7 \cdot 10^{-6})}{0,04 - 3,7 \cdot 10^{-6}}$. Отсюда $x = 0,2$ моль/л. К 1 л раствора кислоты надо добавить раствор CH_3COONa с $c = 0,2$ моль/л, а к 50 мл — $\frac{0,2 \cdot 50 \cdot M}{1000}$ г соли.

Регистры: 1 — рН; 2 — 0,04; 3 — 50; 4 — $1,8 \cdot 10^{-5}$; 0 — 82.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61		14	ИП 6	66	
01	/—/	0L	Вычисление	15	↔	14	
02	F 10 ^x	15	$c(\text{H}^+)$	16	—	11	
03	П 5	45		17	ИП 5	65	
04	ИП 4	64		18	:	13	
05	ИП 2	62		19	0	00	
06	×	12		20	,	0—	
07	П 6	46		21	0	00	
08	ИП 4	64		22	5	05	
09	ИП 5	65		23	×	12	Расчет m
10	×	12		24	ИП 0	60	
11	ИП 5	65		25	×	12	
12	F x^2	22		26	С/П	50	
13	+	10	Расчет x				

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. рН 4,0 4,5 5,0 5,43
 m , г 0,029 0,093 0,3 0,79

Задача 6.62. Как изменится рН раствора сильной кислоты pH_K , если к 0,1 л ее водного раствора при рН 2 добавить V л ($V = 0,1; 0,15; 0,2; 0,5; 0,7; 0,9$) раствора щелочи, имеющего $\text{pH}_щ$ 11; 10; 9? Построить график зависимости $\text{pH}_K = f(V)$, объяснить его вид.

Решение. Рассмотрим случай, когда $V = 0,15$ л и $pH_{\text{д}}$ 11. Концентрация H^+ при разбавлении будет равна $1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 / (0,1 + 0,15) = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация OH^- при pH 11 — $1 \cdot 10^{-14} / (1 \cdot 10^{-11}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а при разбавлении станет $1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,15 / (0,15 + 0,1) = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В смешанном растворе за счет протекания реакции нейтрализации концентрация H^+ уменьшится: $4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4} = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а pH будет равен $-\lg(3,4 \cdot 10^{-3}) = 2,46$.

Регистры: 1—2; 2 — $pH_{\text{д}}$; 3— $1 \cdot 10^{-14}$; 4—0,1; 5 — V .

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61		14	:	13	
01	/—/	0L		15	ИП 5	65	
02	F 10 ^x	15		16	×	12	Вычисление $c(OH^-)$
03	ИП 4	64		17	ИП 5	65	
04	×	12	Вычисление $c(H^+)$	18	ИП 4	64	
05	ИП 4	64			19	+	10
06	ИП 5	65		20	:	13	
07	+	10		21	ИП 6	66	
08	:	13		22	↔	14	
09	П 6	46		23	—	11	Расчет pH_K
10	ИП 3	63		24	F lg	17	
11	ИП 2	62		25	/—/	0L	
12	/—/	0L		26	С/П	50	Стоп, запись pH_K
13	F 10 ^x	15					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ.	V , л	0,1	0,15	0,2	0,5	0,7	0,9
pH 11		2,35	2,46	2,57	3,08	3,42	4,00
pH 10		2,30	2,40	2,48	2,80	2,93	3,04
pH 9		2,30	2,40	2,48	2,78	2,90	3,00

Задача 6.63. Рассчитать значения pH раствора пер-

хлоратов ($c = 0,1$ моль/л) s -элементов II группы. Построить график и проанализировать его, выяснить зависимость pH раствора от порядкового номера металла. Использовать следующие данные:

Me^{2+}	Be	Mg	Ca	Sr*	Ba*	Zn
PR_{MeOH}^+	$6,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}	10^{-1}	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Me^{2+}	Cd**		Hg**			
PR_{MeOH}^+	$5,0 \cdot 10^{-9}$		$5,0 \cdot 10^{-11}$			

Данные, помеченные *, — приблизительные, ** — определены по константам нестойкости гидросокомплексов.

Решение. Гидролиз перхлоратов описывается уравнениями $Me(ClO_4)_2 + H_2O \rightleftharpoons MeOHClO_4 + HClO_4$, $Me^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MeOH^+ + H^+$. Константа гидролиза $k_{гидр} = k_{H_2O} / PR_{MeOH}^+$. Если в растворе соли концентрацией 0,1 моль/л диссоциировало x моль/л соли, то концентрация раствора стала $(0,1 - x)$ моль/л. Считая, что $k_{H_2O} = 10^{-14}$, а $(0,1 - x) \approx 0,1$, можно записать: $k_{гидр} = x^2 / 0,1 = 10^{-14} / PR_{MeOH}^+$, откуда $x = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{PR_{MeOH}^+}}$, $pH = -\lg x$.

Регистры: 1 — PR_{MeOH}^+ ; 2 — 10^{-14} ; 3 — 0,1.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 2	62		05	F V	21	
01	ИП 3	63	Вычисление	06	F lg	17	
02	x	12	x	07	/ - /	0L	Расчет pH
03	ИП 1	61		08	C / П	50	Стоп, запись pH
04	:	13					

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О C/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. Me^{2+} Be Mg Ca Sr Ba Zn Cd Hg
pH 1,40 4,18 5,57 6,5 7,00 1,13 3,35 2,3

Задача 6.64. Вычислить и изобразить графически, как

изменяется степень диссоциации α муравьиной кислоты с изменением концентрации от 0,1 до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. ($k_d = 2,1 \cdot 10^{-4}$.) Из графика определить: а) какой диапазон концентраций соответствует наиболее резкому изменению степени диссоциации; б) какова концентрация раствора при $\alpha = 50\%$.

Задача 6.65. Вычислить, как изменяется активность a раствора BaCl_2 концентрацией 1 моль/л с изменением концентрации ($c \doteq 1; 0,1; 0,01; 1 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Из графика $a = f(c)$ определить активность раствора BaCl_2 с $c = 0,05$ моль/л.

Задача 6.66. Вычислить по значениям ионного произведения воды k_d (данные см. ниже) рН чистой воды в зависимости от температуры. Построить график зависимости $\text{pH} = f(k_d)$ для $t = 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 30; 35; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 99^\circ\text{C}$. Проанализировать график.

$t^\circ\text{C}$	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$k_d \cdot 10^{14}$	0,63	0,68	0,74	0,79	0,86	0,93	1,01	1,10	1,19	1,27
$t^\circ\text{C}$	30	35	40	50	60	70	80	90	99	
$k_d \cdot 10^{14}$	1,89	2,71	3,80	5,95	12,6	21,2	35	53	72	

Задача 6.67. Рассчитать изменение рН растворов соляной и уксусной кислот ($c = 0,1$ моль/л) при разбавлении каждого в N раз ($N = 2; 3; 4; 5; 10$). Построить графики зависимости рН от разбавления и сделать вывод о степени влияния разбавления на рН растворов сильных и слабых кислот. ($k_{\text{дсн}_2\text{сооц}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.)

Задача 6.68. Вычислить $c(\text{H}^+)$, $c(\text{OH}^-)$ и рН раствора при смешении V_1 мл ($V_1 = 5; 10; 20; 30; 40; 50$) раствора уксусной кислоты ($c = 0,1$ моль/л) и V_2 мл ($V_2 = 50; 40; 30; 20; 10; 5$) раствора ацетата калия ($c = 0,3$ моль/л). ($k_{\text{дсн}_2\text{сооц}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.)

Задача 6.69. Вычислить концентрацию фосфат-иона $c(\text{PO}_4^{3-})$ в растворе ортофосфорной кислоты концентрацией c_k ($c_k = 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ моль/л). Построить график и найти области концентрации кислоты с максимальным и минимальным изменением концентраций фосфат-иона.

Задача 6.70. Вычислить $c(\text{H}^+)$ и рН раствора щавелевой кислоты концентрацией c_k ($c_k = 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,01; 5 \cdot 10^{-3}; 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Построить график зависи-

мости $pH = f(c_k)$ и определить область линейной зависимости этих величин. ($k_1 = 3,8 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 5 \cdot 10^{-5}$.)

Задача 6.71. При разбавлении раствора соли CH_3COONa ($c = 1$ моль/л) водой были измерены значения pH раствора, которые равнялись 9,37; 8,72; 8,52; 7,87. Определить: а) во сколько раз N разбавлены указанные растворы; б) концентрацию соли в точке нейтральности ($pH 7$); в) степень гидролиза α в этой точке.

Задача 6.72. Рассчитать степень гидролиза α раствора Na_2CO_3 ($c = 0,1$ моль/л) при разбавлении раствора в N раз ($N = 2; 3; 4; 5; 10; 20; 30; 40; 100$). Построить график зависимости $\alpha = f(N)$ и проанализировать его. ($k_{дH_2CO_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$.)

Задача 6.73. Как изменится степень гидролиза α , $c(OH^-)$ и pH раствора ацетата натрия с изменением концентрации раствора c_p ($c_p = 0,01; 0,05; 0,1; 0,5$ моль/л)? Построить график зависимости $pH = f(c_p)$ и проанализировать его. Из графика определить, какая концентрация соответствует нейтральному раствору ($pH 7$). ($k_{дCH_3COOH} = k_{дK} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.)

Задача 6.74. Вычислить, как изменяется pH раствора карбоната натрия концентрации 0,1 моль/л при разбавлении раствора в N раз ($N = 2; 3; 4; 5; 10; 20; 30; 50; 100$). Построить график зависимости pH от N , проанализировать его. ($k_{дH_2O} = 10^{-14}$, $k_{дH_2CO_3} = 4,69 \cdot 10^{-11}$.)

§ 8. ТЕРМОДИНАМИКА

Задача 6.75. По приведенным ниже данным ($\Delta H_{обр}^\circ$, ΔH_a , $\Delta H_{и}$, $\Delta H_{д}$, ΔH_c — энтальпии образования, атомизации, ионизации, диссоциации F_2 и сродства к электрону соответственно) рассчитать энтальпию кристаллической решетки ΔH_p для фторидов щелочных металлов. Построить график зависимости $\Delta H_p = f(Z)$ (Z — порядковый номер металла) и объяснить его.

Соединение	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
$-\Delta H_{обр}^\circ$, кДж/моль	611,5	570,5	562,2	548,8	530,4
Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔH_a , кДж/моль	135,5	86,4	79,2	75,7	68,2
$\Delta H_{и}$, кДж/моль	520,2	495	418,8	403	375
$\Delta H_{д} = 154,77$ кДж/моль;	$\Delta H_c = -332,67$ кДж/моль.				

Решение. Для расчета используется формула $\Delta H_p = \Delta H_{\text{обр}}^\circ - \Delta H_a - \Delta H_n - \Delta H_d - \Delta H_c$.

Регистры: 1 — $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$; 2 — ΔH_a ; 3 — ΔH_n ; 4 — 154,77; 5 — 332,67.

Программа

Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды	Адрес	Ко-манда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61	Вызов чисел из регистров	05	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4
01	ИП 2	62	памяти	06	—	11	Вычисление
02	—	11	Вычисление	07	ИП 5	65	Вызов числа из регистра 5
03	ИП 3	63	Вызов числа из регистра 3	08	—	11	Вычисление
04	—	11	Вычисление	09	С/П	50	Стоп, запись ΔH_p

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. Соединение	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Z	3	11	19	37	55
— ΔH_p , кДж/моль	1089,3	973,9	882,3	849,6	795,7

Задача 6.76. По приведенным данным (k_A — константа нестойкости комплекса А) определить изменения изобарно-термического потенциала ΔG и энтропии ΔS реакции $\text{Ni}^{2+} + n\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \rightarrow \text{A}$ ($n = 1; 2; 3$).

n	1	2	3
ΔH° , кДж/моль	—37,6	—38,3	—40,5
$\lg k_A$	7,51	6,35	4,42

Решение. Для расчета используются формулы $\Delta G = -2,3 RT \cdot \lg k_A$ кДж/моль (R — универсальная газовая постоянная; $T = 298$ К), $\Delta S = \frac{-\Delta G + \Delta H^\circ}{T}$ Дж/(моль · К).

Регистры: 1 — $\lg k_A$; 2 — ΔH° ; 3 — 298; 4 — R .

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61		11	/—/	0L	
01	ИП 4	64		12	ИП 2	62	
02	×	12		13	1	01	
03	ИП 3	63	Вычисление ΔG	14	0	00	
04	×	12		15	0	00	Вычисление ΔS
05	2	02		16	0	00	
06	,	0—		17	×	12	
07	3	03		18	+	10	
08	×	12		19	ИП 3	63	
09	/—/	0L		20	:	13	
10	С/П	50	Стоп, запись ΔG	21	С/П	50	Стоп, запись ΔS

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать значение ΔG , С/П — записать значение ΔS . 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ.	n	1	2	3
	$-\Delta G$, кДж/моль	42,8	36,2	25,2
	ΔS , Дж/(моль·К)	17,4	-7,16	-51,4

Задача 6.77. Гидриды неметаллов можно рассматривать как потенциальное топливо. На основании расчетов расположить гидриды бора, углерода, кремния, азота, фосфора, серы, селена, фтора и хлора в порядке уменьшения их значимости как топлива, учитывая значения теплоты их сгорания на единицу массы топливного заряда: а) для воздушно-реактивных двигателей (топливо

состоит только из горючего); б) для ракетных двигателей (топливо состоит из горючего, окислитель — O_2).

Р е ш е н и е. Для решения составляем таблицу

Гидрид	Уравнение реакции	M гидрида, г/моль	Коэффициенты			$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	
			n_1	n_2	n_3	гидрид не-металла (A)	оксид не-металла (B)
B_2H_6	$B_2H_6 + n_1 O_2 = n_2 B_2O_3 + n_3 H_2O$	28	3	1	2	29,2	-1279
CH_4	$CH_4 + n_1 O_2 = n_2 CO_2 + n_3 H_2O$	16	2	1	2	-75,1	-393
SiH_4	$SiH_4 + n_1 O_2 = n_2 SiO_2 + n_3 H_2O$	32	2	1	2	-62,5	-854,8
NH_3	$NH_3 + n_1 O_2 = n_2 N_2O_5 + n_3 H_2O$	17	2	1/2	3/2	45,87	16,68
PH_3	$PH_3 + n_1 O_2 = n_2 P_4O_{10} + n_3 H_2O$	35	2	1/4	3/2	8,37	-3002
H_2S	$H_2S + n_1 O_2 = n_2 SO_2 + n_3 H_2O$	34	3/2	1	1	20,85	-296
H_2Se	$H_2Se + n_1 O_2 = n_2 SeO_2 + n_3 H_2O$	81	3/2	1	1	83,4	-229,3
HF	$HF + n_1 O_2 = n_2 F_2O + n_3 H_2O$	20	1/2	1/2	1/2	-258,5	-20,85
HCl	$HCl + n_1 O_2 = n_2 Cl_2O + n_3 H_2O$	36,5	1/2	1/2	1/2	-91,7	-75,0

$$\Delta H_{\text{обр}H_2O}^{\circ} = -241,8 \text{ кДж/моль.}$$

Для случая а) энтальпия горения ΔH_r° вычисляется по

$$\text{формуле } \Delta H_r^{\circ} = \frac{n_2 \cdot \Delta H_{\text{обр}B}^{\circ} + n_3 \cdot \Delta H_{\text{обр}H_2O}^{\circ} - \Delta H_{\text{обр}A}^{\circ}}{M}, \text{ для слу-}$$

$$\text{чая б) } \Delta H_r^{\circ} = \frac{n_2 \cdot \Delta H_{\text{обр}B}^{\circ} + n_3 \cdot \Delta H_{\text{обр}H_2O}^{\circ} - \Delta H_{\text{обр}A}^{\circ}}{M + 32 \cdot n_1}.$$

Регистры: 1 — $\Delta H_{\text{обр}A}^{\circ}$; 2 — $\Delta H_{\text{обр}B}^{\circ}$; 3 — -241,8; 4 — n_1 ; 5 — n_2 ; 6 — n_3 ; 8 — M .

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 2	62	Вызов чисел	13	:	13	Вычисление
01	ИП 5	65	из регистров памяти	14	С/П	50	Стоп, за- пись $\Delta H'_r$
02	×	12	Вычисление	15	ИП 4	64	Вызов числа из регистра 4
03	ИП 1	61	Вызов числа из регистра 1	16	3	03	Запись чисел
04	—	11	Вычисление	17	2	02	
05	П 7	47	Ввод числа в регистр 7	18	×	12	Вычисление
06	ИП 6	66	Вызов чисел	19	ИП 8	68	Вызов числа из регистра 8
07	ИП 3	63	из регистров памяти	20	+	10	Вычисление
08	×	12	Вычисление	21	ИП 9	69	Вызов числа из регистра 9
09	ИП 7	67	Вызов числа из регистра 7	22	↔	14	Обмен содер- жимого регист- ров X и Y
10	+	10	Вычисление	23	:	13	Вычисление
11	П 9	49	Ввод числа в регистр 9	24	С/П	50	Стоп, за- пись $\Delta H''_r$
12	ИП 8	68	Вызов числа из регистра 8				

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать значение $\Delta H'_r$, С/П — записать значение $\Delta H''_r$. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ.

Гидрид	B_2H_6	CH_4	SiH_4	NH_3	PH_3	H_2S	H_2Se	HF	HCl
$-\Delta H'_r$, кДж/моль	63,9	50	40	23,5	31,6	16,4	6,84	-6,36	1,83
$-\Delta H''_r$, кДж/моль	14,4	10	13,3	4,9	11,3	6,8	4,2	-3,5	1,2

а) B_2H_6 , CH_4 , SiH_4 , PH_3 , NH_3 , H_2S , H_2Se , HCl, HF; б) B_2H_6 , SiH_4 , PH_3 , CH_4 , H_2S , NH_3 , H_2Se , HCl, HF.

Задача 6.78. По приведенным ниже данным определить температуру разложения T_p , при которой давление диссоциации карбонатов s-элементов II группы достигает $1,01 \cdot 10^5$ Па. Проанализировать причины различной температурной устойчивости этих карбонатов.

Соединение	CO ₂	BaO	BaCO ₃	MgO	MgCO ₃	CaO	CaCO ₃	SrO
-ΔH ⁰ _{обр} , кДж/моль	393,3	598	982	601,8	1111,6	634,9	1205,5	590,4
S ⁰ , Дж/(моль·К)	213,6	14,1	67,1	26,9	62,6	39,7	88,62	54,4
Соединение		SrCO ₃	BaO	BaCO ₃				
-ΔH ⁰ _{обр} , кДж/моль		1218,4	555,9	1212,2				
S ⁰ , Дж/(моль·К)		97,1	70,2	112,02				

Решение. Уравнение реакции имеет вид $MeCO_{3ТВ} \rightarrow MeO_{ТВ} + CO_{2газ}$. $T_p = \frac{\Delta H_{реакц}}{\Delta S_{реакц}}$, где изменение энтальпии реакции $\Delta H_{реакц} = \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{MeO} - \Delta H_{MeCO_3}$; изменение энтропии реакции $\Delta S_{реакц} = S_{CO_2} + S_{MeO} - S_{MeCO_3}$. Расчетная формула $T_p = \frac{\Delta H_{CO_2} + \Delta H_{MeO} - \Delta H_{MeCO_3}}{(S_{CO_2} + S_{MeO} - S_{MeCO_3}) \cdot 10^{-3}}$.

Регистры: 1 — 393,3; 2 — ΔH⁰_{MeO}; 3 — ΔH⁰_{MeCO₃}; 4 — 213,6; 5 — S⁰_{MeO}; 6 — S⁰_{MeCO₃}; 7 — 1·10⁻³.

Программа

Адрес	Команда	Код	Содержание команды	Адрес	Команда	Код	Содержание команды
00	ИП 1	61	Вызов чисел	09	ИП 6	66	Вызов числа
01	ИП 2	62	из регистров				из регистра 6
			памяти	10	—	11	Вычисление
02	+	10	Вычисление	11	ИП 7	67	Вызов числа
03	ИП 3	63	Вызов числа				из регистра 7
			из регистра 3	12	×	12	Вычисление
04	—	11	Вычисление	13	ИП 8	68	Вызов числа
05	П 8	48	Ввод числа				из регистра 8
			в регистр 8	14	⇌	14	Обмен содер-
06	ИП 4	64	Вызов чисел				жимого регист-
07	ИП 5	65	из регистров				ров X и Y
			памяти	15	:	13	Вычисление
08	+	10	Вычисление	16	С/П	50	Стоп, за-
							пись T _p

Инструкция: 1. Занести численные значения в регистры памяти. 2. В/О С/П — записать результат. 3. Если исходные данные не исчерпаны, перейти к п. 1.

Ответ. Соль BeCO_3 MgCO_3 CaCO_3 SrCO_3 BaCO_3
 T_p , К не устойчив. 655 1077 1373 1531

Задача 6.79. Для реакции $\text{Me}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{2+}, \text{V}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) рассчитать значения энтальпии гидратации ΔH в соответствии с приведенными ниже данными (ΔH_1° , ΔH_2° — энтальпии образования комплекса и Me^{2+} соответственно). Построить и объяснить график зависимости ΔH от порядкового номера элемента Z .

Катион	Ca^{2+}	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$-\Delta H_1^\circ$, кДж/моль	3869	3800	3831	3775	3810	3728	3850	3914	3846	3940
$-\Delta H_2^\circ$, кДж/моль	542,56	378	221,9	139	220,3	92,5	59,4	64,0	65,6	153,5

$$\Delta H_{\text{обр.н.о}}^\circ = -285,40 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 6.80. По указанным ниже значениям ΔH° , S° рассчитать изобарно-изотермический потенциал образования ΔG оксидов элементов главной и побочной подгрупп IV группы. Объяснить график зависимости $\Delta G = f(Z)$ (Z — порядковый номер элемента) для оксидов элементов главной и побочной подгрупп. ($R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.)

Оксид	CO_2	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	393	910,9	939	1100,6	1117,5	500,1	580,8	276,6
S° , Дж/(моль·К)	213,7	41,8	49,9	50,4	59,3	39,7	52,3	74,8

Задача 6.81. Рассчитать по указанным данным и объяснить ход зависимости энтальпии кристаллической решетки ΔH_p для галогенидов натрия.

Соединение	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$-\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	570,5	412,15	361,3	289,6
Галоген	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
$\Delta H_{\text{кр.}}$, кДж/моль	154,77	238,26	189,9	148,68
$\Delta H_{\text{о.}}$, кДж/моль	332,7	348,7	325,0	297,0

$$\Delta H_{\text{наNa}} = 86,4 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{иNa}} = 495 \text{ кДж/моль.}$$

ОТВЕТЫ

6.2. V_2 , л	1	2	3	4	5	6
V_1 , л	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8

6.3. $V_2 = V_3$, л	400	500	600	700	800	900	1000
V_1 , л	600	750	900	1050	1200	1350	1500

а) 1125 л; б) 433 л.

6.4. Из уравнения реакции $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + 3\text{CO}_2 + \text{N}_2$ следует, что

[при разложении 270 г пороха образуется $22,4(3+1)$ л газа

» » m » » » V » ».

Отсюда $V = \frac{22,4(3+1) \cdot m}{270}$ л. До разложения давление в цилиндре было равно 101,3 кПа, после разложения $p = 101,3 \cdot V/0,3 = 101,3 \times \frac{22,4 \cdot (3+1) \cdot m}{270 \cdot 0,3}$ кПа.

m , г	4,1	5,1	6,1	7,2	8,1	9,5
p , кПа	459,4	571,5	683,5	806,8	1004,0	1064,5

7,23 г.

6.5. $t^\circ\text{C}$	7	15	20	30	50	60	70
V , л	8,0	8,2	8,36	8,65	8,93	9,5	9,8

25°С.

6.6. Газ	H_2	He	N_2	O_2	F_2	Cl_2	Ne	Ar
ρ , г/л	0,062	0,123	0,867	0,992	1,18	2,2	0,619	1,24

Газ	Kr	Xe	CO_2	SO_2
ρ , г/л	2,6	4,1	1,36	1,98

6.7. При дегидратации 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ выделяется x моль воды. Молярная масса $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ равна $(160 + x \cdot 18)$ г/моль. Составляем пропорцию:

$(160 + x \cdot 18)$ г/моль кристаллогидрата содержат $x \cdot 18$ г/моль воды

100 » » » m » ».

откуда $x = (160 \cdot m)/(1800 - 18 \cdot x)$ моль. При указанных m x соответственно равен 5; 3; 1. Следовательно, формулы кристаллогидратов — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

6.8. Реакция идет по следующей схеме: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3$,

$ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2$. Из x моль $Al_2(SO_4)_3$ образуется $(156 \cdot x)$ г $Al(OH)_3$, из 1 моль $ZnSO_4$ — 99 г $Zn(OH)_2$, откуда общая масса гидроксидов равна $(156 \cdot x + 99)$ г. Составляем пропорцию:

$$(156 \cdot x + 99) \text{ г составляют } 100\%$$

$$99 \quad \gg \quad \gg \quad b \%$$

откуда $x = 99(100 - b)/156 \cdot b$ моль.

$b, \%$	10	20	30	40	50	60	70
$x, \text{ моль}$	5,71	2,54	1,48	0,95	0,635	0,423	0,272

25%.

6.9. Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$V, \text{ м}^3$	122	62,2	0,060	242	2137	168

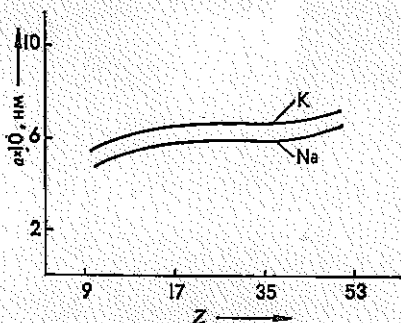
6.10. Перечисленные вещества имеют кубическую гранецентрированную решетку, в состав элементарной ячейки которой входят четыре иона металла и четыре галогенид-иона (т. е. 4 молекулы соли). 1 моль галогенида занимает объем, равный $M/\rho \cdot 10^{21}$ нм³. Составляем пропорцию:

$$\text{объему } M/\rho \cdot 10^{21} \text{ нм}^3 \text{ соответствует } 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}$$

$$\gg \quad V \quad \gg \quad \gg \quad 4 \quad \gg$$

$$\text{Отсюда } V = \frac{4 \cdot M \cdot 10^{21}}{\rho \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}, \quad a = \sqrt[3]{V}.$$

Соль	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI
$V \cdot 10^3, \text{ нм}^3$	100,0	179,5	213,9	325,2	153,8	248,9	287,5	354,1
$a \cdot 10, \text{ нм}$	4,64	5,64	5,98	6,88	5,36	6,29	6,60	7,08



6.13. Вычисления проводятся по формуле

$$E = \frac{m_e e^4 \cdot Z^2}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где m_e — масса электрона ($9,11 \cdot 10^{-31}$ кг); e — заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); Z — заряд ядра атома углерода (6); ϵ_0 — элек-

трическая постоянная ($8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с); n_i — главное квантовое число.

n_2	2	3	4	5
$E \cdot 10^{17}$, Дж	5,882	6,970	7,352	7,528
$E_\infty = 7,840$ Дж.				
6.14. Для решения можно использовать программу задачи 6.11.				
6.15. α	0,001	0,01	0,1	0,9
$m \cdot 10^{28}$, г	9,1100	9,11045	9,1559	0,2090
$E_{\text{кин}}$, Дж	$4,0995 \cdot 10^{-13}$	$4,0995 \cdot 10^{-11}$	$4,1304 \cdot 10^{-9}$	$1,0611 \cdot 10^{-6}$
$E'_{\text{кин}}$, Дж	$4,0995 \cdot 10^{-13}$	$4,0995 \cdot 10^{-11}$	$4,0995 \cdot 10^{-9}$	$3,3205 \cdot 10^{-7}$
$\Delta t/m_0$, %	$4,939 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-1}$	129
$\Delta E_{\text{кин}}/E'_{\text{кин}}$, %	0	0	$7,55 \cdot 10^{-1}$	219

6.16. Решение аналогично решению задачи 6.13.

6.17. Решение аналогично решению задачи 6.13.

6.22. Найти $\text{tg } \alpha$ (α — угол наклона прямой к оси $\Delta T/10$) из графика и затем антилогарифм $\text{tg } \alpha$. $\gamma = 0,34$.

6.23. $k_p = p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}$; $p_{\text{общ}} = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,01 \cdot 10^3$ Па. Отсюда $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{общ}} - p_{\text{NO}_2}$ и $k_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{общ}} - p_{\text{NO}_2}}$. Обозначив p_{NO_2} через x , получим квадратное уравнение $x^2 + k_p \cdot x - k_p \cdot p_{\text{общ}} = 0$. Программа решения квадратного уравнения рассмотрена в § 1 гл. 3.

$p_{\text{общ}}$, Па	$1,01 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^6$
p_{NO_2} , Па	$1,009 \cdot 10^3$	$1,002 \cdot 10^3$	$9,42 \cdot 10^3$	$6,67 \cdot 10^4$	$3,03 \cdot 10^5$
$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$, Па	$8 \cdot 10^{-2}$	7,73	$0,68 \cdot 10^3$	$3,42 \cdot 10^4$	$7,07 \cdot 10^5$

6.24. Обозначим равновесные концентрации CO , Cl_2 и COCl_2 соответственно через A , B и C . Тогда $k_p = C / (A \cdot B)$. Согласно уравнению реакции если CO прореагировало x моль, то Cl_2 прореагировало также x моль и образовалось x моль COCl_2 . Равновесные концентрации при этом будут равны: $\text{CO} - (A - x)$, $\text{Cl}_2 - (B - x)$,

$\text{COCl}_2 - (C + x)$, а $k_p = \frac{C + x}{(A - x)(B - x)}$, или $k_p \cdot x^2 - (A \cdot k_p + B \cdot k_p + 1) \cdot x + (A \cdot B \cdot k_p - C) = 0$. Программу решения квадратного уравнения см. в § 1 гл. 3. При соотношении б) реакция идет справа налево.

6.25. $t^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65
v	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$
$t^\circ\text{C}$	75	85	95	105	
v	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,41	1,1	3,7	

а) 22°C ; б) 26°C ; в) 53°C .

6.26. $t^{\circ}\text{C}$	30	40	50	60	70	80	90
Δv_1	1,2	1,44	1,73	2,08	2,5	3,0	3,6
Δv_2	1,9	3,6	6,8	13,0	25	47	89

6.27. Для реакции первого порядка $\lg c_i = -k/(2,303 \cdot \tau) + \lg c_0$, т. е. график зависимости $\lg c_i = f(\tau)$ — прямая линия. Значение k можно найти из уравнения $k = 2,303/\tau \cdot \lg c_0/c$ и графика. $k = -2,303 \cdot \text{tg } \alpha$, где α — угол наклона прямой к оси τ .

$t^{\circ}\text{C}$	184	319	526	867	1198	1877	2315	3144
$k \cdot 10^4$	6,17	6,23	6,33	6,21	6,19	6,26	6,24	6,12

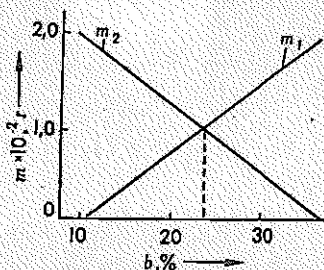
$k_{\text{ср}} = 6,22 \cdot 10^{-4}$.

6.28. Если концентрация C x моль/л, то концентрации A и B станут соответственно $(2-x)$ и $(3-x)$ моль/л. Тогда $k_p = \frac{x \cdot x}{(2-x)(3-x)}$ или $(k_p - 1) \cdot x^2 - k_p(3+2) \cdot x + k_p \cdot 2 \cdot 3 = 0$. Программу решения квадратного уравнения см. в § 1 гл. 3.

$c(B)$, моль/л		3	4	5	6	10
$c(C)$, моль/л, $k = 4$		1,57	1,69	1,76	1,81	1,89
$k = 3$		1,5	1,62	1,71	1,76	1,86
$k = 2$		1,39	1,53	1,61	1,68	1,80

6.33. b , %	10	20	30	35
m_1 , г	0	74,1	148,2	185
m_2 , г	200	125,9	51,8	14,8

23,5%



6.34. Для раствора с массовой долей NaOH , равной ω , моляльность рассчитывается следующим образом:

на $(100 - \omega)$ г воды приходится ω/M моль/г вещества

» 1000 » » » b » » ,

откуда $b = 1000 \cdot \omega / (M(100 - \omega))$ моль/г.

ω , %	1	2	3	5	10	20
b , моль/г	0,25	0,51	0,77	1,32	2,78	6,25

а) 6,25 моль/г; б) 1,32%.

6.35. Допустим, что растворы смешаны в соотношении объемов $x : y$. Тогда в x мл раствора с концентрацией H_2SO_4 2 моль/л содержится $x \cdot 2/1000$ моль H_2SO_4 , а в y мл раствора с концентрацией H_2SO_4 , равной c , — $y \cdot c/1000$ моль H_2SO_4 . Так как конечный раствор имеет концентрацию c_1 , то в $(x + y)$ мл его $(x \cdot 2 + y \cdot c)/1000$ моль H_2SO_4 , а в 1000 мл — c_1 моль. Отсюда $\frac{x}{y} = \frac{c_1 - c}{2 - c_1}$ при $c_1 < 2$ моль/л.

c_1 , моль/л	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
x/y	0,125	0,29	0,50	0,80	1,25	2,0	3,5	8,0

6.36. В 80 г 5 %-го раствора содержится $5 \cdot 80/100$ г растворенного вещества. Масса полученного b %-го раствора равна $(80 + x)$ г. Этот раствор содержит $(5 \cdot 80/100 + x)$ г вещества. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} (80 + x) \text{ г раствора содержит } (5 \cdot 80/100 + x) \text{ г соли} \\ 100 \text{ » » » } & & & & b & & \text{» »} \end{array}$$

Отсюда $x = 80 \cdot (b - 5)/(100 - b)$ г.

b , %	6	8	10	15	20
x , г	0,85	2,61	4,44	9,41	15,0

а) 17,4 г; б) 14%.

6.37. b , %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x , г	3,57	7,69	12,5	18,2	25,0	33,3	43,8	57,1	75,0	100

6.38. В 80 г 5 %-го раствора содержится $5 \cdot 80/100$ г растворенного вещества. Если добавить x г соли, то масса раствора составит $(80 + x)$ г, а растворенной соли — $5 \cdot 80/100 + x$ г. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} (80 + x) \text{ г раствора содержат } (5 \cdot 80/100 + x) \text{ г соли} \\ 100 \text{ » » » } & & & & b & & \text{» »} \end{array}$$

откуда $x = 80(b - 5)/(100 - b)$ г.

b , %	6	8	10	12	14
x , г	0,85	2,61	4,44	6,36	8,37

11%.

6.44. При $80^\circ C$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{в } (100 + 73,0) \text{ г раствора содержится } 73,0 \text{ г соли} \\ \text{» } 30 \text{ » » » } & & & & x_1 \text{ » »} \end{array}$$

Отсюда $x_1 = 30 \cdot 73,0/(100 + 73,0) = 12,7$ г соли и $30 - 12,7 = 17,4$ г воды. При $10^\circ C$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{в } 100 \text{ г раствора содержится } 7,8 \text{ г соли} \\ \text{» } 17,3 \text{ » » » } & & & & x_2 \text{ » »} \end{array}$$

Отсюда $x_2 = 7,8 \cdot 17,3/100 = 1,35$ г. Осадок $m = 12,7 - 1,35 = 11,35$ г.

$t^\circ C$	10	20	30	40	50	60	70
m , г	11,35	10,5	9,50	8,17	6,6	4,75	3,0

а) $25^\circ C$; б) $52^\circ C$.

6.45. $t^{\circ}\text{C}$	50	40	30		
m , г	19,9	21,9	24,1		
а) 25 г; б) 46 $^{\circ}\text{C}$.					
6.46. $t^{\circ}\text{C}$	50	40	30	20	10
m , г	9,93	10,2	10,6	10,9	11,2
48 $^{\circ}\text{C}$.					

6.47. Соль диссоциирует полностью, т. е. $\text{CdSO}_4 \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, при этом концентрация Cd^{2+} -ионов равна 0,2 моль/л. Если $c = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, то при добавлении NH_3 концентрация ионов снижается за счет реакции $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Концентрация ионов Cd^{2+} станет равной $(0,2 - 5 \cdot 10^{-6})$ моль/л. Если концентрация $\text{NH}_3 = x$ моль/л, то по закону действующих масс $5 \cdot 10^{-6} \cdot x^4 / (0,2 - 5 \cdot 10^{-6}) = 10^{-7}$, $x = 0,25$ моль/л. Отсюда узнаем, сколько надо аммиака для поддержания концентрации, равной $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При этом следует учитывать, что для превращения 0,2 моль ионов Cd^{2+} в ионы $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ надо $0,2 \cdot 4 = 0,8$ моль NH_3 .

$c(\text{Cd}^{2+})$, моль/л	0,1	0,02	0,002	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$c(\text{NH}_3)$, моль/л	0,82	0,84	0,86	1,01	1,05

6.48. Уравнения реакций: $\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$, $2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$, $2\text{H}^+ + 2\text{F}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}$. Суммарный процесс — $\text{BaF}_2 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{HF} + 2\text{Cl}^-$. Общая концентрация анионов слабой кислоты равна $c(\text{HF}) + c(\text{F}^-)$. Доля этой кислоты, находящейся в диссоциированном состоянии, равна $\alpha = \frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{HF}) + c(\text{F}^-)} = \frac{k_{\text{днф}}}{c(\text{H}^+) + k_{\text{днф}}} =$

$$= \frac{7,4 \cdot 10^{-4}}{0,01 + 7,4 \cdot 10^{-4}} = 0,069. \quad \text{ПР}_{\text{BaF}_2} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{F}^-)^2 = s \times$$

$$\times (2s\alpha)^2 = 4s^3\alpha^2. \quad s_1 = \sqrt[3]{\frac{1,73 \cdot 10^{-6}}{4 \cdot 0,069^2}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, \quad s_2 =$$

$$= \sqrt[3]{\frac{1,73 \cdot 10^{-6}}{4}} = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. Таким образом, } s_1 > s_2 \text{ в 6}$$

раз.

$c(\text{HCl})$, моль/л	1	0,5	0,1	0,01	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
s_1 , моль/л	0,92	0,58	0,20	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
s_1/s_2	122,3	77,0	26,5	5,95	3,92	1,41

6.49. Без учета ионной силы раствора $\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{SCN}^-)$. Отсюда растворимость $s_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgSCN}}} = 1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В присутствии KNO_3 при $c = 0,05$ моль/л ионная сила раствора равна $\mu = 1/2 \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2 = 1/2 (1,05 \cdot 10^{-6} \cdot 1^2 + 1,05 \cdot 10^{-6} \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \times 1^2) = 0,05$. Коэффициент активности в этом случае равен $f_{\text{Ag}^+} = 0,81$. Так как $c(\text{Ag}^+) = c(\text{SCN}^-)$, то $f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{SCN}^-}$. С учетом f_i

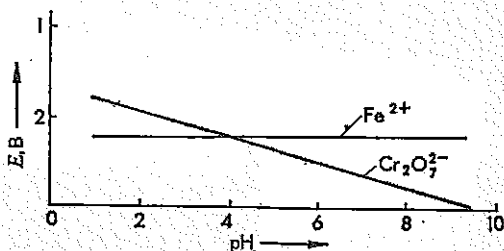
произведение растворимости запишется $IP_{AgSCN} = c(Ag^+) \cdot f_{Ag^+} \times c(SCN^-) \cdot f_{SCN^-} = 1,1 \cdot 10^{-12}$. Отсюда $s_1 = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 0,81^2} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. С учетом солевого эффекта растворимость $AgSCN$ увеличилась в $s_1/s_2 = 1,3 \cdot 10^{-6} / 1,05 \cdot 10^{-6} = 1,24$ раза.

$c(KNO_3)$, моль/л	0,05	1	1,5
s_1 , моль/л	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
s_1/s_2	1,24	1,80	1,91

6.54. pH 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
 $-E$, В 0,06 0,12 0,18 0,24 0,30 0,35 0,41 0,47 0,53 0,59 0,65
 а) $-0,37$ В; б) $-0,6$ В.

6.55. $-\lg c$	0	1	2	3	4	5
$-E$, В	1,66	1,68	1,70	1,71	1,74	1,76

6.56. pH 1 2 3 4 5 6 7
 E , В 1,19 1,06 0,92 0,78 0,64 0,50 0,37
 а) окисление Fe^{2+} дихромат-ионами возможно при $pH < 4$.



6.57. c , моль/л $1,2 \cdot 10^{-2}$ $1,2 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-5}$
 ΔE , В 0,029 0,059 0,070 0,089 0,1
 c , моль/л $1,2 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-6}$
 ΔE , В 0,118 0,129
 а) 0,055 В; б) 0,084 В; в) 0,115 В.

6.58. $\Delta E = E_{01} - E_{02} = 0,02$ В. Из выражения $\lg k_p = \frac{Z \cdot \Delta E \cdot F}{2,3RT}$, где Z — заряд иона, находим $k_p = 10^{\frac{Z \cdot F \cdot \Delta E}{2,3RT}}$.
 $t^\circ C$ 5 15 25 35 45 55 65 75 85
 k_p 5,33 5,03 4,76 4,53 4,32 4,13 3,96 3,80 3,67
 а) 4,42; б) 3,73; в) 5,49.

6.64. c , моль/л 0,01 $5 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$
 α , % 14,5 20,5 45,8 64,8 83,6
 а) $5 \cdot 10^{-14}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л б) $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

6.65. c , моль/л 1 0,1 0,01 $1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-4}$
 a , моль/л 0,156 $5,6 \cdot 10^{-2}$ $8,3 \cdot 10^{-3}$ $9,4 \cdot 10^{-4}$ $9,8 \cdot 10^{-5}$
 $3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

6.66. $t^{\circ}\text{C}$ 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25
 рН 7,10 7,08 7,07 7,05 7,03 7,02 7,00 6,98 6,96 6,95
 $t^{\circ}\text{C}$ 30 35 40 50 60 70 80 90 99
 рН 6,85 6,78 6,71 6,61 6,45 6,34 6,24 6,14 6,07

6.67. N 1 2 3 4 5 10
 рН_{НСI} 1,0 1,30 1,48 1,60 1,70 2,0
 рН_{СН₃СООН} 2,87 3,02 3,11 3,17 3,22 3,37

6.68. Для $V_1 = 5$ мл и $V_2 = 50$ мл общий объем при смешении растворов равен 55 мл. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1 \cdot 5 \cdot 1000}{1000 \cdot 55} = 9,1 \times 10^{-3}$ моль/л, $c(\text{соли}) = \frac{0,3 \cdot 50}{1000} = 0,275$ моль/л. При диссоциации



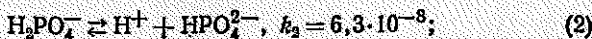
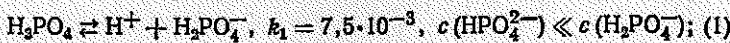
где $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ в соли равна 0,275 моль/л. Если $c(\text{H}^+) = x$ моль/л, то $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = (9,1 \cdot 10^{-3} - x)$ моль/л, а $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ в растворе равна $(x + 0,275)$ моль/л. Для кислоты

$$k_{\text{дCH}_3\text{COOH}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{x \cdot (x + 0,275)}{9,1 \cdot 10^{-3} - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

или $x^2 + (0,275 + 1,8 \cdot 10^{-5}) \cdot x - 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 9,1 \cdot 10^{-3} = 0$. Программу решения квадратного уравнения см. в § 1 гл. 3.

V , мл	5	10	20	30	40	50
$c(\text{H}^+) \cdot 10^7$, моль/л	6,17	13,7	41,1	92,5	246,5	614
$c(\text{OH}^-) \cdot 10^7$, моль/л	1,62	0,73	0,24	0,11	0,041	0,016
рН	6,20	5,86	5,40	5,03	4,61	4,21

6.69. Для ортофосфорной кислоты



$c(\text{PO}_4^{3-})$ в тех же пределах, что и $c(\text{HPO}_4^{2-})$. $k_3 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$.

Начальную концентрацию HPO_4^{2-} находим по (2). $k_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ (так как $c(\text{HPO}_4^{2-}) < c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ в $10^3 - 10^4$ раз). Тогда равновесная концентрация (т. е. остаток $c(\text{HPO}_4^{2-})$ в (3)) при $c(\text{PO}_4^{3-}) = x$ моль/л (по (3)) равна $(6,3 \cdot 10^{-8} - x)$ моль/л. Из (1) при $c_{\text{к}} = 0,02$ моль/л определяем $c(\text{H}^+) = y = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = (0,02 - y)$ моль/л.

$k_1 = 7,5 \cdot 10^{-3} = \frac{y^2}{0,02 - y}$. Тогда уравнение (1) примет вид $y^2 + 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot y - 7,5 \cdot 0,02 = 0$, откуда $c(\text{H}^+) = 9,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для уравнения (3) $c(\text{H}^+) = (9,1 \cdot 10^{-3} + x)$ моль/л при $c(\text{PO}_4^{3-}) = x$ моль/л. Уравнение (3) принимает вид $\frac{(9,1 \cdot 10^{-3} + x) \cdot x}{(6,3 \cdot 10^{-8})} =$

$= 3,6 \cdot 10^{-13}$. Так как $x \ll 6,3 \cdot 10^{-8}$, то уравнение упрощается: $\frac{9,1 \cdot 10^{-3} \cdot x}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 3,6 \cdot 10^{-13}$, откуда находим $x = c(\text{PO}_4^{3-}) = 2,5 \cdot 10^{-18}$

моль/л.

$c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot 10^{18}$, моль/л	2,5	1,4	0,95	0,75	0,6
$c_{\text{к}}$, моль/л	0,02	0,05	0,1	0,15	0,20

6.70. $c_{\text{к}}$, моль/л 0,5 0,2 0,1 0,05 0,01

$c(\text{H}^+)$, моль/л 0,120 0,070 0,045 0,028 $8,2 \cdot 10^{-3}$

pH 0,92 1,15 1,34 1,54 2,08

$c_{\text{к}}$, моль/л $5 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-3}$

$c(\text{H}^+)$, моль/л $4,5 \cdot 10^{-3}$ $1,9 \cdot 10^{-3}$

pH 2,34 2,72

$c_{\text{к}} = 0,1 \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

6.71. а) pH 9,37 8,72 8,52 7,87

N 1 2 5 100

б) $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в) $\alpha = 0,7\%$.

6.72. Соль диссоциирует полностью: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. В водном растворе $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ($k_{\text{гидр}} = k_{\text{дН}_2\text{O}} / (4,69 \times 10^{-11})$). Если концентрация соли в растворе $(c-x)$ моль/л, то концентрация HCO_3^- x моль/л и $c(\text{OH}^-) = x$ моль/л. $k_{\text{гидр}} =$

$$= \frac{x \cdot x}{(c-x)} \approx x^2 \cdot \frac{1}{c}, \quad \alpha = \frac{x}{c} \cdot 100 = 100 \sqrt{\frac{10^{-14} N}{4,69 \cdot 10^{-11} c}}$$

N 2 3 4 5 10 20

$c(\text{CO}_3^{2-})$, моль/л 0,05 0,033 0,025 0,02 0,01 $5 \cdot 10^{-2}$

α 0,065 0,08 0,092 0,101 0,145 0,20

<i>N</i>	30	40	100
$c(\text{CO}_3^{2-})$, моль/л	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
α	0,25	0,29	0,46

6.73. В водном растворе процесс может быть описан следующими реакциями:



По закону действия масс константа равновесия реакции (1)

$$k_p = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad (2)$$

Константа диссоциации кислоты

$$k_{\text{дк}} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (3)$$

Используя (2) и (3), получаем

$$k_{\text{гидр}} = k_{\text{дН}_2\text{O}} / k_{\text{дк}} \quad (4)$$

Если начальная концентрация $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ в растворе x моль/л, то $c(\text{OH}^-) = x$ моль/л. Тогда $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = x$ моль/л и равновесная концентрация $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = (0,01 - x)$ моль/л при $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = = 0,01$ моль/л. Подставляя эти значения в (4), получаем

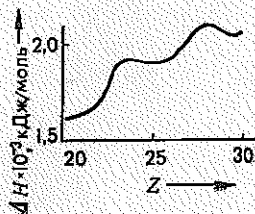
$$\frac{x^2}{0,01 - x} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \quad \text{или} \quad 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 10^{-14} \cdot x - 10^{-12} = 0.$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-), \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}. \quad \alpha = x / c(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot 100\%$$

α , %	~0,023	~0,01	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
c_p , моль/л	0,01	0,05	0,1	0,5
$c(\text{OH}^-)$, моль/л	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$

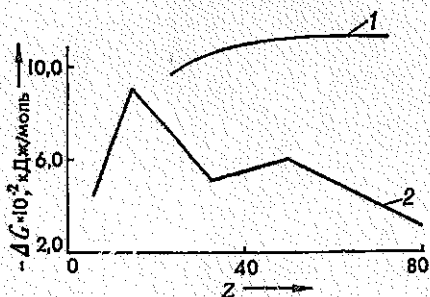
6.74. <i>N</i>	2	3	4	5	10	20	30	50	100
pH	11,5	11,4	11,3	11,1	11,0	10,9	10,8	10,7	10,6

6.79. Катион	Ca^{2+}	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}
Z	20	22	23	24	25
ΔH , кДж/моль	1613	1709	1896	1923	1877



Катион	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Z	26	27	28	29	30
ΔH , кДж/моль	1923	2078	2137	2067	2074

6.80. Оксид	CO ₂	SiO ₂	TiO ₂	GeO ₂	ZrO ₂	SnO ₂	HfO ₂	PbO ₂
Z	6	14	22	32	40	50	72	82
ΔG , кДж/моль	456,6	923	953,8	511,9	1115,6	596,4	1135,4	298,9



6.81. Соединение	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Z аниона	9	17	35	53
$-\Delta H_p$, кДж/моль	973,9	883,1	807,6	723,7

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Пределы интегрирования для t -распределения в зависимости от вероятности и степени свободы

f	P					
	0,75	0,875	0,96	0,975	0,98	0,995
1	2	3	4	5	6	7
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,93
3	0,765	1,42	2,45	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	0,718	1,27	1,93	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	0,697	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	0,695	1,21	1,79	2,18	2,68	3,05
13	0,694	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	0,692	1,20	1,76	2,15	2,62	2,98
15	0,691	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	0,690	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	0,689	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	0,688	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	0,688	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
21	0,686	1,18	1,72	2,08	2,52	2,83
22	0,686	1,18	1,72	2,07	2,51	2,82

1	2	3	4	5	6	7
23	0,685	1,18	1,71	2,07	2,50	2,81
24	0,685	1,18	1,71	2,06	2,49	2,80
25	0,684	1,18	1,71	2,06	3,49	2,79
26	0,684	1,18	1,71	2,06	2,48	2,78
27	0,684	1,18	1,71	2,05	2,47	2,77
28	0,683	1,17	1,70	2,05	2,47	2,76
29	0,683	1,17	1,70	2,05	2,46	2,76
30	0,683	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	0,681	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	0,679	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	0,677	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62

Таблица 2. Граничные значения $r(P, f)$ для проверки статистической значимости коэффициентов корреляции

f	P		f	P	
	0,95	0,99		0,95	0,99
1	1,00	1,00	16	0,47	0,59
2	0,95	0,99	17	0,46	0,58
3	0,88	0,96	18	0,44	0,56
4	0,81	0,92	19	0,43	0,55
5	0,75	0,87	20	0,42	0,54
6	0,71	0,83	25	0,38	0,49
7	0,67	0,80	30	0,35	0,45
8	0,63	0,77	35	0,33	0,42
9	0,60	0,74	40	0,30	0,39
10	0,58	0,71	45	0,29	0,37
11	0,55	0,68	50	0,27	0,35
12	0,53	0,66	60	0,25	0,33
13	0,51	0,64	70	0,23	0,30
14	0,50	0,62	80	0,22	0,28
15	0,48	0,61	100	0,20	0,25

Таблица 3. F-распределение [$F(P = 0,95, f_1, f_2)$]

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,39	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54

Таблица 4. Пределы интегрирования для χ^2 -распределения в зависимости от вероятности и степени свободы

f	P			
	0,50	0,90	0,95	0,99
1	2	3	4	5
1	0,455	2,71	3,84	6,64
2	1,39	4,61	5,99	9,21
3	2,37	6,25	7,81	11,3
4	3,36	7,78	9,49	13,3
5	4,35	9,24	11,1	15,1
6	5,35	10,6	12,6	16,8
7	6,35	12,0	14,1	18,5
8	7,34	13,4	15,5	20,1
9	8,34	14,7	16,9	21,7

1	2	3	4	5
10	9,34	16,0	18,3	23,2
11	10,3	17,3	19,7	24,7
12	11,3	18,5	21,0	26,2
13	12,3	19,8	22,4	27,7
14	13,3	21,1	23,7	29,1
15	14,3	22,3	25,0	30,6
16	15,3	23,5	26,3	32,0
17	16,3	24,8	27,6	33,4
18	17,3	26,0	28,9	34,8
19	18,3	27,2	30,1	36,2
20	19,3	28,4	31,4	37,6

Таблица 5. Нормированное нормальное распределение $\varphi(x)$

при $x \geq 0$. $\Phi(x) = \int_0^x \varphi(x) dx$

x	$\varphi(x)$	$\Phi(x)$	x	$\varphi(x)$	$\Phi(x)$
1	2	3	4	5	6
0,00	0,3989	0,000000	1,50	0,1295	0,433193
0,05	0,3984	0,019939	1,55	0,1200	0,439429
0,10	0,3970	0,039828	1,60	0,1109	0,445201
0,15	0,3945	0,059618	1,65	0,1023	0,450538
0,20	0,3910	0,079260	1,70	0,0940	0,455434
0,25	0,3867	0,098706	1,75	0,0863	0,459941
0,30	0,3814	0,117911	1,80	0,0790	0,464070
0,35	0,3752	0,136831	1,85	0,0721	0,467843
0,40	0,3683	0,155422	1,90	0,0656	0,471283
0,45	0,3605	0,173645	1,95	0,0596	0,474412
0,50	0,3521	0,191463	2,00	0,0540	0,477250
0,55	0,3429	0,208840	2,05	0,0488	0,479818
0,60	0,3332	0,225747	2,10	0,0440	0,482136
0,65	0,3230	0,242154	2,15	0,0396	0,484222

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6
0,70	0,3123	0,258035	2,20	0,0355	0,486097
0,75	0,3011	0,273373	2,25	0,0317	0,487776
0,80	0,2897	0,288145	2,30	0,0287	0,489276
0,85	0,2780	0,302338	2,35	0,0252	0,490613
0,90	0,2661	0,315940	2,40	0,0224	0,491802
0,95	0,2541	0,328944	2,45	0,0198	0,492857
1,00	0,2420	0,341345	2,50	0,0175	0,493790
1,05	0,2299	0,353141	2,55	0,0154	0,494614
1,10	0,2179	0,364334	2,60	0,0136	0,495339
1,15	0,2059	0,374928	2,65	0,0119	0,495975
1,20	0,1942	0,384930	2,70	0,0104	0,496533
1,25	0,1826	0,394350	2,75	0,0091	0,497020
1,30	0,1714	0,403200	2,80	0,0079	0,497445
1,35	0,1604	0,411492	2,85	0,0069	0,497814
1,40	0,1497	0,419243	2,90	0,0060	0,498134
1,45	0,1394	0,426471	2,95	0,0051	0,498411

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков А. Н., Епанечников В. А. Прикладные программы для микро-ЭВМ «Электроника БЗ-34», «Электроника МК-56», «Электроника МК-54».— М., 1984.—175 с.
2. Блох А. Ш., Павловский А. И., Пенкрат В. В. Программирование на микрокалькуляторах.— Минск, 1981.—192 с.
3. Цветков А. Н. Прикладные программы для микро-ЭВМ «Электроника БЗ-21».— М., 1982.—128 с.
4. Энциклопедия кибернетики.— Киев, 1975.— Т. 1.—606 с.
5. Дьяконов В. П. Справочник по расчетам на микрокалькуляторах.— М., 1985.—224 с.
6. Форсайт Д. М., Малькольм М., Моулер М. Машинные методы математических вычислений.— М., 1980.—279 с.
7. Комарь Н. П. Сборник задач, упражнений и вопросов по курсу качественного анализа.— Харьков, 1954.—224 с.
8. Крылов В. И., Бобков В. В., Монастырный П. И. Вычислительные методы высшей математики.— Минск, 1975.— Т. 1.—584 с.; Т. 2.—671 с.
9. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике.— М., 1971.—824 с.
10. Джонсон К. Численные методы в химии.— М., 1983.—503 с.
11. Казанская А. С., Скобло В. А. Расчеты химических равновесий: Сб. прим. и задач.— М., 1974.—288 с.
12. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии.— М., 1969.—248 с.
13. Витинг А. М., Резницкий Л. А. Задачи и упражнения по общей химии.— М., 1975.—164 с.
14. Программированный задачник по аналитической химии для студентов II курса химического факультета.— Киев; Кишинев, 1972.—244 с.
15. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии.— Минск, 1982.—352 с.
16. Мусакин А. П., Храповский А. И., Шайкинд С. П., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу.— Л., 1972.—376 с.
17. Польские химические олимпиады: Сб. задач.— М., 1980.—532 с.
18. Адамович Т. П., Васильева Г. И., Мечковский С. А., Станишевский Л. С. Сборник олимпиадных задач по химии.— Минск, 1980.—111 с.
19. Айлетт Б., Смит Б. Задачи и упражнения по неорганической химии.— М., 1967.—224 с.

20. *Поснова М. Ф., Поснов Н. Н.* Микрокалькуляторы с программным управлением в учебной лаборатории.— Минск, 1985.—207 с.
21. *Трохименко Я. К., Любич Ф. Ф.* Инженерные расчеты на программируемых микрокалькуляторах.— Киев, 1985.—328 с.
22. *Трохименко Я. К., Любич Ф. Ф.* Микрокалькулятор, Ваш ход! — М., 1985.—224 с.
23. *Трохименко Я. К.* Игры с микро-ЭВМ.— Киев, 1986.—117 с.
24. *Трохименко Я. К.* Программирование микрокалькуляторов «Электроника МК-52» и «Электроника МК-61».— Киев, 1987.—208 с.
25. *Бекренев А. А., Шевченко Г. Я., Фролов Ф. В.* Составление программы и работа с программируемыми микрокалькуляторами БЗ-21 и БЗ-34.— Кишинев, 1986.—93 с.
26. *Нестеренко Ф. П.* Использование микрокалькуляторов на уроках физики.— Киев, 1987.—176 с.
27. *Кропотов В. А.* Расчеты в аналитической химии на программируемых микрокалькуляторах.— Симферополь, 1985.—76 с.
28. Методические рекомендации по использованию программируемых микрокалькуляторов в качестве средств контроля и самообучения.— Киев, 1986.—9 с.
29. Программируемые микрокалькуляторы в обучении студентов и школьников.— М., 1987.—51 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Общие сведения о программируемых микрокалькуляторах	5
§ 1. Виды программируемых микрокалькуляторов	5
§ 2. Устройство и принцип действия микрокалькуляторов	7
§ 3. Режимы работы, набор и отображение чисел на индикаторе	10
Глава 2. Программирование и язык ПрМК	12
§ 1. Алгоритм и блок-схема алгоритма	12
§ 2. Занесение программы в память и выполнение программы	16
§ 3. Запись чисел в программе	17
§ 4. Адресуемые регистры памяти и их использование при программировании	17
§ 5. Арифметические операции, стандартные функции и арифметические выражения	20
§ 6. Линейные и нелинейные программы	24
§ 7. Команда безусловного и условного переходов	25
§ 8. Организация циклического вычисления	28
§ 9. Косвенные безусловная и условная передачи управления	29
§ 10. Обращения к подпрограмме	31
§ 11. Запись и вызов чисел при последовательном обращении к регистрам памяти	35
§ 12. Редактирование и отладка программы	37
Глава 3. Основы численных методов	38
§ 1. Решение алгебраических уравнений	38
§ 2. Системы линейных уравнений	43
§ 3. Решение дифференциальных уравнений	52
§ 4. Численное интегрирование	62
Глава 4. Статистическая обработка экспериментальных данных	69
§ 1. Среднеарифметическое, дисперсия, среднеквадратичная ошибка, доверительный интервал для среднего	69

§ 2. Линейный регрессионный анализ. Сглаживание функции $y = a + bx$	72
§ 3. Коэффициент корреляции	75
§ 4. Сравнение двух коэффициентов корреляции	77
§ 5. Линейная регрессия при трех переменных	79
§ 6. Сравнение двух выборочных групп данных	82
§ 7. Сравнение теоретического значения с выборочным средним	85
§ 8. Среднеквадратичная ошибка нескольких выборочных групп данных	86
 Глава 5. Методические особенности решения задач	 88
§ 1. Типы задач для решения задач на ПрМК	88
§ 2. Особенности организации занятий по решению задач на ПрМК	89
 Глава 6. Задачи по общей и неорганической химии	 93
§ 1. Атомно-молекулярное учение	93
§ 2. Строение атома и молекулы	95
§ 3. Скорость химических реакций и равновесие	99
§ 4. Концентрация растворов	106
§ 5. Растворимость и произведение растворимости	111
§ 6. Окислительно-восстановительные процессы	118
§ 7. Теория электролитической диссоциации. Гидролиз	123
§ 8. Термодинамика	131
Ответы	138
Приложение	149
Литература	154

Учебное издание

Майборода Владимир Дмитриевич
Максимова Светлана Григорьевна
Орлик Юрий Григорьевич

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ
ПО ХИМИИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПРОГРАММИРУЕМЫХ
МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРОВ**

Заведующая редакцией Л. Г. Лепило
Редактор С. Б. Гуляева
Младший редактор А. Н. Косарева
Художник Н. С. Волков
Художественный редактор Р. В. Кондрад
Технический редактор Г. М. Романчук
Корректор М. В. Милюхина

ИБ № 1129

Сдано в набор 20.03.87. Подписано в печать 25.03.88. АТ 08572. Формат 84×108^{1/2}. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 8,4. Усл. кр.-отг. 8,7. Уч.-изд. л. 8,29. Заказ 171. Тираж 18 290 экз. Цена 45 к.

Издательство «Университетское» Госкомиздата БССР, 220048, Минск, проспект Машерова, 11.

Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК КП Белоруссии, 220041, Минск, Ленинский проспект, 79.

Майборода В. Д. и др.

М 14 Решение задач по химии с использованием программируемых микрокалькуляторов / В. Д. Майборода, С. Г. Максимова, Ю. Г. Орлик. — Мн.: Университетское, 1988. — 157 с.: ил.

ISBN 5-7855-0049-3.

Учебно-вспомогательное пособие для студентов химических специальностей вузов. Дается описание программируемых микрокалькуляторов, излагаются принципы их работы и основные элементы языка программирования. Приводятся задачи по различным разделам неорганической химии и некоторым разделам аналитической и физической химии с решениями, программами и ответами.

Может быть использовано преподавателями химических специальностей вузов, учителями средних школ, а также учащимися старших классов.

М $\frac{1801000000-036}{317(03)-88}$ 29-88

ББК 24я73

В 1988 году

ИЗДАТЕЛЬСТВО «УНИВЕРСИТЕТСКОЕ»

планирует выпустить книгу

Волков А. И., Жарский И. М., Комшилова О. Н.
ПРОГРАММИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕКУЩИХ ЗНАНИЙ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ: Метод. пособие.— 2-е изд., перераб. и доп.— 6 л.— Рус. яз.— 30 к. [ориентировочно]

Содержатся вопросы, задачи и ответы по основным разделам курса общей химии. К каждой теме прилагаются карты контролирующей программ, которые могут быть применены для машинного и безмашинного контроля знаний студентов.

Для преподавателей и студентов химических и нехимических специальностей вузов. Может быть полезно учителям общеобразовательных школ, а также слушателям подготовительных отделений вузов.

Первое издание вышло в 1983 г.